

李维平,王金铭,马梦川,等.多孔状 Ni-NiO/CdS 催化剂的制备及其光催化性能研究[J].江西师范大学学报(自然科学版), 2023, 47(5): 451-459

LI Weiping, WANG Jiangming, MA Mengchuan, et al. The preparation and photocatalytic performance of porous Ni-NiO/CdS Catalysts [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science) 2023, 47(5): 451-459

文章编号: 1000-5862(2023) 05-0451-09

多孔状 Ni-NiO/CdS 催化剂的制备 及其光催化性能研究

李维平,王金铭,马梦川,陶 勇,吕志果*

(青岛科技大学化工学院,山东 青岛 266042)

摘要: 该文以 Ni 泡沫为 Ni 源,经不完全氧化得到 Ni-NiO,然后通过一锅法水浴合成了一种多孔结构的 Ni-NiO/CdS 光催化剂.利用 SEM、XRD、XPS 和 BET 等表征手段对光催化剂的微观形貌和结构以及表面成分和组成进行了全方位表征,并以光诱导裂解水制氢气的实验对催化剂的光催化活性进行评价.研究了 Ni-NiO 与 CdS 的比例和不同硫源对 Ni-NiO/CdS 光催化剂催化性能的影响.实验结果表明: Ni-NiO/CdS 的光催化析氢速率高达 $19\ 947.9\ \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,是纯 CdS 的近 8 倍,量子效率高达 32.6%.这是由于 CdS 和 NiO 形成 $p-n$ 异质结和 $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$ 电子对的存在,明显提高载流子分离效率,从而提高了其光催化活性.

关键词: Ni-NiO/CdS 光催化剂; Ni 泡沫; 光催化; $p-n$ 结

中图分类号: O 614 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2023.05.02

0 引言

能源短缺和环境污染引起了人们对可再生能源和清洁能源的重视^[1-3].利用半导体进行光催化裂解水是目前最有希望获得清洁氢能的方法之一^[4-5].然而,寻找合适的半导体催化剂是光催化析氢的关键.近年来, CdS 因其合适的带隙宽度(2.4 eV)和较强的析氢还原能力而被认为是一种潜在的光催化剂.在可见光催化水还原反应中得到了广泛的研究^[6-7].然而,由于原始 CdS 电荷重组率高和光腐蚀现象严重,所以原始 CdS 表现出较差的光催化活性^[7].为了改善原始 CdS 的固有缺陷,通过与其他半导体(如 TiO_2 ^[8]、 CuP ^[9]、 MoS_2 ^[10]等)形成异质结的策略是最为有效的方法之一^[11].

NiO 是一种含宽带隙的 p 型半导体,在其内部会产生氧空位缺陷,从而延长其在可见光区的吸收边缘,捕获光生电子,提高载流子分离效率^[12].NiO

可与 n 型半导体 CdS 形成 $p-n$ 结,以降低电子空穴对的复合率,从而提高光催化性能.此外,金属和氧化物(Ni-NiO)之间的电子协同作用的存在以及 Ni^0 更易对 H^+ 形成吸附和 NiO 对 OH^- 具有较高的亲和力,进一步促进了光生载流子的转移,也是增强 HER 性能的重要原因^[13].当 Ni-NiO 和 CdS 形成异质结时将在界面处形成空间电荷区,在内置电势的作用下,光生的电子-空穴对在表面或界面上有效分离. Ni-NiO/CdS 的多孔结构可以有效地增加接触面积,提供更多的反应活性位点促进电荷转移.

本文通过水浴法合成了一种多孔状的 Ni-NiO/CdS 光催化剂,该催化剂具有高效的可见光析氢性能(约 $19\ 947.9\ \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).整个合成过程如图 1 所示.首先,通过简单的煅烧策略从 Ni 泡沫得到未完全氧化的 Ni-NiO;然后,通过水浴法合成片状的 CdS,随后引入 Ni-NiO 颗粒,随机分布在片状 CdS 所构成的孔道结构中,得到多孔状的 Ni-NiO/CdS 光催化剂.具有孔道结构的 Ni-NiO/CdS 具有更

收稿日期: 2023-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(21978141)资助项目.

通信作者: 吕志果(1967—),男,山东青岛人,教授,博士,主要从事光催化和有机催化研究. E-mail: lvzhiguo@qust.edu.cn

多的活性位点,并且具有较高的传质效率.值得注意的是,Ni-NiO 含有大量的 Ni/Ni^{2+} 电子对,电子对的存在可以促进光生载流子的迁移,抑制电子空穴对的重组,从而显著提高其光催化性能.由于Ni-NiO与CdS之间具有良好的协同效应,在可见光条件下,Ni-NiO/CdS 异质结表现出较高的光催化析氢速率.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫代乙酰胺,上海麦克林生化科技有限公司;氯化镉,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;Ni 泡沫,盛世景新材料;无水乙醇,天津富宇精细化工有限公司;盐酸,烟台远东精细化工有限公司.

分析天平(FA1204型),上海津平科学仪器有限公司;台式高速离心机,H/T16MM型,湖南赫西仪器装备有限公司;集热式磁力搅拌器,DF-401S型,上海程捷仪器设备有限公司;光催化活性评价系统,GC7920-TF2Z,北京中教金源科技有限公司;气相色谱仪,GC7920-TF2Z,北京中教金源科技有限公司;电化学工作站,CHI 660E,上海辰华仪器有限公司;扫描电子显微镜,JSM-6700F型,日本电子厂;透射电子显微镜,JEM-2100PLUS型,日本电子厂;

X-射线衍射仪,ULTIMALV型,日本电子厂;XPS 光电子能谱仪,ESCALAB XI+型,美国赛默飞世尔科技公司;紫外-可见-近红外分光光度计,cary5000型,安捷伦仪器公司;傅里叶变换红外光谱仪,Nicolet IS10型,美国赛默飞世尔科技公司;荧光分光光度计,F-4500型,日本日立高新技术公司.

