



无模板合成空心微球CdS/ZnO异质结光催化剂促进光催化产氢

吴文丽^{1,2}, 赵飞^{1,2}, 张楠^{1,2}, 王啸^{1,2}, 王育华^{1,2*}

1. 兰州大学材料与能源学院, 兰州 730000

2. 兰州大学材料与能源学院光电转换材料与技术国家地方联合工程实验室, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: wyh@lzu.edu.cn

收稿日期: 2024-06-07; 接受日期: 2024-08-30; 网络版发表日期: 2024-10-09

甘肃省工业和信息化厅(2024年省级人才重点项目)和甘肃省自然科学基金(22JR5RA483)资助

摘要 以无水醋酸锌为锌源, 通过乙二醇与丁四醇介导, 无模板合成了具有良好分散性的锌基复合圆球, 随后煅烧得到ZnO中空微球. 通过化学沉淀法在ZnO微球上负载不同质量比的CdS纳米颗粒, 获得系列CdS/ZnO复合光催化剂. 实验结果表明, CdS的引入成功拓展了ZnO微球的光吸收范围, 使得体系吸收更多光能用于后续反应. 结合测试及计算得到的带隙、能带电位和功函数值, 发现CdS与ZnO在接触界面处能带发生弯曲, 其间构建的电场协助光生载流子的迁移. CdS与ZnO间形成紧密的Z型异质结, 提升光生载流子的分离效率, 为光催化还原析氢提供良好的保障, 使2CZ复合样品可见光照射下的制氢效率为1558.85 $\mu\text{mol/g/h}$.

关键词 光催化制氢, 异质结, 光吸收, 载流子分离

1 引言

ZnO在半导体金属氧化物家族中有着独特的分量, 其具有制造成本低、氧化能力强的特点^[1]. 由于其具有高的光敏性, 对环境友好, 多功能的特点被广泛应用于传感器、二极管、光电器件与压电薄膜等不同领域^[2,3]. 尽管ZnO拥有诸多优势, 但在实际应用中仍有不理想之处^[4]. 由于ZnO的带隙较宽, 其对太阳光的利用率很低, 只能集中利用紫外区域的光^[5]. 进行光催化活动过程中, 单一ZnO受限于体内光生电子空穴的高速复合, 导致了其产氢活性并不高^[6]. 另外, 暴露在光照下时, ZnO还会发生光腐蚀现象, 使得稳定性受到影

响^[7]. 因此, 从提高ZnO光吸收与降低其光生载流子复合入手, 期待寻找一种与ZnO能带结构匹配的半导体光催化材料, 二者构筑异质结提升ZnO的性能^[8]. 不同形态的ZnO, 纳米颗粒、纳米管、纳米球、纳米线和纳米片已被合成并得到不同领域的研究^[9-13]. 特别是ZnO空心球由于其低密度和大表面相互作用的特性, 得到了制备和发展^[14]. 空心球通过传统的模板法制备会消耗大量的时间和能量, 为了克服这个缺点, 无模板法走入人们视野^[15,16]. 例如, Hu等^[17]在不添加任何结构导向剂和模板的情况下制备了由纳米棒组装的ZnO空心球. Liu等^[5]开发的一种三层结构由ZnO纳米块构建成空心球形构象. Li等^[18]报道了一种简单的无

引用格式: Wu W, Zhao F, Zhang N, Wang X, Wang Y. Template-free synthesis of hollow microsphere CdS/ZnO heterojunction photocatalysts for photocatalytic hydrogen production. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1877–1887, doi: [10.1360/SSC-2024-0117](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0117)

模板微波辅助法合成ZnO空心微球。

耦合ZnO与窄带隙半导体(如ZnS、CdTe、CdSe和CdS)被认为是提高ZnO可见光吸收的有效方法^[19,20]。其中,CdS被认为是最适用于ZnO半导体的可见光光敏剂,因为二者的晶格结构相似,微观尺度下二者晶格能够产生紧密连接^[21]。虽然CdS纳米晶具有较好的光催化性能,但也存在着有毒、稳定性不佳、光生电子空穴易复合、颗粒易团聚等劣势,从而很大阻碍了CdS的光催化实际应用^[22,23]。

受文献启发,本文中,我们以无水醋酸锌为锌源,通过乙二醇与丁四醇介导,无模板合成了具有良好分散性的锌基复合球,对其煅烧2 h得到ZnO空心微球。在这种独特的合成过程中,ZnO空心微球通过简单快捷的方式合成。而后通过Cd²⁺与S²⁻的引入,沉积CdS纳米颗粒到ZnO空心微球上,获得CdS/ZnO直接Z型异质结光催化剂。结合多种表征手段,探究该光催化体系释放氢气的内在提升机理。

2 实验部分

2.1 无水Zn(CH₃COO)₂制备

将Zn(CH₃COO)₂·2H₂O放入烘箱,于100℃下保温10 h,备用。

2.2 前驱体制备

称取无水4 g Zn(CH₃COO)₂加入含有90 mL乙二醇的三口烧瓶中,再加入8 g丁四醇,温度设置150℃,过程中无水Zn(CH₃COO)₂溶解,待体系达到预设温度后,继续设置温度为160℃,升温期间可观察到烧瓶内发生反应,有沉淀生成后继续保温10 min。之后关闭加热,待体系冷却,进行抽滤,用酒精洗涤多次,干燥。

2.3 ZnO制备

前驱体转移到表面皿,450℃下保温2 h。

2.4 CdS/ZnO(CZ)制备

称取100 mg ZnO样品于烧杯中,加50 mL去离子水,按沉积质量分数比(10 wt%, 20 wt%, 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%)称取对应质量的CdCl₂· $\frac{1}{2}$ H₂O加入其中,搅拌2 h,然后称取对应质量的Na₂S·9H₂O,加入

体系中,搅拌反应2 h。所得产物离心,用水和乙醇各洗三次,干燥。10 wt% CdS/ZnO简称为1CZ,其他按CdS负载量不同分别简称为2CZ、3CZ、4CZ、5CZ。

