



CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S光催化剂的制备及其可见光催化产氢性能

胡雅楠 刘洁 徐凯旋 袁中强 高晓明

Preparation of CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S photocatalyst and its high-performance photocatalytic hydrogen production

HU Yanan, LIU Jie, XU Kaixuan, YUAN Zhongqiang, GAO Xiaoming

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240612.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CeO₂/ZnO复合光催化剂制备及其可见光催化性能

Preparation and visible light catalytic performance of CeO₂/ZnO composite photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(9): 3008–3015 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.001>

BiOI/BiOBr_{0.9}I_{0.1}光催化剂的制备及其对2,4-二氯苯氧乙酸的降解性能

Preparation of BiOI/BiOBr_{0.9}I_{0.1} photocatalyst and its degradation performance on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

复合材料学报. 2023, 40(1): 201–211 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220216.001>

内电场增强S型异质结N-C₃N₄/BiOCl_xI_{1-x}的制备及其光催化性能

Preparation of S-type heterojunction N-C₃N₄/BiOCl_xI_{1-x} with internal electric field and enhanced photocatalytic properties

复合材料学报. 2023, 40(9): 5134–5144 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221209.002>

AgI/NH₂-UiO-66(Zr)异质结制备及其可见光催化性能

Preparation and photocatalytic performance of AgI/NH₂-UiO-66(Zr) heterojunction

复合材料学报. 2022, 39(7): 3369–3375 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210927.001>

MoS₂/Sb₂S₃复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

Preparation of MoS₂/Sb₂S₃ composite photocatalyst and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>

光沉积Pt复合石墨相氮化碳实现高效光催化产氢

Photodeposition Pt composite graphitic carbon nitride realizes efficient photocatalytic hydrogen production

复合材料学报. 2024, 41(1): 219–226 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230614.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240612.001

CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S 光催化剂的制备及其可见光催化产氢性能



分享本文

胡雅楠[#], 刘洁[#], 徐凯旋, 袁中强, 高晓明^{*}

(延安大学 化学与化工学院, 陕北低阶煤清洁高效利用协同创新中心, 陕西省能源资源绿色高效利用现代产业学院, 延安 716000)

摘要: 采用溶剂热法制备了 Cd_xZn_{1-x}S (CZS-X) 固溶体、CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S ($y\%$ CCZS-X) 异质结, 并采用 XRD、SEM、XPS 等表征手段对其样品的晶型、面貌、结构、元素组成等进行了表征。可见光照射下, 研究了 CZS-X 固溶体、 $y\%$ CCZS-0.3 异质结产氢性能。CZS-0.3 异质结的产氢速率为 3.86 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 分别是 CdS、ZnS 的 4.85、11.03 倍。10%CCZS-0.3 异质结具有最佳的光催化性能, 产氢速率为 7.89 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 分别是 CeO₂、CZS-0.3 固溶体的 40.25、2.04 倍。光照下, CeO₂ 的电子迁移到 CZS-X, 使得靠近 CeO₂ 的异质结界面部分带正电, 而靠近 CZS-X 的异质结界面部分带负电, 形成内电场, 增强了载流子分离与迁移性能。

关键词: CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S; 固溶体; 异质结; 内电场; 光催化产氢

中图分类号:X75; TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)04-2000-10

Preparation of CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S photocatalyst and its high-performance photocatalytic hydrogen production

HU Yanan[#], LIU Jie[#], XU Kaixuan, YUAN Zhongqiang, GAO Xiaoming^{*}

(Clean Utilization of Low Rank Coal of Shaanxi Collaborative Innovation Center, Shaanxi Modern Industry College of Green and Efficient Utilization of Energy Resources, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: Cd_xZn_{1-x}S (CZS-X) solid solution and CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S ($y\%$ CCZS-X) heterojunction were prepared by solvothermal method, and the crystal shape, morphology, structure and elemental composition were characterized by XRD, SEM and XPS. The hydrogen production properties of CZS-X solid solution and $y\%$ CCZS-X heterojunction were studied under visible light irradiation. The hydrogen production rate of CZS-0.3 heterojunction was 3.86 mmol·g⁻¹·h⁻¹, which was 4.85 and 11.03 times that of CdS and ZnS, respectively. 10%CCZS-0.3 heterojunction had the best photocatalytic performance, and the hydrogen production rate was 7.89 mmol·g⁻¹·h⁻¹, which was 40.25 and 2.04 times of that of CeO₂ and CZS-0.3 solid solutions, respectively. Under light, the electrons of CeO₂ migrate to CZS-X, making the part of the heterojunction interface near CeO₂ positively charged, while the part of the heterojunction interface near CZS-X negatively charged, forming an internal electric field, which enhanced the carrier separation and migration performance.

Keywords: CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S; solid solution; heterojunction; internal electric field; photocatalytic hydrogen production

氢能由于具有高比能、燃烧后零排放、无毒等优点, 被认为是可靠的清洁能源之一^[1-2]。在现

有的制氢技术中, 光催化水分解制氢技术是一种极具发展潜力的新方法, 而寻找合适的半导体光

收稿日期: 2024-04-11; 修回日期: 2024-05-27; 录用日期: 2024-05-31; 网络首发时间: 2024-06-12 13:14:55

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240612.001>

基金项目: 国家自然科学基金(22369022); 陕西省创新能力支撑计划项目(2024RS-CXTD-36); 陕西省技术创新引导计划项目(2022QFY07-03)

National Natural Science Foundation of China (22369022); Project of Innovation Capability Support Program of Shaanxi Province (2024RS-CXTD-36); Technology Innovation Leading Program of Shaanxi (2022QFY07-03)

通信作者: 高晓明, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为多相催化 E-mail: dawn1026@163.com

共同作者: 胡雅楠和刘洁为共同第一作者, 对本文具有同等贡献

引用格式: 胡雅楠, 刘洁, 徐凯旋, 等. CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S 光催化剂的制备及其可见光催化产氢性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2000-2009.

HU Yanan, LIU Jie, XU Kaixuan, et al. Preparation of CeO₂/Cd_xZn_{1-x}S photocatalyst and its high-performance photocatalytic hydrogen production[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 2000-2009(in Chinese).

催化剂一直是该领域的研究热点^[3]。CdS 由于其合适的带隙和优异的光学吸收性能, 被广泛用于太阳能光催化水制氢^[4-5]。然而, 由于 CdS 的电子-空穴对易复合、光腐蚀强, 使得其光催化活性低、稳定性差^[6-7], 从而限制了其应用。研究表明, 将 ZnS 和 CdS 复合构建 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 固溶体^[8] 可以提高其光催化活性和光化学稳定性^[9]。通过改变 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 的摩尔比可以精确控制 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 固溶体的能带结构, 为光催化水制氢提供合适的电位^[10]。此外, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 固溶体的导带由 Zn 4s 4p 和 Cd 5d 5p 杂化轨道组成, 这使得其导带电位比 CdS 更负, 带隙宽度比 ZnS 更窄^[11]。因此, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 固溶体的光催化水制氢性能通常优于 CdS, 且具有可见光响应性能。虽然 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 固溶体可以作为光催化水制氢催化剂, 但其光催化产氢性能仍面临活性低、效率低、光化学不稳定等问题^[11]。近年来, 构建异质结^[12] 光催化剂受到研究人员的广泛关注。在众多构建异质结的复合材料中, 人们发现稀土元素在太阳能转换中显示出巨大的优势, 并且有效抑制光生电子和光生空穴的复合^[13]。 CeO_2 是相对稳定的稀土金属氧化物, 具有良好的氧储存和释放能力, 是一种有效的提高光催化剂性能的复合材料^[14]。通过溶剂热法制备了具有可调节能带的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (CZS-X) 固溶体。在可见光下, 研究了 $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比^[15] 对产氢活性的影响。此外, 在 CZS-0.3 固溶体上负载不同比例的 CeO_2 助催化剂, 合成了系列 $y\% \text{CCZS}$ -0.3 异质结。采用 XRD、SEM 和 TEM 等手段系统地分析了样品的晶相、形貌结构、光吸收性能, 分析 CeO_2 负载量对光催化产氢性能的影响。结合光致发光、光电化学分析和密度泛函理论 (DFT) 计算提出了光催化析氢反应机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR)、乙酸镉 ($\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR)、硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}_2$, AR)、2-甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, AR)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, AR), 国药集团化学试剂有限公司; 乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, AR)、硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)、硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 样品制备