1.2 Ni-NiO 的制备

首先对Ni泡沫进行前处理:将Ni泡沫裁剪成1 cm×1 cm大小若干块,先后分别用稀盐酸、蒸馏水、无水乙醇洗涤.干燥后用马弗炉在700℃下煅烧4 h,升温程序为5℃·min⁻¹,得到黑色粉末.

1.3 Ni-NiO/CdS 的制备

取0.15 g CdCl₂和0.3 g 硫代乙酰胺置于烧瓶中,并加入10 mL 蒸馏水和40 mL 乙二醇,水浴80℃加热6 h.然后向烧瓶中加入0.500 0 g 黑色粉末Ni-NiO颗粒继续水浴80℃加热6 h.最后离心、洗涤、干燥得到黄绿色粉末,命名为Ni-NiO/CdS-3.改变Ni-NiO的添加量分别为0.012 5、0.025 0、0.100 0和0.200 0 g,产物分别命名为Ni-NiO/CdS-1、Ni-NiO/CdS-2、Ni-NiO/CdS-4、Ni-NiO/CdS-5.

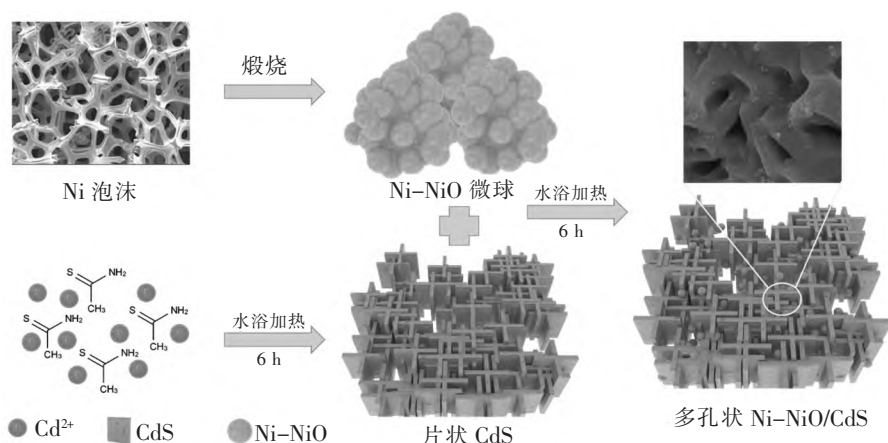


图1 多孔状Ni-NiO/CdS光催化剂的制备过程

2 结果与讨论

2.1 SEM、TEM 分析

使用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)研究了Ni-NiO/CdS催化剂的微观形貌和特征,从图2(a)可以清晰地看到:Ni-NiO/CdS呈现明显的孔道结构,表现出多孔形貌.Ni-NiO/CdS的孔道大

小介于50~200 nm之间,这可以暴露大量活性位点并提高传质效率.从图2(a)的插图可知:Ni-NiO/CdS的孔道结构是由水浴合成的片状CdS搭建而成的,Ni-NiO颗粒在多孔状的CdS的表面上或通道内自组装.同样地,也可以从图2(b)中看出浅色的片状CdS交叉构成的孔道结构,黑色点状Ni-NiO颗粒则分布在片状CdS表面上和孔隙内.此外,如高倍透射电镜图(见图2(c))所示,其晶格条纹间距为

0.358 nm 与 CdS (JCPDS no.41-1049) 的 (1 0 0) 晶面相匹配^[14].而晶格条纹间距为 0.241 nm 对应于 NiO (JCPDS no.47-1049) 的 (1 1 1) 晶面^[15].令人惊喜的是,图 2(c) 也出现了 Ni (JCPDS no.04-0850) 的 (200) 晶面所对应的 0.176 nm 晶格条纹间距^[16].这证明催化剂同时存在 Ni^{2+} 和 Ni, Ni^{2+}/Ni 电子对有利于电子的迁移.此外,在图 2(c) 中也出现了明显的 Ni/CdS 和 NiO/CdS 的界面,这表明 Ni-NiO 和 CdS 紧密结合,形成 $p-n$ 结.这可能是 Ni-NiO 和 CdS 之间具有良好的协同作用的根本原因.如图 2(d) 所示, Ni-NiO/CdS 的元素映射分析揭示了 Ni、Cd、O 和 S 的存在,这直接证明了 Ni-NiO 颗粒在多孔状的 CdS 的表面上或通道内分布.

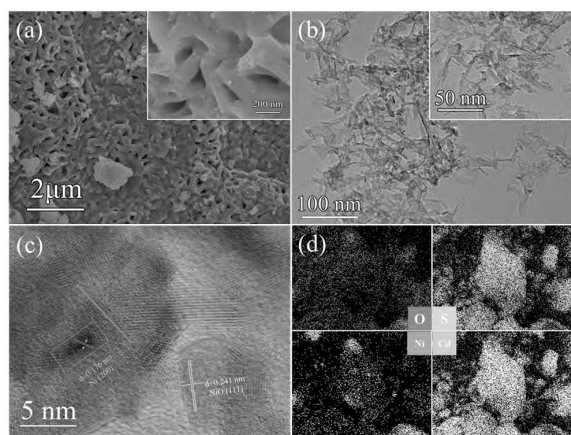
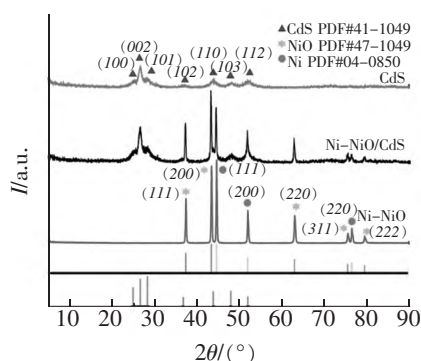