3 结果与讨论

3.1 CdS/ZnO的物相与结构

图1(a)显示了ZnO/CdS及CZ系列复合样品的XRD图谱。从图中可以看出成功制备了纯ZnO,ZnO样品的特征峰对应ZnO的标准卡片(PDF卡片99-0111)。ZnO样品在2θ分别为31.8°、34.4°、36.2°、47.5°和56.6°处都有衍射峰,可以分别对应于标准ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)以及(110)晶面(PDF卡片99-0111)。可以看到,CdS样品主要特征峰显示在不同的2θ位置,分别为25.1°、26.7°、28.4°、43.9°与52.2°,依次对应于(100)、(002)、(101)、(110)和(112)晶面(PDF卡片01-0783)。由样品的XRD图谱可知,ZnO及系列CZ样品均显示ZnO的特征峰。为了证明CdS的成功沉积,我们将2θ值23.9°~29.0°范围的ZnO及CZ系列样的XRD图谱放大如图1(b)所示。从图1(b)可以知道,随着CdS沉积量的提升,系列样品在23.9°~29.0°范围内出现了峰强随之增强的CdS特征峰,说明CdS纳米颗粒成功沉积在ZnO上。

利用SEM对合成过程中的每一步所得到的产物进行了表征,如图2(a~f)所示。从图2(a, d)可以知道,前驱体的形貌是圆球状,圆球表面十分光滑,直径在1~2 μm之间。前驱体进一步经过煅烧后,得到的ZnO样品仍旧整体显示圆球状,仔细观察可以发现其表面较前驱体粗糙(图2(b, e))。图2(e)中有一个破开的ZnO球,呈现空心状,由此可知所制备的ZnO样品并非实心,推断这与奥斯瓦尔德熟化有关。之后,在ZnO球上沉积CdS,复合样的形貌如图2(c, f)所示,ZnO球上附着了很多小颗粒,这些小颗粒属于CdS,结合前文XRD测试可以知道CdS的存在,进一步证明CdS成功沉积到了ZnO微球上。CdS颗粒的加入为复合样品进行光催化反应提供更大的比表面积和更多的反应活性位点。采集2CZ样品的电子图像与元素分布图列于图2(g)中,对照电子图像,元素面分布图说明Zn、O、Cd、S四元素共存,并且各元素在2CZ上分布均匀。这也印证了在2CZ复合光催化材料中CdS物相与ZnO物相连接紧密。

为了更清晰地看到所合成样品的形貌,采用TEM

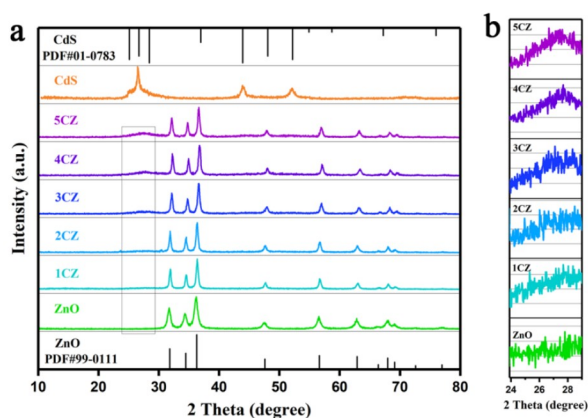


图 1 (网络版彩图) (a) ZnO、系列CZ及CdS的XRD图谱; (b) 2 theta值23.9°~29.0°区间放大图谱

Figure 1 (Color online) (a) XRD patterns of ZnO, series CZ and CdS. (b) Magnified pattern of 2 theta value 23.9°–29.0° interval.

对纯ZnO、CdS/ZnO复合样品及纯CdS进行表征, 结果如图3所示. 通过图3(a, d)可以看出, ZnO样品球体外表

较为粗糙, 能够为后续CdS颗粒沉积提供更易附着着的平台. 仔细观察图3(d)也可以看出, ZnO球体中间颜色更浅亦符合空心的特征. 另外, 依据图3(c)所示, 纯CdS样品形貌为大小均一且粒径约10 nm的纳米颗粒. 在ZnO球上负载CdS纳米颗粒后, 如图3(b, e)所示, CdS纳米颗粒均一地附着在ZnO微球表面, 两相间密切的连接促进形成CdS/ZnO异质结. 为进一步验证2CZ样品中CdS与ZnO的共存, 我们放大2CZ样品中的区域, 拍摄HRTEM图像. 如图3(f), 存在明晰可见的两排晶格条纹, 测量得到晶面间距为0.248和0.243 nm, 分别对应为ZnO的(101)以及CdS的(102)晶面.

X射线光电子能谱(XPS)可以用来探究材料表面的元素组成和化学态, 于是采用XPS对制备的样品进行了表征. 图4(a)给出了各样品的XPS全谱图, 从中可以看出单一ZnO样品中存在Zn和O元素, 纯CdS材料中含有Cd和S元素, 而2CZ复合样品不仅探测出Zn和O元素, 还探测出了Cd与S元素, 且没有出现其他杂质的特