CeO_2 的制备: 将 0.036 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 30 mL 甲醇中, 得到溶液 A。将 1.8 mmol 2-

甲基咪唑溶解到 30 mL 甲醇中, 得到透明溶液 B。磁力搅拌 10 min, 将 B 清溶液缓慢加入到原液 A 中, 搅拌 15 min, 将混合溶液转移到 100 mL 水热釜 (上海岩征实验仪器有限公司, YZHR-200-E) 中, 120°C 保温 12 h, 冷却至室温, 反应产物用水和乙醇多次洗涤。将洗涤固体在 60°C 真空干燥 12 h。随后在 350°C 烘烧 2 h, 得到 CeO_2 。

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (CZS-X) 固溶体的制备: 将 0.7996 g $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6568 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 75 mL 乙二醇中, 搅拌 60 min, 形成透明溶液。然后, 在上述溶液中加入 0.4567 g 硫脲和 0.6686 g 聚乙烯吡咯烷酮, 搅拌 30 min。将混合溶液转移到 100 mL 水热釜中, 在 120°C 保持 12 h, 冷却至室温, 反应产物用无水乙醇和去离子水反复洗涤。将洗涤固体在 65°C 真空干燥 24 h, 得到 CZS-0.3 固溶体。改变 $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 0 : 1、0.1 : 0.9、0.3 : 0.7、0.5 : 0.5、0.7 : 0.3、0.9 : 0.1 和 1 : 0, 获得 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 固溶体, 命名为 CZS-X ($X=0$ 、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1), 具体见表 1。

表 1 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (CZS-X) 和 CeO_2/CZS ($y\% \text{CCZS}$) 样品命名

Table 1 Naming of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (CZS-X) and CeO_2/CZS ($y\% \text{CCZS}$)

Sample	Mole ratio of $\text{Cd}^{2+} : \text{Zn}^{2+}$	Sample	CeO_2 content/g
CdS	0 : 1	CeO_2	0
CZX-0.1	0.1 : 0.9	5%CCZX-0.3	0.0352
CZX-0.3	0.3 : 0.7	10%CCZX-0.3	0.0744
CZX-0.5	0.5 : 0.5	15%CCZX-0.3	0.1181
CZX-0.7	0.7 : 0.3	20%CCZX-0.3	0.1673
CZX-0.9	0.9 : 0.1		
ZnS	1 : 0		

$y\% \text{CCZS}$ -0.3 纳米复合材料的制备: 将 0.4797 g $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.9219 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 75 mL 乙二醇中, 搅拌 60 min, 形成透明溶液。然后, 在上述溶液中加入 0.4567 g 硫脲、0.6686 g 聚乙烯吡咯烷酮、 x g CeO_2 ($x=0$ g、0.0352 g、0.0744 g、0.1181 g、0.1673 g), 搅拌 30 min。随后, 将混合溶液转移到 100 mL 水热釜中, 在 120°C 反应 12 h, 冷却到室温, 反应产物用无水乙醇和去离子水反复洗涤。将洗涤固体在 65°C 真空干燥 24 h, 得到 $y\% \text{CCZS}$ -0.3 ($y=0$ 、5、10、15、20), 具体见表 1。催化剂的制备过程如图 1 所示。

1.3 表征

样品的晶体结构在日本岛津公司的 XRD-7000

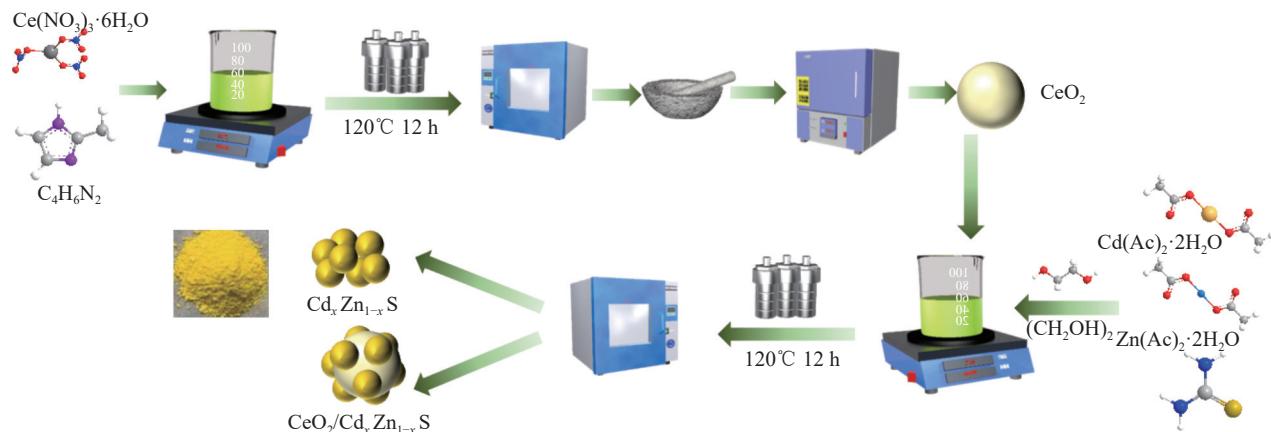


图 1 催化剂合成示意图

Fig. 1 Diagram of catalyst synthesis

型全自动 X-粉末射线衍射仪测定，Cu K 钨源，Ni 滤光片， $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ，扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ ，加速电压 40 kV ，外加电流 30 mA 。样品的形貌用 JSM-6700 型扫描电镜 (SEM, 日本 JEOL 公司) 测试。使用 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM)。采用 PHI-5400 型 X 射线光电子能谱仪 (美国 PE 公司) 对样品表面的元素组成及化学状态进行测定。样品的紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis-DRS) 用 UV-2550 型紫外可见分光光度计 (日本 Shimadzu 公司) 测定，参比标准为 BaSO_4 ，扫描范围 $200\text{--}800\text{ nm}$ 。电子顺磁共振 (EPR, Bruker EMXplus EPR) 用于分析缺陷的形成。样品的光电化学性能在上海辰华 CHI660D 型电化学工作站进行测试，采用三电极电解池。涂抹样品的氧化铟锡 (ITO) 玻璃为工作电极，以 Pt 电极和 Ag/AgCl 电极作为对电极和参比电极， $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液为电解液，测试光源为 300 W 氙灯 ($\lambda\geq400\text{ nm}$)。