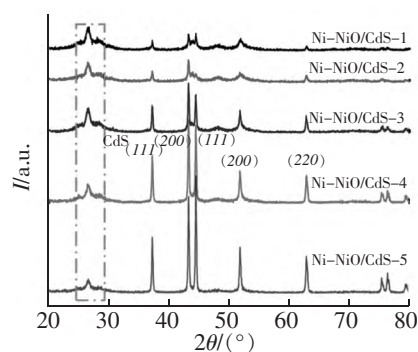
图 2 Ni-NiO/CdS 的 SEM (a)、TEM (b)、HRTEM (c) 和 EDS mapping (d) 图



(a) Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS

2.2 XRD 分析

采用粉末 X-射线衍射 (XRD) 分析方法对多孔状的 Ni-NiO/CdS、Ni-NiO 和 CdS 进行晶体结构表征.如图 3(a) 所示, CdS 在 24.94° 、 26.81° 、 28.41° 、 36.95° 、 43.42° 、 48.22° 和 52.23° 处共有 7 个明显的衍射峰, 分别与标准六方结构 CdS (JCPDS no. 41-1049) 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和 (112) 晶面相匹配^[17].令人惊喜的是, 煅烧后得到的 Ni-NiO 同时含有 Ni 的特征峰和 NiO 的特征峰. Ni 的特征峰出现在 44.51° 、 51.85° 和 76.37° 处, 对应于 Ni (JCPDS no. 04-0850) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面^[18]; NiO 的特征峰出现在 37.25° 、 43.28° 、 62.88° 、 75.41° 和 79.41° 处, 对应于 NiO (JCPDS no. 47-1049) 的 (111)、(200)、(220)、(331) 和 (222) 晶面^[18].出现 Ni 的特征峰的原因是泡沫镍未被完全氧化所得到的 Ni 单质.并且 Ni-NiO 的强而窄的衍射峰表明所得产物的结晶度都很高.此外, 还可以清楚地观察到 Ni-NiO/CdS 的 XRD 谱同时含有 Ni-NiO 和 CdS 的衍射峰, 并且 2 者的特征峰强度相对均衡.这说明 Ni-NiO 和 CdS 的复合并没有破坏 2 者的晶体结构.从图 3(b) 可以清楚地观察到, 随着 Ni-NiO 的添加量逐渐增加, CdS 的衍射峰越来越弱, Ni-NiO 的特征峰越来越强, 这说明 Ni-NiO 成功地修饰在 CdS 表面上.



(b) 系列 Ni-NiO/CdS 样品的 XRD 谱图

图 3 XRD 谱图

2.3 FT-IR 分析

通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 进一步研究了 Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS 的化学结构.从图 4(a) 中可以观察到, 在 3442 cm^{-1} 和 1638 cm^{-1} 处的 2 个强的宽峰与羟基的伸缩振动和弯曲震动有关, 而在 2923 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处的 2 个信号峰与吸附的二氧化碳有关^[19].这可能是在样品和合成与储存的过程中吸附了水与二氧化碳.值得注意的是, 在

1137 cm^{-1} 和 1036 cm^{-1} 处的信号峰则可能是由一些 S-(X) 振动引起的^[20].进一步通过图 4(b) 中的不同 Ni-NiO 添加量的系列 Ni-NiO/CdS 样品清楚地发现, 从环境中吸附水与二氧化碳的特征峰强度几乎不变, 而 S-(X) 的特征峰强度随着 Ni-NiO 添加量的增大逐渐减弱, 这是因为足量的 Ni-NiO 遮盖了 S-(X) 的表达.

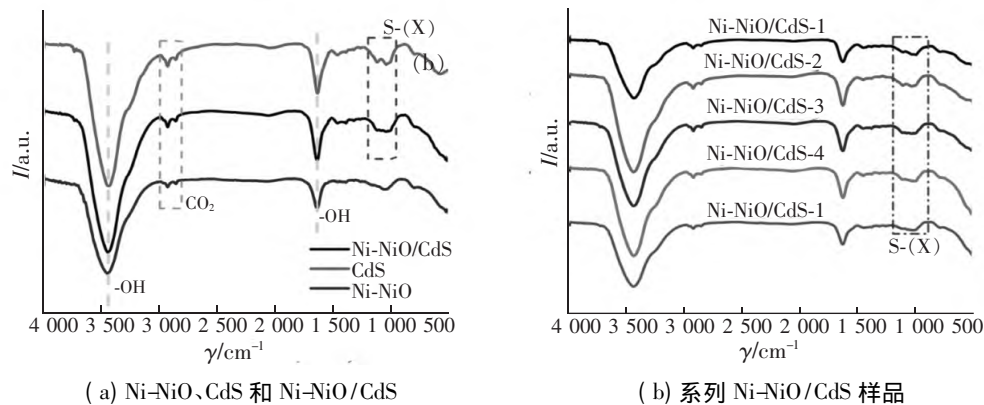


图4 FT-IR谱图

2.4 XPS 和 PL 光谱分析

采用 X-射线光电子能谱(XPS)对 Ni-NiO/CdS 催化剂的表面化学价态和元素组成进行了进一步研究.如图 5(a)所示,XPS 总谱证实了多孔状的 Ni-NiO/CdS 催化剂存在 Cd、Ni、S 和 O 元素.Cd 3d 的高分辨率光谱(见图 5(b))在 403.21 eV 和 409.98 eV 处的 2 个峰分别对应 Cd^{2+} 的 $\text{Cd } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Cd } 3d_{3/2}$,证明了在催化剂中的 Cd 主要以 Cd^{2+} 的形式存在^[21].图 5(c)显示 S 2p 结合能值位于 159.64 eV ($\text{S } 2p_{3/2}$) 和 160.83 eV ($\text{S } 2p_{1/2}$),这表明 S 原子存在桥接的 S^{2-} ^[22].Ni 2p 高分辨率 XPS 谱如图 5(d)所示,Ni 2p 光谱在结合能为 853.88 eV 和 871.42 eV