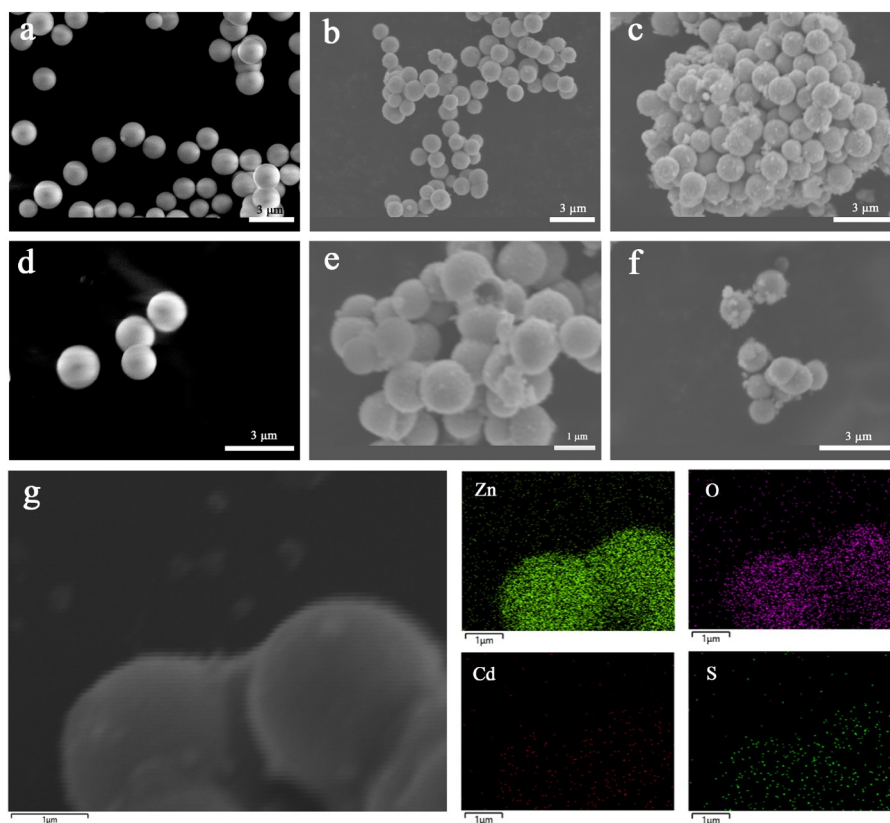


图 2 (网络版彩图) (a, d)前驱体; (b, e) ZnO; (c, f) 2CZ的SEM图像; (g) 2CZ的电子图像及各元素面分布图

Figure 2 (Color online) SEM image of (a) (d) Precursor, (b) (e) ZnO and (c) (f) 2CZ. (g) Electronic image of the 2CZ and the distribution of the elements.

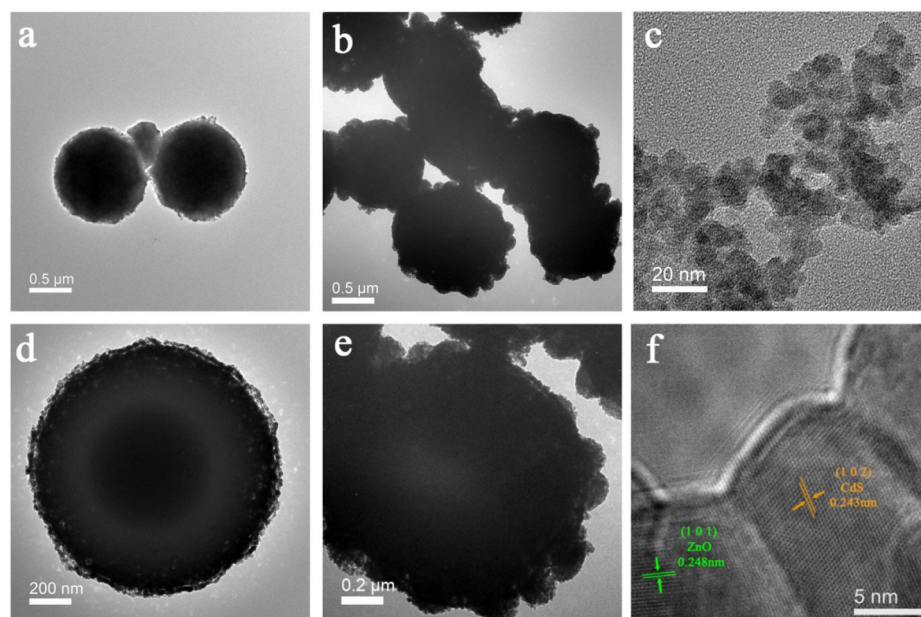


图3 (网络版彩图) (a, d) ZnO, (b, e) 2CZ, (c) CdS样品的TEM图像; (f) 2CZ的高分辨TEM (HRTEM)图

Figure 3 (Color online) TEM images of (a, d) ZnO, (b, e) 2CZ, and (c) CdS samples. (f) High-resolution TEM (HRTEM) image of 2CZ.

征峰. 从图4(b) Zn的XPS精细谱可以知道, ZnO中在1020.64以及1043.64 eV出现的两个特征峰对应于Zn 2p_{3/2}与Zn 2p_{1/2}, 归属于ZnO中的Zn²⁺, 而在2CZ中, 两个特征峰的位置向低结合能方向移动. 图4(c)中O 1s的可以拟合出两个分别位于530.03和531.48 eV的结合能峰, 分别对应于ZnO微球中的晶格氧和吸附氧^[24,25], 同样, O 1s的这两个拟合峰在2CZ中也走向低结合能方向. 相比单一ZnO, 2CZ复合样里Zn 2p和O 1s的峰移往较低的结合能, 证明ZnO/CdS异质结成功构筑. 对于图4(d)中的纯CdS, 位于405.05和411.81 eV处的两个峰分别属于单纯CdS样品中Cd²⁺的Cd 3d_{5/2}和Cd 3d_{3/2}自旋态^[26]. 将CdS颗粒负载到ZnO球上后, 可以看到, 2CZ中Cd 3d的两个特征峰向较高的结合能方向移动, 分别为405.22 (Cd 3d_{5/2})和411.98 eV (Cd 3d_{3/2}). 对于S 2p也出现了相似的现象, 图4(e)显示, S 2p拟合的两个峰的结合能位置相比于在CdS中, 它们在2CZ中拥有更高的结合能. 总而言之, Zn 2p和O 1s的峰位移方向恰相反于Cd 3d和S 2p. 说明在2CZ中, 电子倾向于从CdS流向ZnO, 这可以归因于二者互异的费米能级.

3.2 CdS/ZnO的产氢性能

在光照下对各样品进行了光催化析氢测试. 图5

(a)为可见光(>420 nm)光照下ZnO、CZ系列复合样品和CdS的光催化产氢随时间变化曲线. 从图中可以看出, 所制备的ZnO微球的产氢活性几乎可以忽略不计. 由于拥有较窄的带隙而能够响应可见光, CdS纳米颗粒具有299.95 μmol/g/h的产氢速率(图5(b)). 当耦合两组分后, 系列CZ样品的H₂生成率有了很大提高, 1CZ、2CZ、3CZ、4CZ和5CZ样品的产氢效果分别为1000.30、1558.85、909.18、757.66和663.89 μmol/g/h, 均大于ZnO和CdS. 其中2CZ样品在可见光照下4 h内的产氢量最大, 相比最初的CdS纳米颗粒提高了5.2倍, 比ZnO球提高了408倍, 同时也说明20 wt%是CdS在ZnO微球表面的最佳沉积比例. 这说明ZnO与CdS间形成了良好的异质结, 能够推动载流子分离, 进而使体系的光催化活性获得提升.