1.4 光催化剂活性测试

样品的光催化产氢性能在泊菲莱 AG 光催化在线分析系统上测定。室温下，将 0.01 g 催化剂分散在含有 0.35 mol/L Na_2S 和 0.25 mol/L Na_2SO_3 的 100 mL 去离子水中。以 300 W 氙灯加 400 nm 截止滤光片作为可见光源。利用泊菲莱科技公司气相色谱 (GC7900, TCD, Ar) 对光催化反应的产氢量进行在线分析，每 0.5 h 自动采集一次数据， 3 h 为一个周期。

在单色波长 $400\text{、}420\text{、}450\text{、}500\text{ nm}$ 下测量了样品的表观量子效率 (AQE)，计算公式如下^[16]：

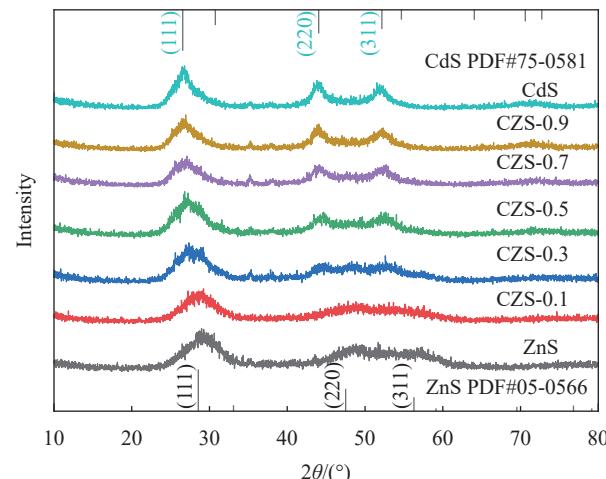
$$\text{AQE} = \frac{N_e}{N_p} \times 100\% = \frac{2N_{\text{H}_2} N_A hc}{WS t \lambda} \times 100\% \quad (1)$$

其中： N_e 为参与反应的电子数； N_p 为入射光子数； N_{H_2} 、 N_A 、 h 、 c 分别为 H_2 分子参与反应的电子数、阿伏伽德罗常数、普朗克常数和光速； W 、 S 、 t 和 λ 分别为光照强度、光照面积、反应时间和单色光波长。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相结构与形貌

图 2 为样品 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (CZS-X) 的 XRD 图谱，衍射峰分别符合立方晶系 CdS (PDF#75-0581) 和四方晶系 ZnS (PDF# 05-0566)^[17]。未检测到其他衍射峰，说明所制备的 CZS-0.3 具有很高的纯度和单相性。对于 CZS-0、CZS-0.1、CZS-0.3、CZS-0.5、CZS-0.7、CZS-0.9、CZS-1.0 复合材料，随着 X 值的逐步增大，其衍射峰从低衍射角向高衍射角移动，由六边形 CdS 相转变为六边形 $\alpha\text{-ZnS}$ 相，这表明 CZS-X 复合材料不是简单的 CdS 和 ZnS 的混

图 2 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (CZS-X) 的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (CZS-X)

合物，而是一种固溶体相。 ZnS 和 CdS 相似的晶格结构和配位模式，以及 $\text{Cd}2\text{p}$ 和 $\text{Zn}2\text{p}$ 相似的离子半径可能是导致 CZS-X 固溶体形成新相的原因。

图 3 为样品 CeO_2 、 $y\%$ CCZS-0.3 的 XRD 图谱。可知， CeO_2 、 $y\%$ CCZS-0.3 的结晶度很高，衍射峰 $2\theta=28.5^\circ$ 、 33.1° 、 47.5° 、 56.3° 分别对应于 CeO_2 (PDF#78-0694) 的 (111)、(200)、(220)、(311)^[18] 晶面。在 $y\%$ CCZS-0.3 的 XRD 谱中观察到 CeO_2 和 CZS-X 的特征峰， $y\%$ CCZS-0.3 的衍射峰强度随着 CeO_2 掺入量的增加而逐渐增大。与 CZS-0.3 纳米粒子的 (111)、(220) 和 (311) 晶面对应的衍射峰对 CCZS-0.3 的 XRD 图谱衍射峰有轻微的影响，可能是由于 CZS-0.3 纳米颗粒与 CeO_2 形成复合材料，重建两种组分之间的界面键，有利于电荷分离和转移。

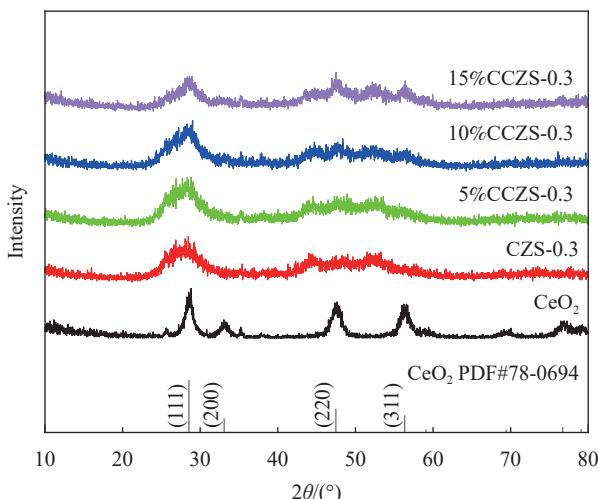
图 3 $y\%$ CCZS-0.3 的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns of $y\%$ CCZS-0.3

图 4 为 CZS-0.3、 CeO_2 、10%CCZS-0.3 的 SEM 图像。CZS-0.3、 CeO_2 均具有规则的微球形貌，表面光滑。CZS-0.3 锚定在 CeO_2 纳米球表面，并紧密接触，形成了 10%CCZS-0.3 异质结。如图 4(c)、图 5(a) 所示， CeO_2 纳米球的表面被紧密接触的 CZS-0.3 纳米球完全覆盖。如图 5(c) 所示，晶格距离 0.335 nm 和 0.312 nm 分别属于 CZS-0.3 纳米球的 (111) 晶面和 CeO_2 纳米球的 (111) 晶面，两个明显的晶格条纹表明了 10%CCZS-0.3 异质结由 CZS-0.3 和 CeO_2 纳米球组成。如图 5(d) 所示，10%CCZS-0.3 异质结中 Zn、Cd、S 和 Ce、O 元素的共存，并均匀分布。

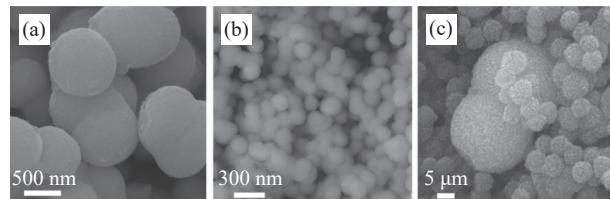
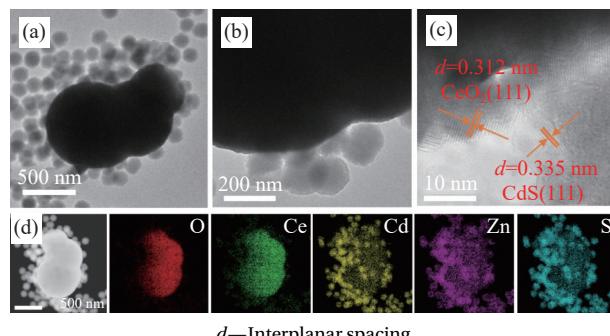
图 4 CZS-0.3 (a)、 CeO_2 (b)、10%CCZS-0.3 (c) 的 SEM 图像Fig. 4 SEM images of CZS-0.3 (a), CeO_2 (b) and 10%CCZS-0.3 (c)