处对应于 Ni^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$.而在结合能为 851.91 eV 和 871.42 eV 处分别对应于 Ni^0 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$.相对应的卫星峰则出现在结合能为 859.48 eV 和 877.33 eV 处^[23-24].这直接证明了 Ni 以 Ni^{2+} 和 Ni^0 的形式存在,在 Ni-NiO/CdS 催化剂中含有 Ni^{2+} /Ni 电子对.O 1s 的光谱可以被分解成 2 个结合能在 527.38 eV 和 529.77 eV 处的峰(见图 5(e)).峰值 527.38 eV 可归因于催化剂表面所吸收的氧气或被吸附的水,这与 Ni-NiO/CdS 的红外谱图能很好地对应.而在 529.77 eV 处的峰值可以被标记为金属-氧键($\text{Ni}-\text{O}$).XRD、SEM、FT-IR、XPS 等多种表征手段共同证明了 Ni-NiO 和 CdS 的成功结合.

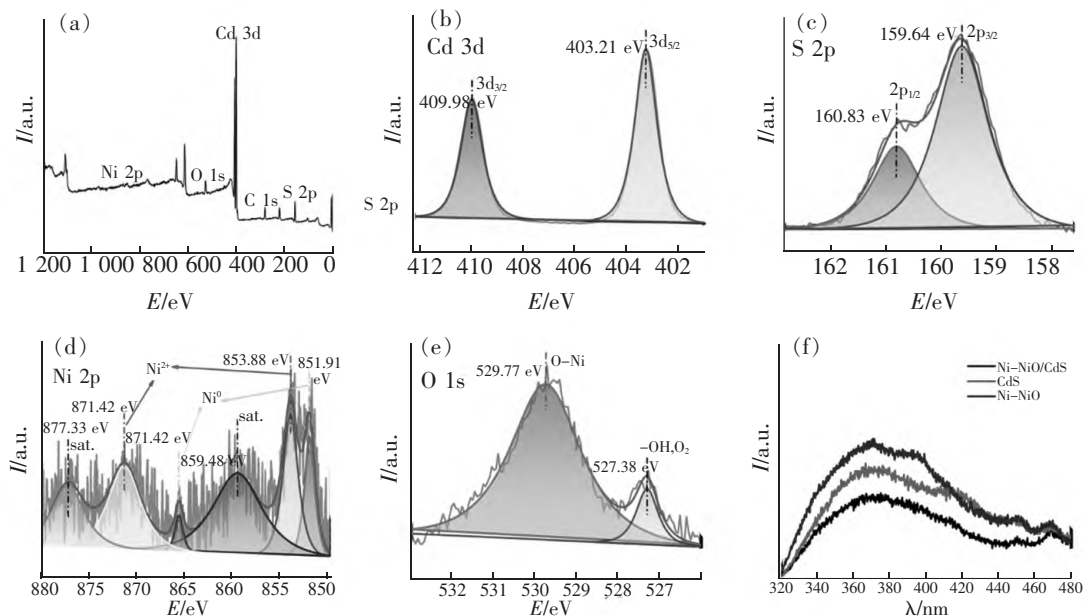


图5 Ni-NiO/CdS 样品的总谱(a)、Cd 3d(b)、S 2p(c)、Ni 2p(d)和 O 1s(e) XPS 谱图;Ni-NiO/CdS(f)的 PL 光谱

利用稳态光致发光光谱(PL)研究了样品的光生载流子分离能力.较低的 PL 曲线表明电子-空穴分离率高.如图 5(f)所示,Ni-NiO/CdS 的 PL 曲线明显低于 Ni-NiO 和 CdS,这表明 Ni-NiO/CdS 光生电

子-空穴对复合率最低,明显低于纯的 Ni-NiO 和 CdS.这可能是由于 p 型半导体 Ni-NiO 和 n 型半导体 CdS 复合在界面处形成的 $p-n$ 结,减少了电子-空穴对的复合.

2.5 UV-Vis DRS 光谱分析

通过紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis DRS) 研究了 Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS 光催化剂的可见光吸收能力和带隙宽度,如图 6(a) 所示, CdS 在 548 nm 波段处出现明显的吸收边缘,这表明 CdS 在可见光谱范围内有明显吸收.并且 Ni-NiO 与 CdS 复合后,多孔结构的 Ni-NiO/CdS 光催化剂吸收边缘从 548 nm 红移到 574 nm,这表明 Ni-NiO 可以明显增强 CdS 的光响应能力^[20].此外,在整个可见光波长范围内,

Ni-NiO 的引入显著提升了 CdS 的光吸收能力.根据 Kubelka-Munk 函数的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 之间的关系,可计算出 Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS 相应的带隙宽度^[11].如图 6(b) 所示,当 CdS 与 Ni-NiO 复合后, CdS 的带隙从 2.21 eV 紧缩到 2.00 eV,而窄的带隙更有利于可见光的吸收,致使 Ni-NiO/CdS 的光催化活性得到明显提高,这可归因于 Ni-NiO 纳米颗粒与 CdS 之间存在强协同作用.