光催化剂的稳定性也是用于衡量光催化剂性能的关键角色, 它直接影响到光催化剂的使用寿命以及实际应用价值. 为此, 我们对2CZ复合样进行每4小时为一个循环, 共计6次循环的时长为24 h的循环测试, 测试结果如图5(c)所示. 结果表明, 2CZ样品在历经24 h光照产氢后活性有所下降, 历经24 h后产氢活性为2896.6 μmol/g. 活性的下降推测与空心结构在反应过程中搅拌受力导致结构有所坍塌有关, 需要后续研究

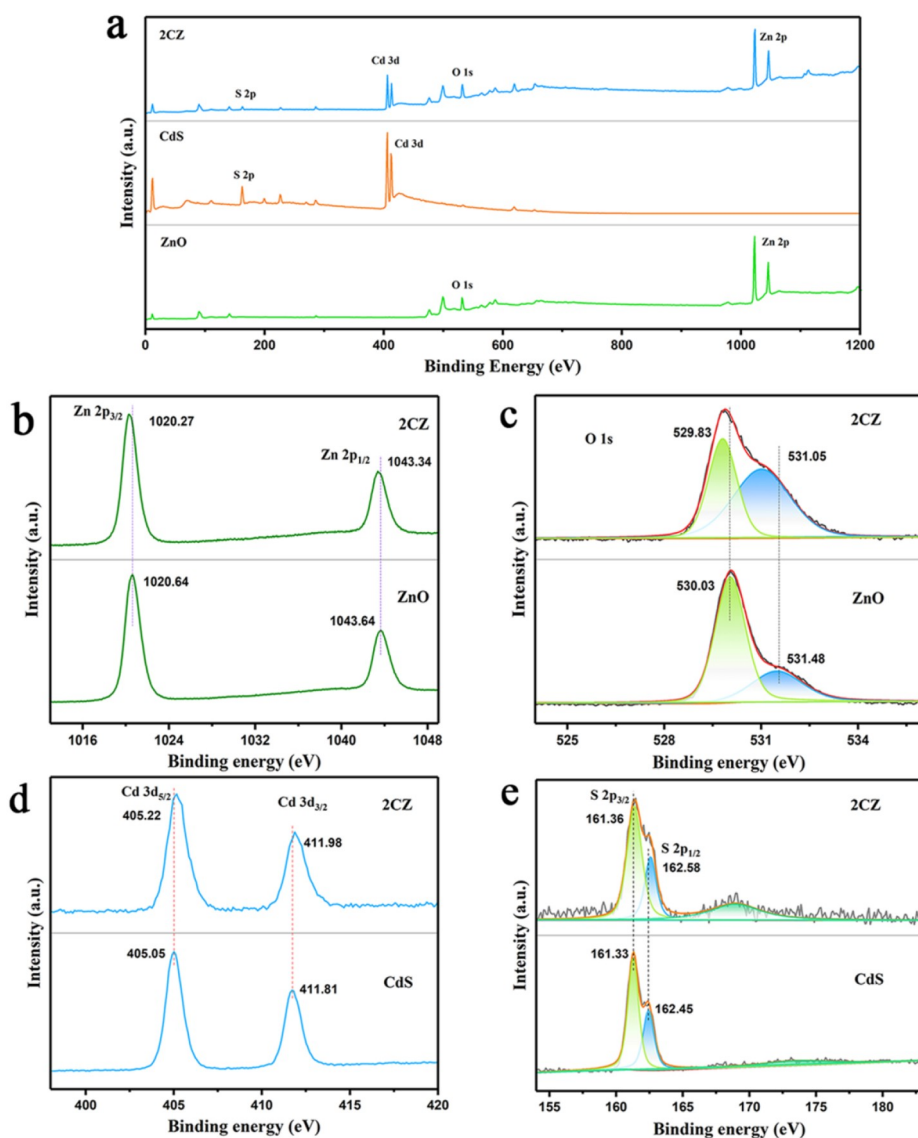


图 4 (网络版彩图) (a)各样品的XPS全谱图, (b~e) Zn、O、Cd和S的XPS精细谱图
Figure 4 (Color online) (a) XPS full spectra of each sample. (b~e) XPS fine spectra of Zn, O, Cd and S.

跟进与克服。

为了探究光催化材料的产氢能力与入射光波长之间的关系, 对2CZ样品进行了表观量子效率测试(AQY)。测试结果如图5(d)所示, 从图中可以看到, 入射光波长为365 nm处时, 2CZ的表观量子效率达到最大值, 为4.89%。之后随着入射光波长的增加, AQY值迅速降低, 420 nm处回升到1.1%。波长继续增加, AQY值又减小直至为0。从图中可知, 2CZ复合样的AQY变化趋势与吸收光谱的走向趋同。

3.3 CdS/ZnO的光电化学性质

材料的光吸收特性对其光催化活性影响极大, 我们测试了各样品的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱, 测试结果如图6(a)所示。可以看到, ZnO微球的吸收边在430 nm左右, 说明ZnO集中响应紫外区域波长的光。而CdS纳米颗粒的吸收边在620 nm左右, 这导致其在可见光下能够激发出光生载流子。系列CZ复合样品的吸收边介于ZnO与CdS之间, 随CdS的沉积质量增加, CZ复合样吸收更广的可见光。这也侧面说明CdS成功与