图 5 ((a)~(c)) 10%CCZS-0.3 的 HR-TEM 图像；(d) 10%CCZS-0.3 的 EDS mapping

Fig. 5 ((a)~(c)) HR-TEM images of 10%CCZS-0.3; (d) EDS mapping of 10%CCZS-0.3

2.2 样品的表面化学组成及官能团

CZS-0.3、 CeO_2 、10%CCZS-0.3 异质结的 XPS 图谱如图 6 所示。由图 6(a) 可见，CZS-0.3 和 CeO_2 分别由 Zn、Cd、S 和 Ce、O 元素，10%CCZS-0.3 异质结由 Zn、Cd、S 和 Ce、O 元素组成，与化学成分吻合。在 CZS-0.3 的 S2p HR-XPS 谱图 (图 6(b)) 中，由于化学结构环境不同，出现了两个主要特征峰，分别为 159.20 eV(S2p_{3/2}) 和 160.48 eV(S2p_{1/2})。如图 6(c) 所示，CZS-0.3 的 Zn2p HR-XPS 谱图出现了两个主要特征峰，结合能为 1 022.04 和 1 045.04 eV，对应于 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2}。如图 6(d) 所示，CZS-0.3 中 Cd3d 的特征峰分别为 403.36 eV 和 409.66 eV，对应于 Cd3d_{3/2} 和 Cd3d_{5/2}。由于 CZS-0.3 纳米球和 CeO_2 纳米球之间的强相互作用，10%CCZS-0.3 异质结的 S2p、Zn2p、Cd3d 分别向低结合能位置移动。图 6(e) 中 529.16 eV 和 530.78 eV 处的 O1s 峰分别对应于 10%CCZS-0.3 异质结的晶格氧和吸附氧。如图 6(f) 所示，10%CCZS-0.3 异质结出现 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} ，有利于 CeO_2 中氧空位的形成和两个离子之间的电子转移^[19]。对于 CeO_2 ，881.77、885.11、888.70 和 897.46 eV 处的特征峰属于 $\text{Ce}3d_{5/2}$ 。900.63、902.38、906.95 和 916.55 eV 处的特征峰属于 $\text{Ce}3d_{3/2}$ 。与 CZS-0.3 复合后， $\text{Ce}3d_{5/2}$ 的特征峰变为 882.11、

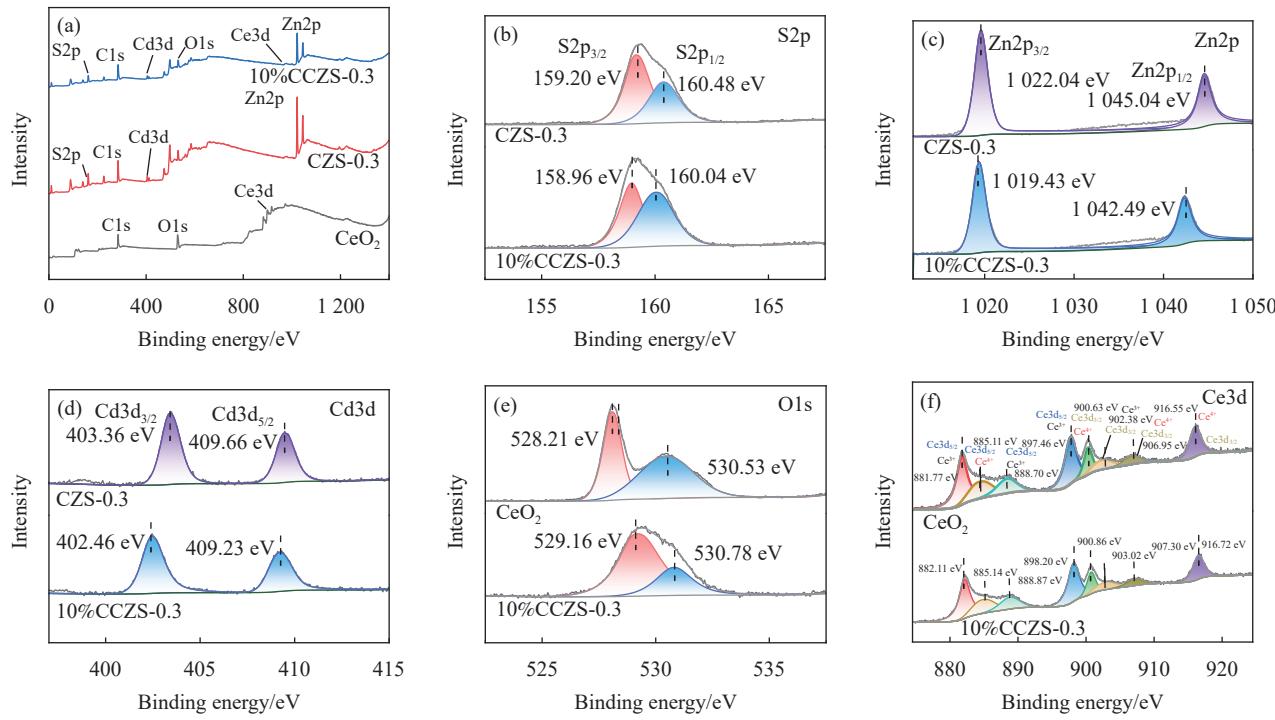


图 6 (a) 样品的 XPS 全谱; 样品的 XPS: (b) S2p; (c) Zn2p; (d) Cd3d; (e) O1s; (f) Ce3d

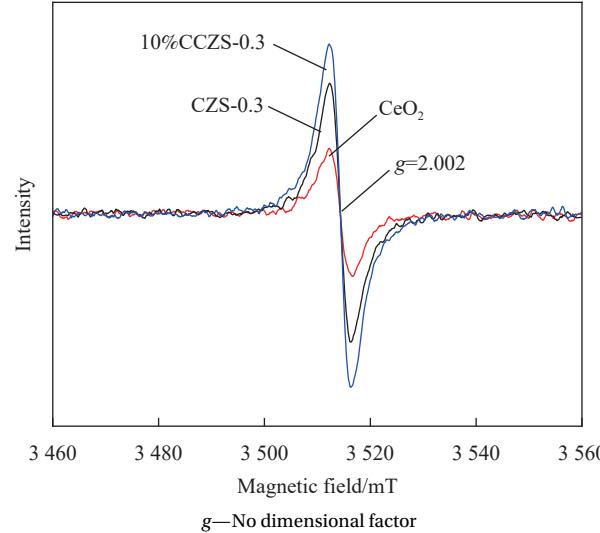
Fig. 6 (a) XPS full spectra of the sample; XPS of the sample: (b) S2p; (c) Zn2p; (d) Cd3d; (e) O1s; (f) Ce3d

885.14、888.87 和 898.20 eV。同时, Ce $3d_{3/2}$ 的峰值向 900.86、903.02、907.30 和 916.72 eV 偏移。与 CZS-0.3 和 CeO₂ 相比, 10%CCZS-0.3 异质结的结合能差异的原因在于其具有界面相互作用, 有利于光诱导载流子的迁移。