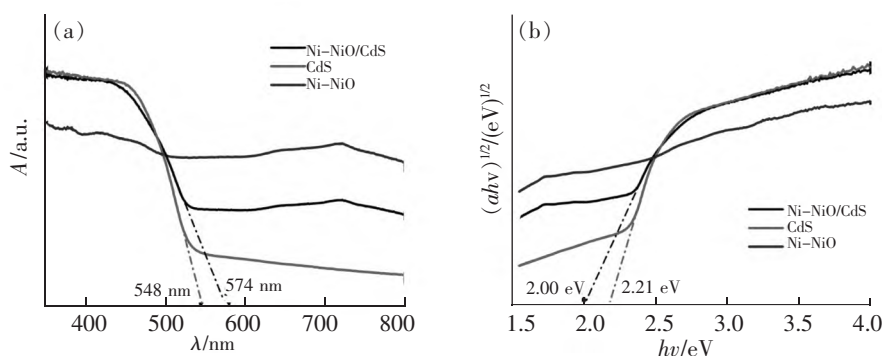


图 6 Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS 样品的 UV-Vis DRS (a) 光谱和带隙宽度 (b)

2.6 BET 分析

采用氮吸附-脱附技术对多孔状 Ni-NiO/CdS 和纯 CdS 光催化剂的孔隙结构进行了分析.从图 7 清晰地看到在相对压力为 0.5~1.0 范围内表现出 IV 型滞后环的氮吸附-解吸等温线,这证明 Ni-NiO/CdS 具有典型的介孔结构^[25].这是由于片状 CdS 相互交叉而产生孔隙,这与电镜实验结果一致.从图 7(a) 的插图可以看出 Ni-NiO/CdS 的 BET 表面积和 BJH 孔体积分别为 $125.70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.360 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 远

远大于 CdS 的 BET 表面积和 BJH 孔体积 ($61.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).这可以归因于 Ni-NiO 的引入扩展了 CdS 的空间结构,使 Ni-NiO/CdS 的比表面积大大增加.此外,图 7(b) 为 Ni-NiO/CdS 和纯 CdS 光催化剂的孔径分布图, Ni-NiO/CdS 和纯 CdS 的孔径集中分布在 2~20 nm 之间,这表明 Ni-NiO 颗粒只是分布在孔道内外,并未破坏孔道结构.综上所述,介孔结构的存在有利于暴露更多的催化位点,加快光生载流子的传递速率.

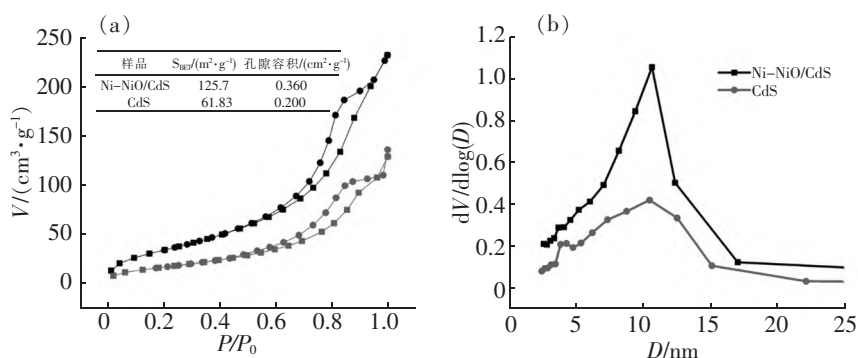


图 7 Ni-NiO/CdS 和纯 CdS 的氮气吸附脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

2.7 析氢性能分析

为了探究 Ni-NiO、CdS 和杂化形成的 Ni-NiO/CdS 光催化剂的催化活性,以三乙醇胺为牺牲剂,在不同波长范围内的可见光 (400 nm、420 nm 和全光谱) 照射下对催化剂的产氢性能进行了评估.如图

8(a) 所示,单纯 Ni-NiO 助催化剂未检测到 H_2 ,这表明单纯用 Ni-NiO 助催化剂的光催化 H_2 析出速率不高.而纯 CdS 只生成了微量的 H_2 ,这是因为光生载流子的重组率高,表面反应速率低.但在与 Ni-NiO 形成异质结后,光催化 H_2 的析出速率提高至

$19\,947.9\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 是纯 CdS 的近 8 倍. 这表明 Ni-NiO 和 CdS 形成 $n-p$ 异质结促进了光生载流子的传递, 从而提高了 Ni-NiO/CdS 光催化剂的析氢效率. 此外, Ni/Ni^{2+} 电子对的存在消耗了部分光生电子, 也抑制了光生电子空穴对的复合. 此外, 在相同的测试条件下, 得到了各种催化剂在 $\lambda \geq 400\ \text{nm}$ 和全光谱下的光催化析氢速率. 同样地, Ni-NiO/CdS 表现出最高的制氢性能, 分别为 $36\,931.1$ 和 $49\,003.3\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. 特别地, Ni-NiO/CdS 的量子效率高达 32.6% , 这都证明了 Ni-NiO 和 CdS 的协

同作用提升了 Ni-NiO/CdS 的催化活性.

为了评价 Ni-NiO/CdS 光催化剂的稳定性, 对光催化裂解水的过程进行了 4 个循环测试(见图 8(b))^[20]. 在每个循环结束后, 用氩气清洗以排出反应器中的氢气, 然后再次加入新的三乙醇胺溶液并在相同的实验条件下进行测试. 实验结果表明, 氢气产率在 4 次循环中没有减小并保持稳定, 这证实了 Ni-NiO/CdS 光催化剂具有良好的循环稳定性. 这些结果共同表明 Ni-NiO 颗粒可作为增强 CdS 光催化制氢的助催化剂.

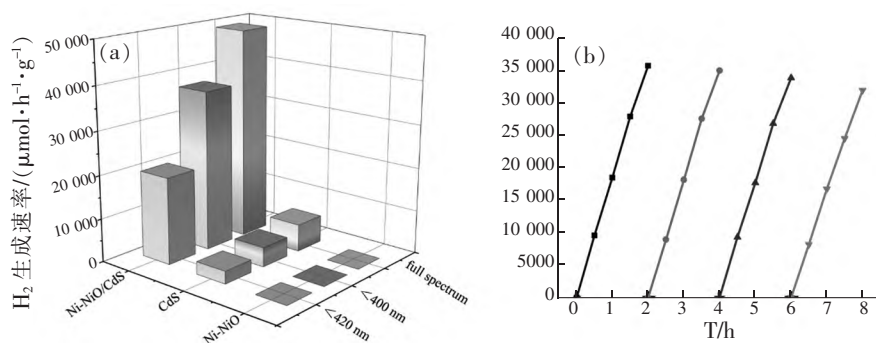


图 8 Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS 光催化剂在 $420\ \text{nm}$ 、 $400\ \text{nm}$ 和全光谱下的 H_2 产率 (a) 和 Ni-NiO/CdS 的循环性能测试 (b)