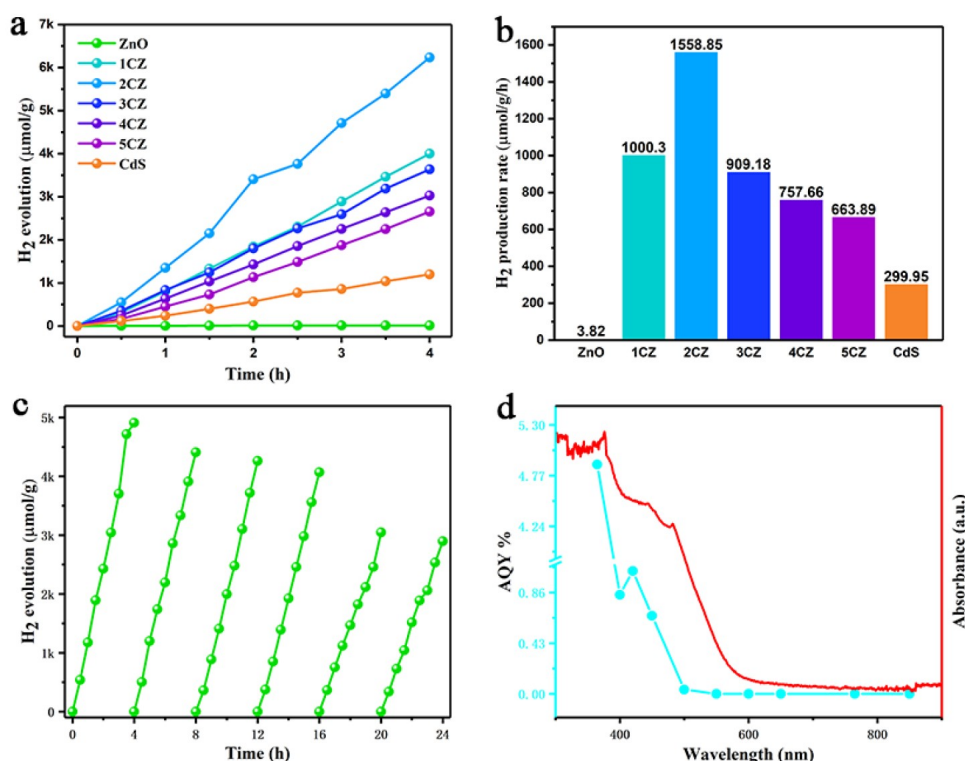


图5 (网络版彩图) (a)光照下ZnO、系列CZ及CdS的光催化析氢性能曲线; (b)各样品产氢速率对比图; (c) 2CZ历经24小时光照的产氢循环图; (d)特定波长下2CZ的AQY与光吸收对比

Figure 5 (Color online) (a) Photocatalytic hydrogen precipitation performance curves of ZnO, series of CZ and CdS. (b) Comparison of hydrogen production rate of each sample. (c) Hydrogen production cycling diagram of 2CZ over 24 h of light. (d) Comparison of AQY vs. light absorption of 2CZ at specific wavelengths.

ZnO微球成功结合, 为CZ体系光吸收的提升打下基础, 从而达到提升体系光催化活性的效果.

光催化剂体内载流子的分离、转移效果可具象地通过测试材料本身的光学、电化学性质探明. 因此测试了365 nm光激发下得到的ZnO微球和2CZ微球的PL光谱, 结果展示于图6(b). 由图中呈现的信息, 可以知道ZnO微球的PL发射强度最强, 其次是2CZ复合微球的发射强度. 说明单一ZnO样的光生载流子复合几率很高, 而当ZnO微球联结CdS纳米颗粒后, 发光强度明显降低, 表明了CdS/ZnO异质结的有效构建, 故而有效地阻挡光生载流子的快速复合.

在可见光辐照下评估了所制样品的瞬态光电流响应能力. 由图6(c)显示结果可知, ZnO无论光照与否其光电流密度都维持在0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右, 其对可见光基本没有响应. 与ZnO样品不同, CdS样与2CZ复合样都呈现出一定强度的光响应信号, 在重复多次的开-关灯下, 两样品具备良好的光响应循环能力. 三者的光电

流响应信号高低排序为: 2CZ > CdS > ZnO, 其中2CZ复合样的光电流响应强度达到23.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 远大于单纯ZnO的响应程度, 同时也是CdS (6.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 的3.6倍. 表明CdS/ZnO构建的异质结促进光生载流子的分离.

另外, 为了进一步揭示光催化剂中载流子的传输效率, 测试了ZnO、CdS和2CZ样的电化学阻抗谱(EIS). 所测样品的EIS曲率半径越小, 表示该材料体内越促进载流子传输^[27]. EIS测试结果如图6(d)所示, 由图可见半径大小关系: ZnO > CdS > 2CZ. 即ZnO的电荷转移阻力最大, CdS的电荷转移阻力次之, 2CZ的电荷转移阻力最小. 说明2CZ样品具有最高的电荷传输效率, 光生载流子更容易向催化剂的表面迁移参与光催化反应. 印证了ZnO与CdS之间形成异质结, 积极促进光生电子、空穴二者的分离和转移.

3.4 CdS/ZnO的光催化制氢机理

为了探明2CZ样品中CdS/ZnO异质结为何种形式,

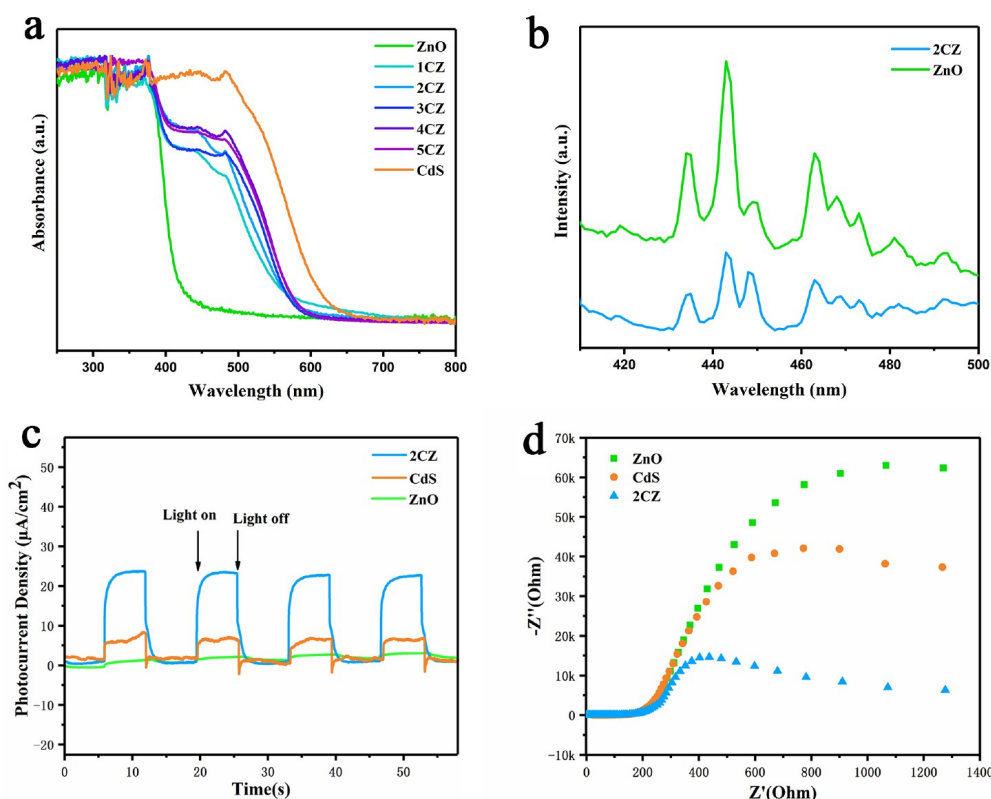


图 6 (网络版彩图) (a)各样品的UV-Vis吸收光谱; (b) 365 nm激发下所得样品的稳态光致发光(PL)光谱; (c)可见光($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$)下的瞬态光电流密度; (d)样品的电化学阻抗图谱

Figure 6 (Color online) (a) UV-Vis absorption spectra of each sample. (b) Steady-state photoluminescence (PL) spectra of the samples obtained under 365 nm excitation. (c) Transient photocurrent densities in the visible light ($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$). (d) Electrochemical impedance profiles of the samples.