样品的电子顺磁共振波谱 (EPR) 结果如图 7 所示。CZS-0.3 和 CeO₂ 表现出相对较高的 EPR 强度 ($g=2.002$), 表明在样品中存在大量的 O、S 空位。10%CCZS-0.3 纳米异质结的 EPR 信号明显强于 CZS-0.3 和 CeO₂, 表明了 10%CCZS-0.3 中有更多的 O、S 空位, 有利于光诱导产生光催化反应的电荷载流子, 提供更多的活性位点。

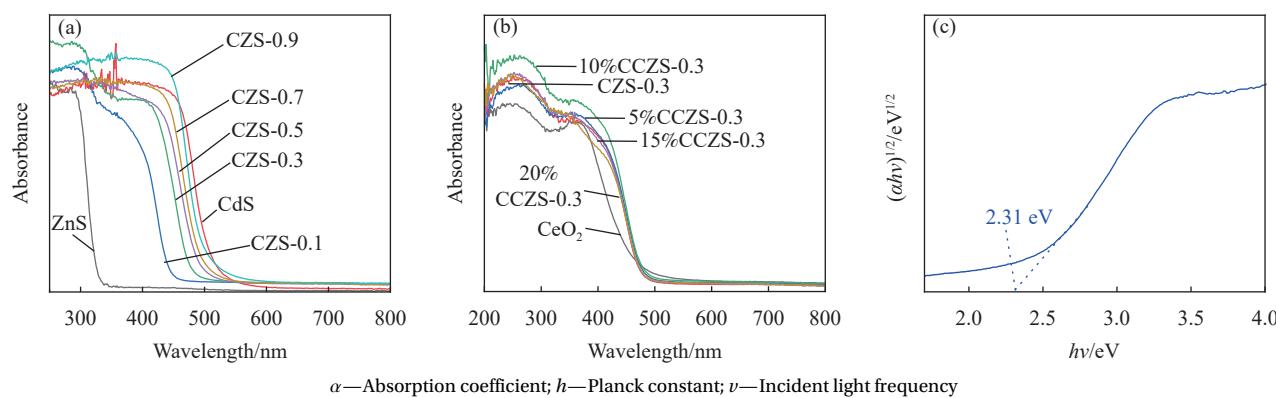
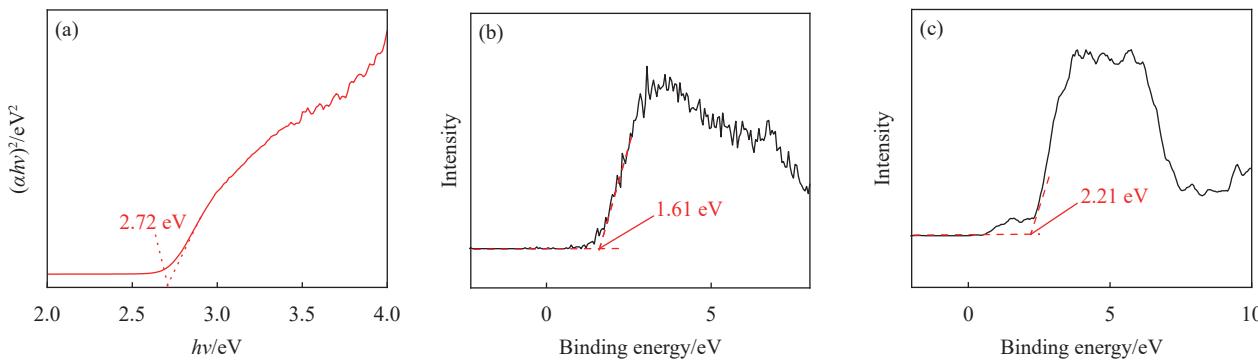
2.3 样品的光学吸收性能

样品的 UV-vis DRS 如图 8(a) 所示。由图 8(a) 可知, CdS、CZS-X 固溶体在可见光区均有吸收。ZnS 的吸收边为 340 nm, 带隙 (E_g) 为 3.78 eV。形成固溶体后, 随着 X 值 (Cd²⁺量) 的增加, 吸收边逐渐红移, CdS(X=1) 的吸收边为 513 nm, E_g 为 2.28 eV。因此, CZS-X 固溶体的能带结构可以通过 Cd²⁺/Zn²⁺ 的比值进行精确调控。由图 8(b) 可见, 10%CCZS-0.3 异质结具有相似的吸收边。通过公式计算 CZS-0.3、CeO₂ 的能带隙 (E_g)。由图 8(c)、图 9(a) 可见, CeO₂、CZS-0.3 的带隙分别为 1.61 eV、2.21 eV。此外, 采用 XPS 价带谱图可得

图 7 CeO₂、CZS-0.3、10%CCZS-0.3 的 EPR 图谱Fig. 7 EPR spectra of CeO₂, CZS-0.3, 10%CCZS-0.3

(图 9(b)、图 9(c)) CeO₂ 和 CZS-0.3 的价带电位分别为 1.61 eV、2.21 eV。

样品带隙宽度的密度泛函理论 (DFT) 计算结果如图 10 所示。CeO₂ 和 CZS-0.3 的带隙计算值分别为 2.41 eV (图 10(a)) 和 2.83 eV (图 10(c)), 与 UV-Vis DRS 谱计算基本一致。由 CeO₂、CZS-0.3 的态密度 (DOS) (图 10(b)、图 10(d)) 可知, CeO₂ 的价带和导带由 O 的 s 和 Ce 的 d 轨道组成, CZS-0.3

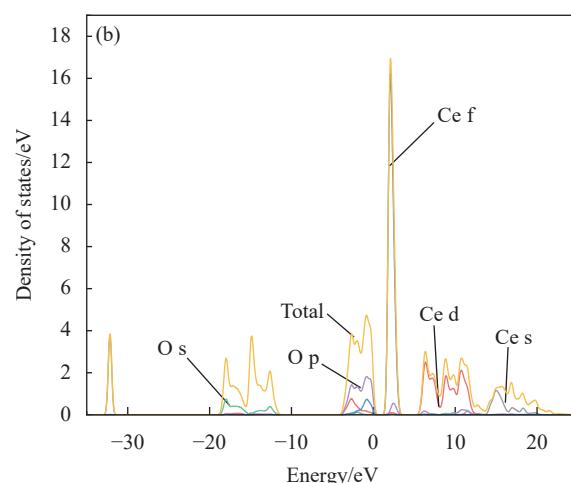
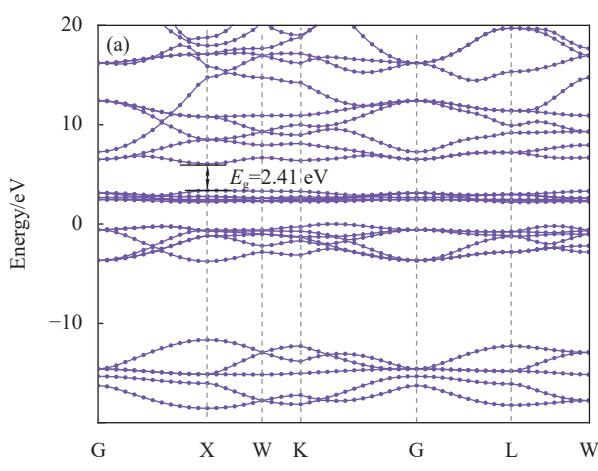
图 8 (a) CZS-X 的 UV-Vis DRS 谱图; (b) CeO_2 、CZS-0.3 和 10%CCZS-0.3 的 UV-Vis DRS 谱图; (c) CeO_2 的带隙Fig. 8 (a) UV-Vis DRS of CZS-X; (b) UV-Vis DRS of CeO_2 , CZS-0.3 and 10%CCZS-0.3; (c) Band gap of CeO_2 图 9 (a) CZS-0.3 的带隙; (b) CeO_2 的 XPS 价带谱; (c) CZS-0.3 的 XPS 价带谱Fig. 9 (a) Band gap of CZS-0.3; (b) Valence-band spectrum of CeO_2 ; (c) Valence-band spectrum of CZS-0.3