为了进一步探究不同含量助催化剂 Ni-NiO 对 CdS 的光催化析氢性能的影响, 得到了不同 Ni-NiO 添加量的 Ni-NiO/CdS 析氢性能图(见图 9(a)). 在 Ni-NiO/CdS 杂化催化剂中 Ni-NiO 的含量显著影响其光催化产氢活性, 其中 Ni-NiO/CdS-3 的产氢速率最高($19\,947.9\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), 明显高于其他含量的 Ni-NiO/CdS 光催化剂. 这是因为: 随着 Ni-NiO 的添加, Ni-NiO 和 CdS 之间建立起了高效的异质结结构, 促进了光生载流子的转移, 抑制了电子空穴对的复合. 并且, 由于 Ni 和 NiO 之间的电子相互作

用, 也促进了光生电子的传递. 2 者共同作用促使了 Ni-NiO/CdS 光催化剂的析氢性能提高. 但随着 Ni-NiO 添加量的进一步加大, 则会导致光催化析氢速率的下降. 这是因为: 过多 Ni-NiO 颗粒的负载可能会堵塞 CdS 的孔道, 导致光吸收能力的减弱; 也可能覆盖掉 CdS 的催化活性位点, 导致光催化活性降低. 此外, 还探究了一系列不同硫源对 Ni-NiO/CdS 光催化剂的析氢性能的影响(见图 9(b)). 实验结果表明以硫代乙酰胺作为硫源效果最为显著, 远高于其他无机硫源.

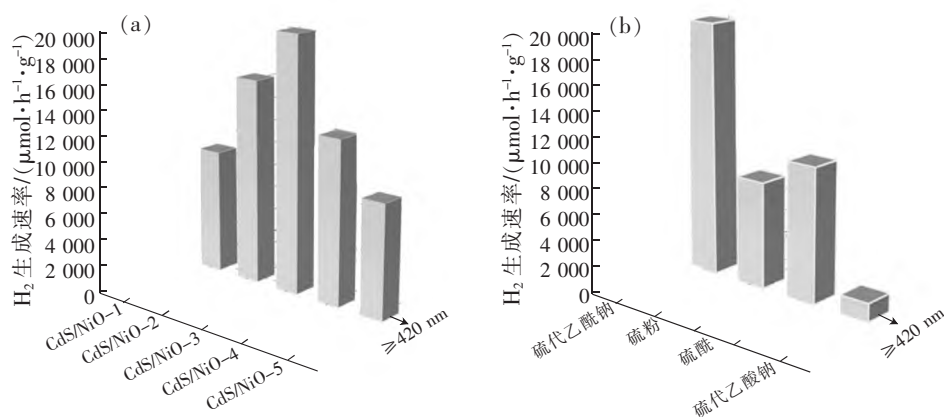
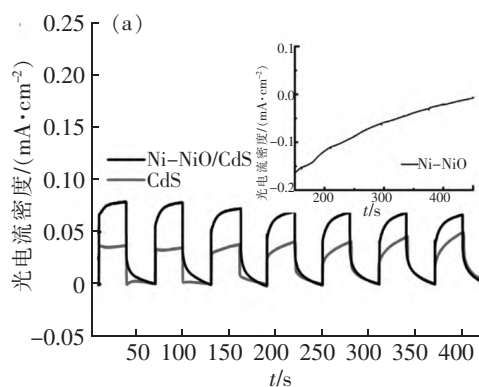


图 9 系列 Ni-NiO/CdS 催化剂 (a) 和不同硫源制备的 Ni-NiO/CdS 在 $420\ \text{nm}$ 、 $400\ \text{nm}$ 和全光谱下的 H_2 产率 (b)

2.8 光电性能分析

为了进一步研究 Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS 光生电子空穴对的分离效率,在黑暗和光照条件下,用光催化剂修饰的工作电极测量光催化剂的瞬态光电流响应.如图 10(a) 所示,CdS 和 Ni-NiO/CdS 光催化剂在光照下光电流密度急剧增加,而 Ni-NiO 几乎不产生光电流(见图 10(a) 插图).此外,Ni-NiO/CdS 复合催化剂表现出高于纯 CdS 的光电流强度,约为纯 CdS 的 2 倍,这表明 Ni-NiO/CdS 复合材料的光致载流子得到了有效分离.在 Ni-NiO/CdS 上光生



载流子分离能力的提高,可能是由于 Ni-NiO 和 CdS 之间形成了 $p-n$ 异质结所体现出的协同作用所致.这一结果也与 PL 测试和析氢速率结果相一致.此外,通过电化学阻抗谱来验证 Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS 的载流子迁移能力.如图 10(b) 所示,显然 Ni-NiO/CdS 复合催化剂明显比纯 Ni-NiO 和 CdS 的半径小,这说明 Ni-NiO/CdS 复合材料的转移电阻更小,具有更强的电荷转移能力.这一结果也证明了 Ni-NiO/CdS 复合材料组分之间形成了异质结,促进了光生载流子的迁移与分离.