测试计算了ZnO及CdS的禁带宽度及价带,从而推导它们的能带位置,以确定两半导体间协作方式.由图6(a)的紫外-可见吸收光谱,采用Tauc plot法,转换得到ZnO微球与CdS纳米颗粒的 $(ah\nu)^2$ vs. $h\nu$ 曲线,如图7(a, b).在图中求取到ZnO与CdS的带隙能量(E_g),分别为3.06和2.15 eV. XPS价带谱测试结果能够反映出样品的价带电位(E_{VB}).在图7(c, d)中,可以知道ZnO微球和CdS纳米颗粒的价带最大值($VB_{\max}$)分别为2.42V和1.38 eV.因此,依据公式:

$$E_{\text{NHE}} = \phi + VB_{\max} - 4.44$$

式中 E_{NHE} 代表标准氢电极电势, $\text{pH} = 0$; 式中 ϕ 表示光谱仪的电子功函数,为定值4.5 eV^[28].可以计算出ZnO微球和CdS纳米颗粒的 E_{VB} 分别为2.48和1.44 V.之后,由公式:

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g$$

并结合计算得到的ZnO与CdS的带隙大小,推导出二者的导带电位分别为-0.58和-0.71 V(vs. NHE).

为了进一步探究ZnO微球与CdS纳米颗粒之间存在Z型电荷传输路径的可能性,对ZnO (101)晶面和CdS (002)晶面进行了密度泛函理论(DFT)计算,确定出各半导体的接触表面功函数(ϕ).当两个具有不同大小 ϕ 的半导体接触时,拥有较小 ϕ 的半导体中的电子有向 ϕ 大的半导体迁移的倾向.这样的电子迁移会打破两半导体接触界面处的电荷平衡,随之在两相接触界面处建立一个由较小 ϕ 半导体指向较大 ϕ 半导体的内建电场^[29,30].由图8(a, b)可知, ZnO (101)晶面和CdS (002)晶面的功函数值分别为5.60与4.49 eV.

将以上得到的ZnO和CdS的带隙、能带电位和功函数结合,可以得到图8(c)的能带示意图.由于ZnO的功函数大于CdS,则CdS的费米能级(E_F)高于ZnO的 E_F .

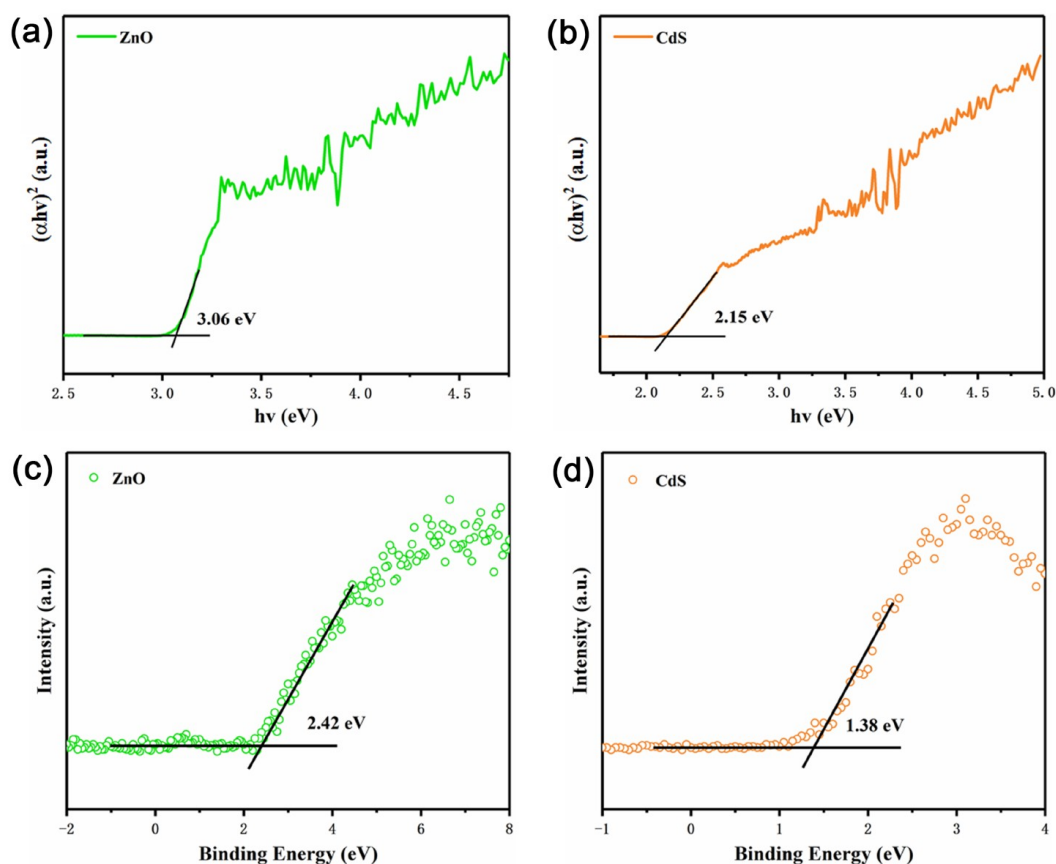


图 7 (网络版彩图) (a) ZnO和(b) CdS的 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ 曲线; (c) ZnO和(d) CdS的XPS价带谱

Figure 7 (Color online) $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ curves of (a) ZnO and (b) CdS. XPS valence band spectra of (c) ZnO and (d) CdS.