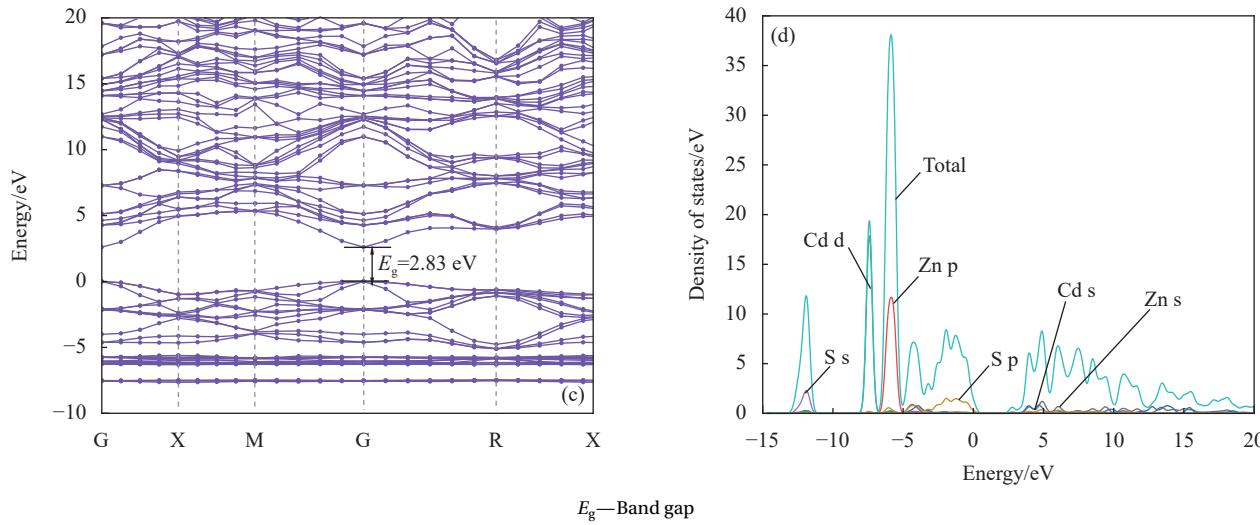
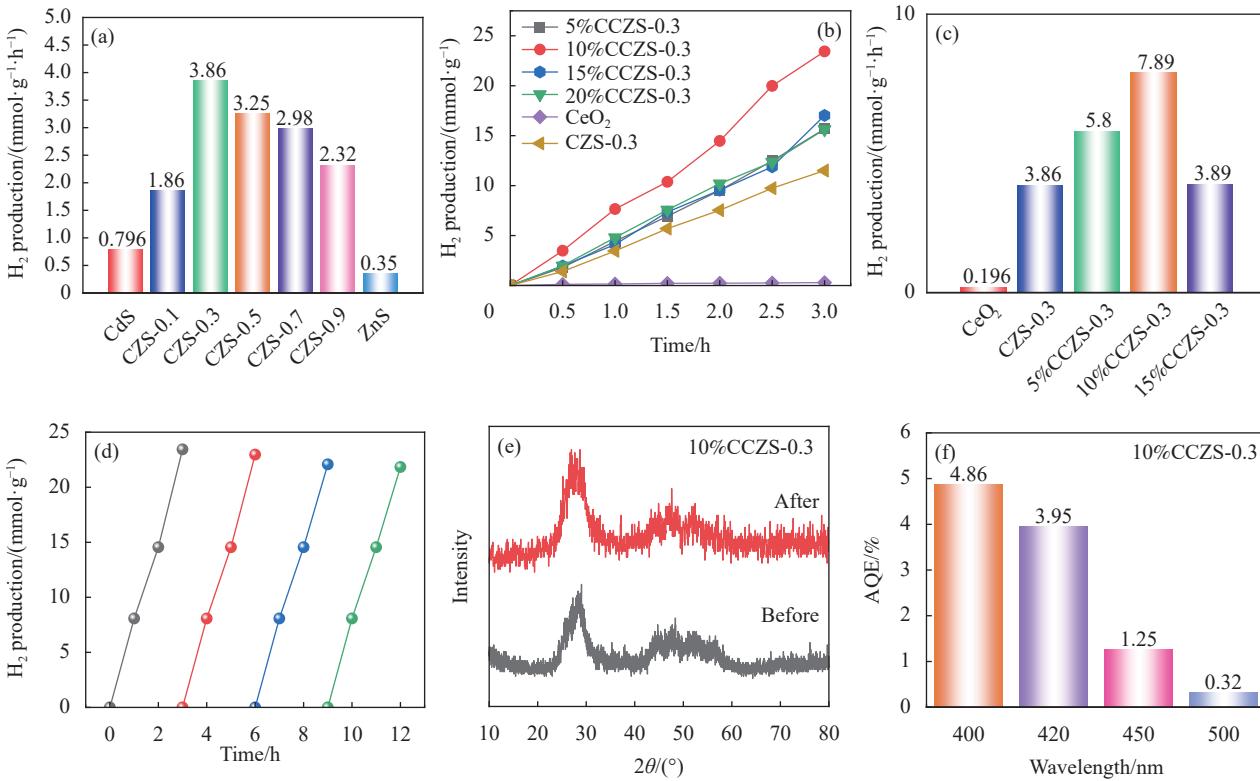
的价带和导带由 S 的 p、s 和 Cd 的 s、d 轨道组成。

2.4 样品的光催化产氢性能

图 11 为 CZS-X、 CeO_2 、CZS-0.3 及 $y\%$ CCZS-0.3 异质结的可见光催化产氢性能。由图 11(a) 可知, CZS-0.3 的析氢速率最高, 约为 $3.86 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。如图 11(b) 所示, 随着 CeO_2 掺杂量的增加, 样品的析氢速率增加, 当 CeO_2 掺杂量为 10wt% 时,

样品的析氢速率最大。随着 CeO_2 掺杂量的进一步增加, 析氢活性显著下降, 这可能是由于过量的 CeO_2 增加了 CZS-0.3 的团聚, 降低了界面电荷转移效率。同时, 过量负载 CeO_2 也抑制了 CZS-0.3 对光的吸收, 从而减弱了光催化活性。由图 11(c) 可知, 10%CCZS-0.3 的析氢速率为 $7.89 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 分别是 CeO_2 的 40.25 倍、CZS-0.3 的 2.04 倍。可