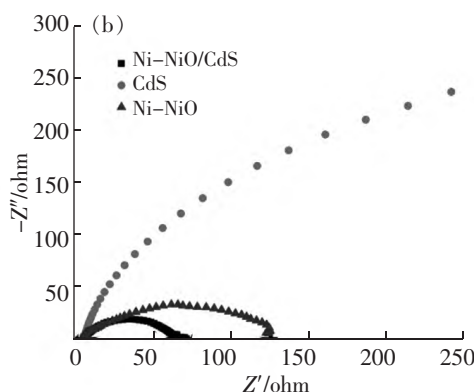


图 10 Ni-NiO、CdS 和 Ni-NiO/CdS 样品的瞬态光电流图(a)和 EIS 图(b)

2.9 机理分析

基于表征和实验结果以及文献报道的基础上^[26],本文提出了一种可行的多孔状 Ni-NiO/CdS 的反应机制以及 CdS 和 Ni-NiO 之间有效电荷转移的机制.如图 11 所示,在可见光的照射下 Ni-NiO/CdS 催化剂的电子从 CdS 价带(VB)激发到导带(CB),在 CdS 的 CB 区和 VB 区中产生光生电子和空穴^[26].同时,由于 CdS 和 Ni-NiO 之间形成 $p-n$ 异质结,在内电场的作用下,CdS 的 CB 区电子会转移到 Ni-NiO 的 CB 区,而空穴则会从 Ni-NiO 的 VB 区转移到 CdS 的 VB 区,形成 ii 型转移机制,从而导致电子-空穴对复合速率的降低^[27].最终,在 Ni-NiO 的

CB 区中的电子还原 H^+ 离子,从而产生 H_2 气体.牺牲剂在 CdS 的 VB 区中消耗掉多余的氧化空穴,进一步强化了 ii 型转移机制.此外,Ni 的存在可以增强光的吸收能力,扩大光的吸收范围,提高光的利用效率.Ni 和 NiO 之间的肖特基结可以作为电子传递的泵,加速光生载流子的转移,从而显著提高光催化活性^[28].

3 结论

采用水浴法合成了多孔结构的 Ni-NiO/CdS 光催化剂,并用作进行可见光催化水裂解制氢气.研究结果表明:当 Ni-NiO 和 CdS 的质量比为 1:1 以及以硫代乙酰胺作为硫源时,Ni-NiO/CdS-3 具有最高的氢气生成速率($19\,947.9\ \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$),是纯 CdS 的近 8 倍,并且量子效率高达 32.6%.Ni-NiO/CdS 光催化剂的多孔结构和大的比表面积可以暴露大量的反应活性位点.并且 NiO 和 CdS 复合形成 $p-n$ 结,可以促使光生电子-空穴对在表面或界面上有效分离.此外,Ni 和 NiO 之间的肖特基结具有的电子协同作用进一步促进了电子的转移,从而抑制催化剂的电子-空穴复合.以及 Ni^0 更易对 H^+ 形成吸附和 NiO 对 OH^- 具有较高的亲和力,使 H^+ 更易在 Ni-NiO 表面得到电子形成 H_2 逸出.最后,提出一种可行的

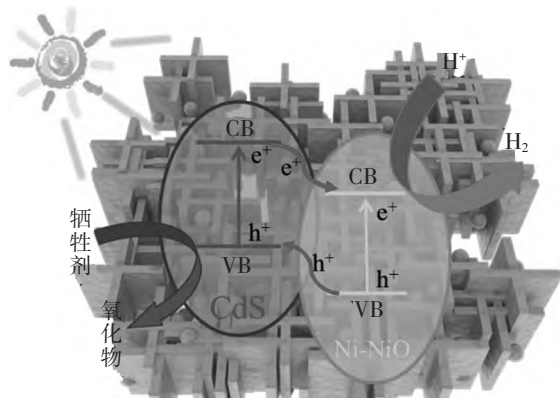


图 11 多孔状 Ni-NiO/CdS 催化剂的光催化机理

Ni-NiO/CdS 光催化剂的可见光催化水裂解析氢的机理.

4 参考文献

- [1] LI Chunmei ,ZHU Daqiang ,CHENG Shasha ,et al. Recent research progress of bimetallic phosphides-based nanomaterials as cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chinese Chemical Letters ,2022 ,33(3) : 1141-1153.
- [2] NIAN Qingshun ,ZHANG Xiaoren ,FENG Yazhi ,et al. Designing electrolyte structure to suppress hydrogen evolution reaction in aqueous batteries [J]. ACS Energy Letters 2021 6(6) : 2174-2180.
- [3] MA Shengyu ,DENG Jun ,XU Yaping ,et al. Pollen-like self-supported FeIr alloy for improved hydrogen evolution reaction in acid electrolyte [J]. Journal of Energy Chemistry 2022 66: 560-565.
- [4] GAO Xiaomin ,SHU Chang ,ZHANG Chong ,et al. Substituent effect of conjugated microporous polymers on the photocatalytic hydrogen evolution activity [J]. Journal of Materials Chemistry A 2020 8(5) : 2404-2411.
- [5] LI Yanbing ,JIN Zhiliang ,ZHAO Tiansheng. Performance of ZIF-67-derived fold polyhedrons for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chemical Engineering Journal ,2020 382: 123051.
- [6] MENG Xiangyu ,ZHANG Chenchen ,DONG Congzhao ,et al. Carbon quantum dots assisted strategy to synthesize Co@ NC for boosting photocatalytic hydrogen evolution performance of CdS [J]. Chemical Engineering Journal ,2020 389: 124432.
- [7] HU Taiping ,DAI Kai ,ZHANG Jinfeng ,et al. Noble-metal-free Ni₂P modified step-scheme SnNb₂O₆/CdS-diethylenetriamine for photocatalytic hydrogen production under broadband light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental ,2020 269: 118844.
- [8] QIN Yingying ,LI Hong ,LU Jian ,et al. Nitrogen-doped hydrogenated TiO₂ modified with CdS nanorods with enhanced optical absorption , charge separation and photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chemical Engineering Journal 2020 384: 123275.
- [9] LI Songsong ,WANG Lu ,LIU Shuang ,et al. In situ synthesis of strongly coupled Co₂P-CdS nanohybrids: an effective strategy to regulate photocatalytic hydrogen evolution activity [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018 6(8) : 9940-9950.
- [10] CHAI Bo ,XU Mengqiu ,YAN Juntao ,et al. Remarkably enhanced photocatalytic hydrogen evolution over MoS₂ nanosheets loaded on uniform CdS nanospheres [J]. Applied Surface Science 2018 430: 523-530.
- [11] SUN Kouhua ,SHEN Jun ,YANG Yantao ,et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution from 0D/2D heterojunction of FeP nanoparticles/CdS nanosheets [J]. Applied Surface Science 2020 505: 144042.
- [12] WANG Jiajia ,LIU Yuanyuan ,WANG Zeyan ,et al. Enhanced photocatalytic activity towards H₂ evolution over NiO via phosphonic acid surface modification with different functional groups [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2019 44(31) : 16575-16581.
- [13] FAID A Y ,BARNETT A O ,SELAND F ,et al. Ni/NiO nanosheets for alkaline hydrogen evolution reaction: in situ electrochemical-Raman study [J]. Electrochimica Acta ,2020 361: 137040.
- [14] SHI Ying ,LEI Xiaofang ,XIA Ligang ,et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production activity of CdS coated with Zn-anchored carbon layer [J]. Chemical Engineering Journal ,2020 393: 124751.
- [15] LIN Yezhan ,WANG Kai ,ZHANG Yu ,et al. Metal-organic framework-derived CdS-NiO heterostructures with modulated morphology and enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity in pure water [J]. Journal of Materials Chemistry C 2020 8(29) : 10071-10077.
- [16] ZHANG Liuxian ,LIU Qianlang ,AOKI Toshihiro ,et al. Structural evolution during photocorrosion of Ni/NiO core/shell cocatalyst on TiO₂ [J]. The Journal of Physical Chemistry C 2015 119(13) : 7207-7214.
- [17] WANG Dengke ,ZENG Hui ,XIONG Xin ,et al. Highly efficient charge transfer in CdS-covalent organic framework nanocomposites for stable photocatalytic hydrogen evolution under visible light [J]. Science Bulletin (Beijing) 2020 ,65(2) : 113-122.
- [18] GONG Shuyan ,WANG Anqi ,WANG Ying ,et al. Heterostructured Ni/NiO nanocatalysts for ozone decomposition [J]. ACS Applied Nano Materials ,2019 ,3(1) : 597-607.
- [19] SENOBARI S , NEZAMZADEH-EJHIEH A. A *p-n*