在两相紧密接触后, CdS中的电子会转移到拥有较低 E_f 的ZnO中. 电子在接触界面处的转移会持续直至ZnO与CdS的 E_f 达到平衡. 在达到平衡后, 由于电子的转移使得界面上电荷进行重新排布, 于是在ZnO一侧形成电子累积层, 而在CdS一侧形成电子耗尽层. 导致了ZnO在接触界面处的能带边缘向上弯曲, 而CdS在接触界面处的能带边缘向下弯曲. 因此, 会在接触界面构建一个由CdS指向ZnO内置电场. 在此背景下, 光生电子由ZnO迁往CdS, 而空穴由CdS迁往ZnO, 达成载流子的分离. 以上结果表明, 成功制备了CdS/ZnO异质结.

基于以上讨论, 图9中提出了一个可能的Z型异质结促进光催化产氢的机理. 单一的半导体由于光生载流子的快速复合, 因而具有不理想的产氢活性. ZnO与CdS的能带位置可以进行较好的匹配, 将二者复合后, 紧密的结合使ZnO与CdS在接触界面处能带弯曲, 并

形成内置电场. 在电场驱动下, ZnO导带中的光生电子倾向于与CdS价带中的光生空穴结合, 从而留下了CdS导带中的电子迁移到催化剂表面将 H^+ 还原为 H_2 , 而ZnO价带中的空穴去参加牺牲剂的氧化反应. 由此抑制了体系中光生电子-空穴的重组, 得以实现CZ复合光催化产氢大于单一ZnO微球与单一CdS纳米颗粒的效果.

4 结论

本文由乙二醇和丁四醇介导经煅烧后得到ZnO空心微球, 所采用的合成路线可以用于制造其他金属氧化物微纳米结构, 因其简便且能够产生良好而均匀的球状形貌. 为了提升ZnO空心微球的光催化产氢活性, 采用化学沉积法复合CdS纳米颗粒在其表面, 获得了CdS/ZnO异质结光催化剂. ZnO自身的

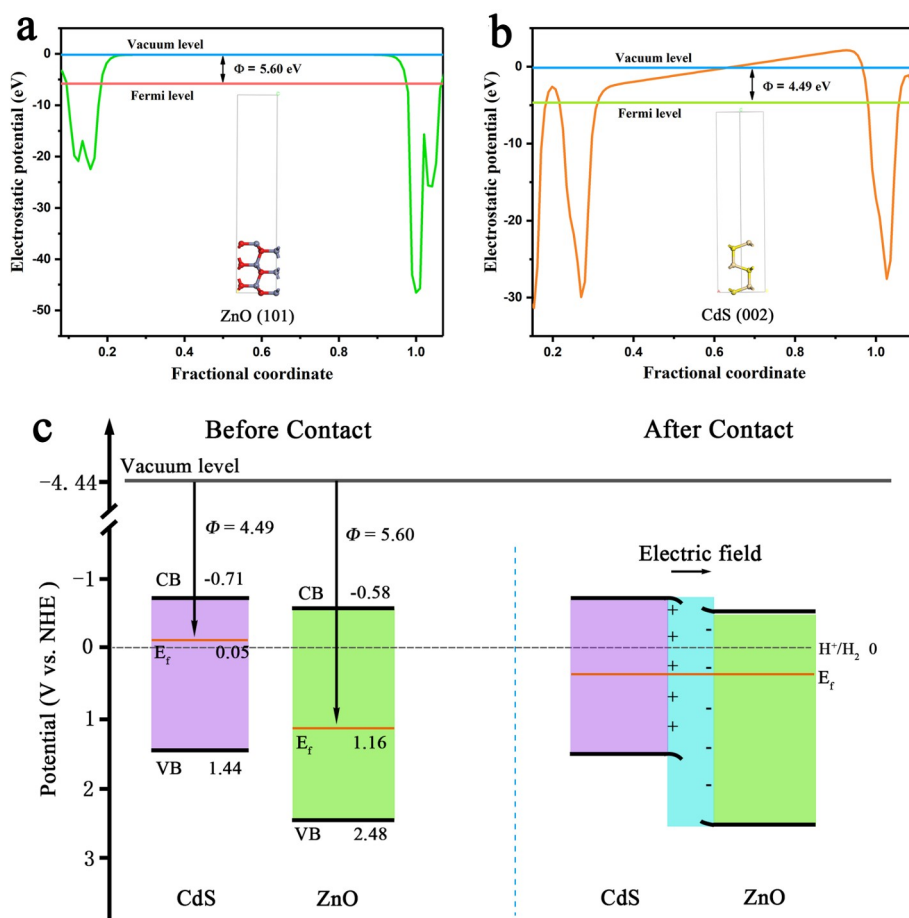


图 8 (网络版彩图) 计算得到(a) ZnO(101)面和(b) CdS(002)面的静电势; (c) CdS与ZnO接触前后能带排列示意图

Figure 8 (Color online) Calculated electrostatic potentials of (a) ZnO (101) surface and (b) CdS (002) surface. (c) Schematic diagram of the energy band arrangement of CdS before and after contact with ZnO.

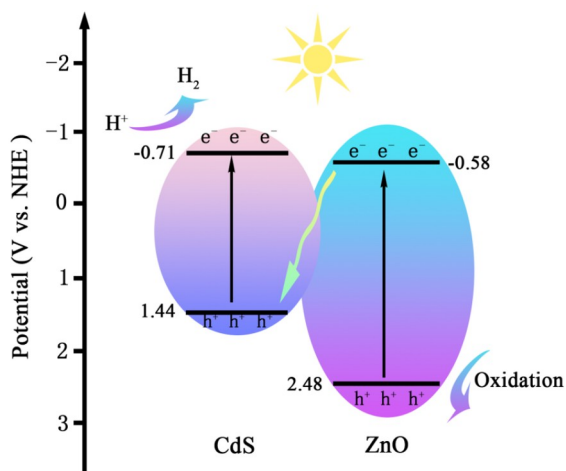


图 9 (网络版彩图) CdS/ZnO的光催化产氢机理示意图

Figure 9 (Color online) Schematic diagram of the photocatalytic hydrogen production mechanism of CdS/ZnO.