图 10 (a) CeO_2 的能带结构; (b) CeO_2 的态密度; (c) CZS-0.3 的能带结构; (d) CZS-0.3 的态密度Fig. 10 (a) Band structure of CeO_2 ; (b) Density of states of CeO_2 ; (c) Band structure of CZS-0.3; (d) Density of states of CZS-0.3图 11 (a) CZS-X 的光催化产氢性能; (b) CeO_2 、 $\gamma\%$ CCZS-0.3 的光催化产氢性能; (c) $\gamma\%$ CCZS-0.3 的光催化产氢性能; (d) 10%CCZS-0.3 的产氢稳定性试验; (e) 10%CCZS-0.3 反应前后 XRD 图谱; (f) 10%CCZS-0.3 的量子效率 (AQE)Fig. 11 (a) Photocatalytic hydrogen production of CZS-X; (b) Photocatalytic hydrogen production of CeO_2 and $\gamma\%$ CCZS-0.3; (c) Photocatalytic hydrogen production of $\gamma\%$ CCZS-0.3; (d) Hydrogen production stability of 10%CCZS-0.3; (e) XRD patterns of before and after reaction of 10%CCZS-0.3; (f) Apparent quantum efficiency (AEQ) of 10%CCZS-0.3

见，异质结的形成有利于光生电子空穴对的转移，使更多的电子积聚在催化剂表面，从而实现优越的光催化析氢活性。此外，在 10%CCZS-0.3 异质结结构中 CeO_2 可以作为电子受体和传输体，将

CZS-0.3 的导带电子快速转移到 CeO_2 上，使光催化析氢速率显著增强。

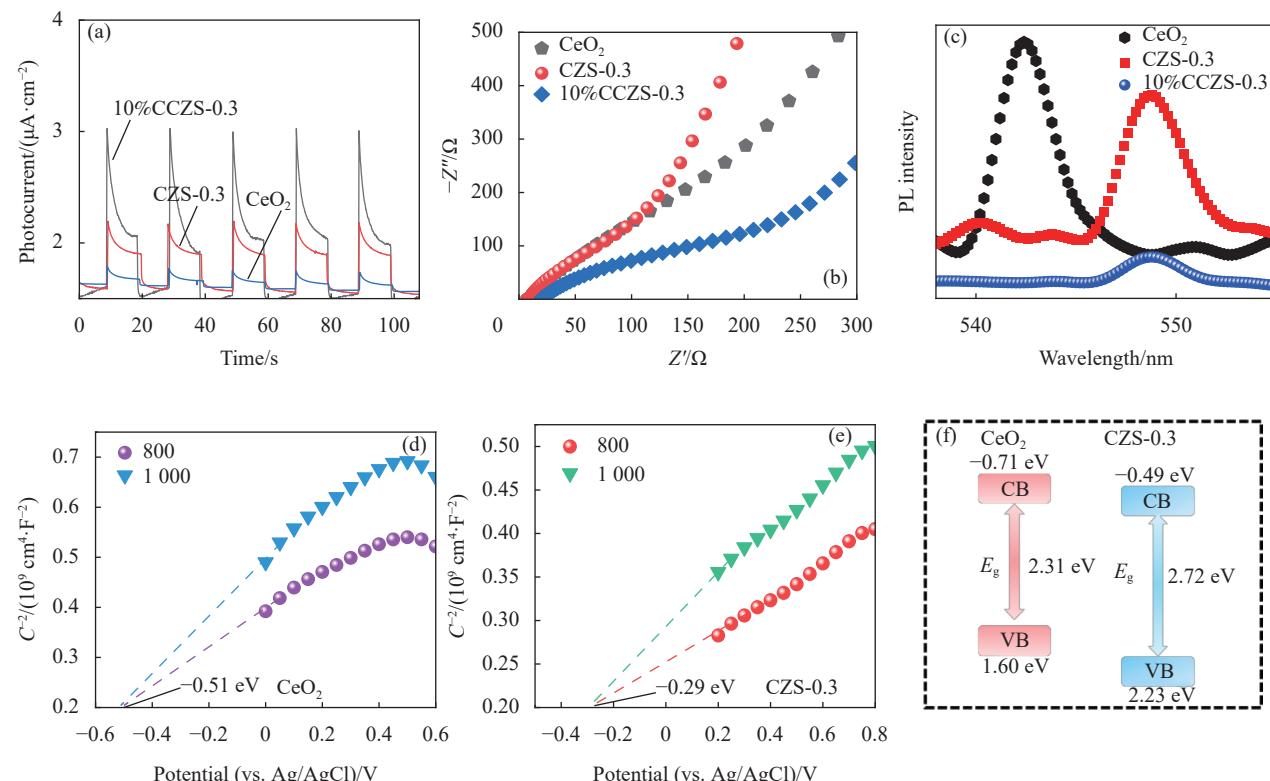
由图 11(d) 所示，考察了 10%CCZS-0.3 异质结的光催化析氢稳定性，经过第 4 个循环后，产氢

率仍保持在 80%。可见, 10%CCZS-0.3 异质结不仅具有良好的析氢活性, 而且具有良好的重复使用性能。如图 11(e) 所示, 反应前后的 XRD 图谱几乎保持不变。10%CCZS-0.3 异质结的量子效率 (AQE) 如图 11(f) 所示。在 400 nm 入射波长下, 10%CCZS-0.3 异质结的 AQE 值最高为 4.86%, 可以看出, 随着入射光的波长变大, 析氢 AQE 的 10%CZS-0.3 复合光催化剂呈逐渐下降趋势。这说明 10%CCZS-0.3 异质结在可见光范围内具有良好的光响应, 并且可以在较低的光电流密度下被激活, 这使得它更容易通过产生光激发电子。

2.5 样品的电化学性质

图 12(a) 为各样品的瞬态光电流谱。10%CCZS-0.3 具有高的光电流强度, 约为 $3.03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 是 CeO_2 ($1.76 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 的 1.7 倍、CZS-0.3 ($2.19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 的 1.4 倍, 表明 10%CCZS-0.3 异质结具有高的光生载流子分离和传输性能。图 12(b) 为 CeO_2 、CZS-0.3 和 10%CCZS-0.3 的电化学阻抗图。样品的电化学阻抗弧半径呈现出 $\text{CeO}_2 > \text{CZS}-0.3 > 10\%\text{CCZS}-0.3$

的趋势, 10%CCZS-0.3 有最小的弧半径, 表明 10%CCZS-0.3 异质结具有高的电子传输效率。样品在激发波长为 480 nm 时的光致发光图谱 (PL) 如图 12(c) 所示。 CeO_2 的 PL 特征峰为 542 nm, CZS-0.3、10%CCZS-0.3 的 PL 特征峰均为 548 nm。然而, 10%CCZS-0.3 的 PL 强度最低, CeO_2 的 PL 强度最高, 说明 CZS-0.3 的掺杂降低了 CeO_2 的光生载流子复合率。样品的 Mott-Schottky 曲线如图 12(d) 和图 12(e) 所示, CeO_2 和 CZS-0.3 是 n 型半导体。 CeO_2 和 CZS-0.3 的平带电位 (E_{fb}) 分别为 -0.51 V 和 -0.29 V 。一般来说, n 型半导体的导带电位 (E_{CB}) 比 E_{fb} 负 0.2 V 。因此, CeO_2 和 CZS-0.3 的 E_{CB} 分别为 -0.71 V 和 -0.49 V (vs. NHE)。 CeO_2 和 CZS-0.3 的带隙分别为 2.31 eV 和 2.72 eV 。计算 CeO_2 和 CZS-0.3 的价带电位 (E_{VB}) 分别为 1.60 V 和 2.23 V (vs. NHE), 与 XPS 价带谱测量的结果基本一致。CZS-0.3 和 CeO_2 的能带结构如图 12(f) 所示。可见, 从能带结构匹配性来说, CeO_2 和 CZS-0.3 可以形成 Z-scheme 异质结。