- junction NiO-CdS nanoparticles with enhanced photocatalytic activity: a response surface methodology study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 257: 173-183.
- [20] ZHANG Chao, LIU Baoquan, CHENG Xi, et al. A CdS@NiS reinforced concrete structure derived from nickel foam for efficient visible-light H₂ production [J]. *Chemical Engineering Journal* 2020, 393: 124774.
- [21] LI Jia, QIAN Xianhao, PENG Yang, et al. Hierarchical structure NiO/CdS for highly performance H₂ evolution [J]. *Materials Letters* 2018, 224: 82-85.
- [22] SUN Guotai, XIAO Bing, SHI Jianwen, et al. Hydrogen spillover effect induced by ascorbic acid in CdS/NiO core-shell *p-n* heterojunction for significantly enhanced photocatalytic H₂ evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2021, 596: 215-224.
- [23] LIU Xien, LIU Wen, KO Minseong, et al. Metal (Ni, Co) - metal oxides/graphene nanocomposites as multifunctional electrocatalysts [J]. *Advanced Functional Materials* 2015, 25(36): 5799-5808.
- [24] LI Xiaopeng, WANG Yang, WANG Jiajun, et al. Sequential electrodeposition of bifunctional catalytically active structures in MoO₃/Ni-NiO composite electrocatalysts for selective hydrogen and oxygen evolution [J]. *Advanced Materials* 2020, 32(39): e2003414.
- [25] ZHANG Jianhua, WEI Meijuan, WEI Zhangwen, et al. Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *ACS Applied Nano Materials* 2020, 3(2): 1010-1018.
- [26] Reddy N L, RAO V N, KUMARI M M, et al. Effective shuttling of photoexcitons on CdS/NiO core/shell photocatalysts for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 101: 223-231.
- [27] CHO Junsang, SUWANDARATNE N S, RAZEK S, et al. Elucidating the mechanistic origins of photocatalytic hydrogen evolution mediated by MoS₂/CdS quantum-dot heterostructures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(39): 43728-43740.
- [28] ZHANG Ying, LIU Ziran, GUO Changyan, et al. Selective photocatalytic oxidation of cyclohexene coupled with hydrogen evolution from water splitting over Ni/NiO/CdS and mechanism insight [J]. *Catalysis Science & Technology* 2022, 12(14): 4535-4543.

The Preparation and Photocatalytic Performance of Porous Ni-NiO/CdS Catalysts

LI Weiping, WANG Jingming, MA Mengchuan, TAO Yong, LYU Zhiguo*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao Shandong 266042, China)

Abstract: The porous Ni-NiO/CdS photocatalyst is synthesized by a one-pot water bath on the basis of incomplete oxidation of Ni foam. The morphology, structure and surface composition of the photocatalyst are characterized by SEM, XRD, XPS and BET. And the photocatalytic activity of the catalyst is evaluated by the experiment of photoinduced hydrogen production from cracking water. In addition, the ratio of Ni-NiO to CdS and the influence of different sulfur sources on the catalytic performance of Ni-NiO/CdS photocatalysts are systematically studied. The experimental results show that the photocatalytic hydrogen evolution rate of Ni-NiO/CdS is as high as 19 947.9 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, which is nearly eight times higher than that of pure CdS. And the quantum efficiency is as high as 32.6%. This is due to the *p-n* heterojunction formed by CdS and NiO and the existence of Ni⁰/Ni²⁺ electron pairs, which significantly improves the efficiency of carrier separation and thus improves the photocatalytic activity.

Key words: Ni-NiO/CdS photocatalyst; Ni foam; photocatalysis; *p-n* junction

(责任编辑: 刘显亮)