空心结构和CdS的引入帮助体系吸收更多的可见光, 且煅烧过程与CdS纳米颗粒的负载使CZ样品具有更大的比表面积与更多的活性位点. 一方面, 电化学表征结果说明CdS纳米颗粒的负载增强了ZnO的载流子分离和转移的效率. 另一方面, 测试得到的能带电位和理论计算的功函数, 确定出ZnO具有更正的费米能级和更正的价带位置, CdS具有较负的费米能级和较负的导带位置. 在CdS纳米颗粒与ZnO表面的接触界面, 存在着方向由CdS指向ZnO的内建电场, 从而促进CdS价带的空穴流向ZnO导带. 通过Z型异质结的电荷传输, 提升体系当中的载流子分离和转移效率. 光催化产氢测试表明, 2CZ复合微球样品的产氢活性相比ZnO微球提高了408倍, 相比CdS纳米颗粒提高了5.2倍.

参考文献

- 1 Yu ZB, Xie YP, Liu G, Lu GQM, Ma XL, Cheng HM. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2773–2776
- 2 Zhao X, Li Q, Xu L, Zhang Z, Kang Z, Liao Q, Zhang Y. *Adv Funct Mater*, 2021, 32: 2106887
- 3 Djurišić AB, Ng AMC, Chen XY. *Prog Quantum Electron*, 2010, 34: 191–259
- 4 Jia Y, Wang Z, Qiao XQ, Huang L, Gan S, Hou D, Zhao J, Sun C, Li DS. *Chem Eng J*, 2021, 424: 130368
- 5 Liu B, Zeng HC. *Chem Mater*, 2007, 19: 5824–5826
- 6 Clarke B, Ghandi K. *Small*, 2023, 19: 2302864
- 7 Dhiman P, Rana G, Kumar A, Sharma G, Vo DVN, Naushad M. *Environ Chem Lett*, 2022, 20: 1047–1081
- 8 Wang X, Liu G, Wang L, Chen ZG, Lu GQM, Cheng HM. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 42–46
- 9 Hsieh YC, Suhendra E, Chang CH, Hou WC. *Sci Total Environ*, 2023, 888: 164091
- 10 Park J, Ghosh R, Song MS, Hwang Y, Tchoe Y, Saroj RK, Ali A, Guha P, Kim B, Kim SW, Kim M, Yi GC. *NPG Asia Mater*, 2022, 14: 40
- 11 Chen X, Niu T, Gao Y, Liang X, Li S, Zhang L, Li L, Wang T, Su Z, Wang C. *Chem Eng J*, 2019, 371: 443–451
- 12 Park S, An S, Ko H, Jin C, Lee C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 3650–3656
- 13 Wang Y, Meng X, Cao J. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120944
- 14 Sayed M, Xu F, Kuang P, Low J, Wang S, Zhang L, Yu J. *Nat Commun*, 2021, 12: 4936
- 15 Ma Y, Qi L. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 335: 1–10
- 16 Zhou L, Hu Z, Li HY, Liu J, Zeng Y, Wang J, Huang Y, Miao L, Zhang G, Huang Y, Jiang J, Jiang S, Liu H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 25111–25120
- 17 Hu P, Zhang X, Han N, Xiang W, Cao Y, Yuan F. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 1520–1526
- 18 Li X, Sun P, Yang T, Zhao J, Wang Z, Wang W, Liu Y, Lu G, Du Y. *CrystEngComm*, 2013, 15: 2949–2955
- 19 Eley C, Li T, Liao F, Fairclough SM, Smith JM, Smith G, Tsang SCE. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7838–7842
- 20 Lee GC, Lyu LM, Hsiao KY, Huang YS, Perng TP, Lu MY, Chen LJ. *Nano Energy*, 2022, 93: 106867
- 21 Low J, Dai B, Tong T, Jiang C, Yu J. *Adv Mater*, 2019, 31: 1802981
- 22 Wang B, He S, Zhang L, Huang X, Gao F, Feng W, Liu P. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 243: 229–235
- 23 Zhao F, Law YL, Zhang N, Wang X, Wu W, Luo Z, Wang Y. *Small*, 2023, 19: 2208266
- 24 Pan L, Wang S, Mi W, Song J, Zou JJ, Wang L, Zhang X. *Nano Energy*, 2014, 9: 71–79
- 25 Li JJ, Zhang M, Weng B, Chen X, Chen J, Jia HP. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145133
- 26 Zhang P, Guan BY, Yu L, Lou XWD. *Chem*, 2018, 4: 162–173
- 27 Tian Z, Zhang P, Qin P, Sun D, Zhang S, Guo X, Zhao W, Zhao D, Huang F. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901287
- 28 Bai S, Jiang J, Zhang Q, Xiong Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2893–2939
- 29 Luo L, Luo J, Li H, Ren F, Zhang Y, Liu A, Li WX, Zeng J. *Nat Commun*, 2021, 12: 1218
- 30 Zhang Q, Li Z, Wang S, Li R, Zhang X, Liang Z, Han H, Liao S, Li C. *ACS Catal*, 2016, 6: 2182–2191

Template-free synthesis of hollow microsphere CdS/ZnO heterojunction photocatalysts for photocatalytic hydrogen production

Wenli Wu^{1,2}, Fei Zhao^{1,2}, Nan Zhang^{1,2}, Xiao Wang^{1,2}, Yuhua Wang^{1,2*}

¹National & Local Joint Engineering Laboratory for Optical Conversion Materials and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

²School of Materials and Energy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

*Corresponding author (email: wyh@lzu.edu.cn)

Abstract: Zinc-based composite spheres with good dispersibility were synthesised template-free via ethylene glycol and butanetetrol-mediated synthesis using anhydrous zinc acetate as the zinc source, followed by calcination to obtain ZnO hollow microspheres. A series of CdS/ZnO composite photocatalysts were obtained by loading CdS nanoparticles with different mass ratios on ZnO microspheres by chemical precipitation. The experimental results show that the introduction of CdS successfully expands the light absorption range of ZnO microspheres, enabling the system to absorb more light energy for the subsequent reaction. Combined with the band gap, energy band potential and figure of merit obtained from the tests and calculations, it is found that the energy bands of CdS and ZnO are bent at the contact interface, and the electric field constructed therein assists the migration of photogenerated carriers. The formation of a compact Z-type heterojunction between CdS and ZnO enhances the separation efficiency of photogenerated carriers, providing a good guarantee for the photocatalytic reduction of hydrogen precipitation, which leads to a hydrogen production efficiency of the 2CZ composite samples under visible light irradiation of was 1558.85 $\mu\text{mol/g/h}$.

Keywords: photocatalytic hydrogen production, heterojunction, light absorption, carrier separation

doi: [10.1360/SSC-2024-0117](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0117)