Z'—Real part of impedance; Z''—Imaginary part of impedance; C^{-2} —Inverse of the square of the capacitance; CB—Conduction band; VB—Valence band

图 12 CeO_2 、CZS-0.3、10%CCZS-0.3 的瞬态光电流谱 (a)、电化学阻抗谱 (b)、光致发光 (PL) 光谱 (c); ((d), (e)) CZS-0.3 和 CeO_2 的 Mott-Schottky 曲线; (f) CZS-0.3 和 CeO_2 的能带结构示意图

Fig. 12 Transient photocurrent responses (a), EIS spectra (b), PL spectra (c) of CeO_2 , CZS-0.3 and 10%CCZS-0.3; ((d), (e)) Mott schottky curves of CZS-0.3 and CeO_2 ; (f) Band structure of CZS-0.3 and CeO_2

2.6 样品的光催化活性增强机制

由 TEM 结果可知，异质结的接触面主要为 $\text{CeO}_2(111)$ 、 $\text{CdS}(111)$ 晶体表面。由 DFT 计算的 $\text{CeO}_2(111)$ 、CZS-0.3(111) 表面的功函数分别为 2.17 eV、4.23 eV (图 13)。可见，CZS-0.3 的费米能级小于 CeO_2 ，这与 XPS 的结合能偏移结果一致。电子通过内部电场从较高的费米能级流向较低的费米能级 [20]，直到费米能级达到平衡，这导致电子在较低的费米能级内积累，呈现负电荷，而较高的费米能级则呈现更多的正电荷。费米能级的重排调整了样品的能带结构，促进了光诱导电荷的输运，进一步提高了光催化活性。

综上所述，光催化产氢机制如图 14 所示。首先，如图 14(a) 所示， CeO_2 费米能级高于 CZS-0.3

的费米能级。当两相接触时，电子将从 CeO_2 催化剂流向 CZS-0.3 催化剂，直到它们的费米能级相等，同时，在异质结界面处形成能带弯曲现象。 CeO_2 由于电子损失在异质界面处带正电，CZS-0.3 由于获得电子在异质界面处带负电。因此，在 10%CCZS-0.3 异质结界面处形成内置电场 [21] (图 14(b))。光照下， CeO_2 和 CZS-0.3 的电子从价带 (VB) 激发到导带 (CB)，CZS-0.3 的 CB 的光电子转移到 CeO_2 的 VB，并与 CeO_2 的 VB 的空穴复合。 CeO_2 积累的光电子与 H^+ 反应生成 H_2 ，CZS-0.3 的 VB 中的空穴被 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 消耗生成氧化物 (图 14(c))，空位的存在增加了催化剂的缺陷水平，降低了催化剂的带隙，提高了载流子分离效率 [22]，延长了载流子寿命。总之，内部电场的形成、能

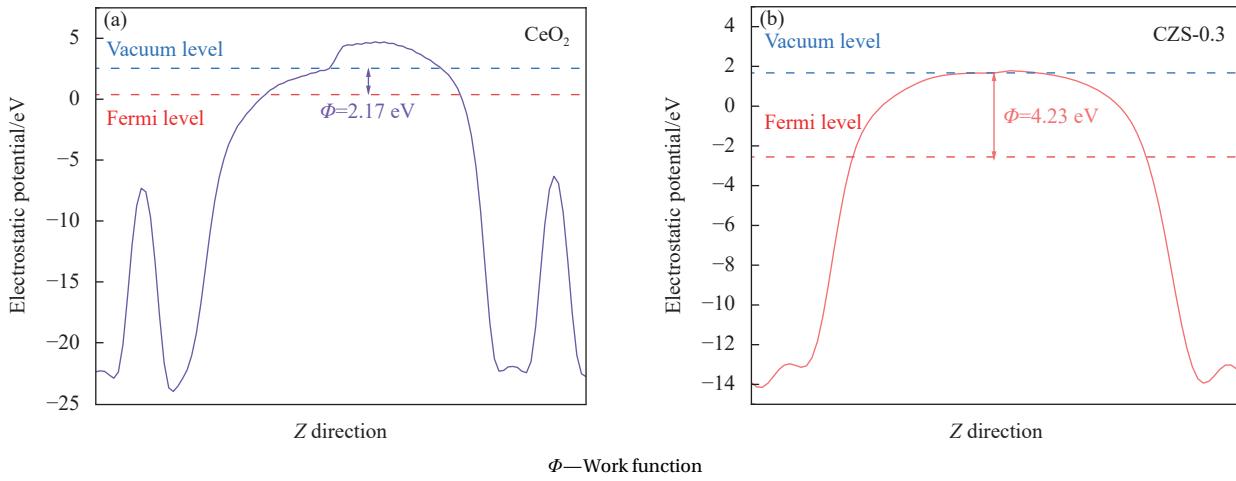


图 13 CeO₂ (a) 和 CZS-0.3 (b) 的功函数

Fig. 13 Work function calculation of CeO₂ (a) and CZS-0.3 (b)

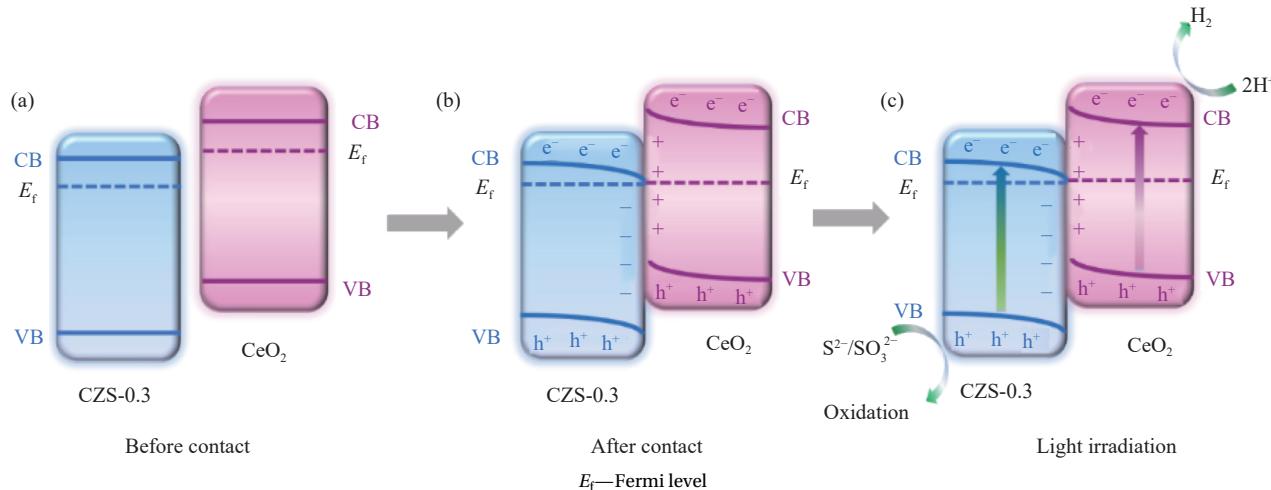


图 14 光催化产氢机制示意图：(a) CeO_2 与 CZS-0.3 接触前；(b) CeO_2 与 CZS-0.3 形成异质结后；(c) 光照下 10%CCZS-0.3 异质结光生电荷转移途径

Fig. 14 Schematic diagram of photocatalytic hydrogen production mechanism: (a) Before forming heterojunction; (b) After forming heterojunction;

(c) Photogenerated charge transfer pathway of 10%CCZS-0.3 heterojunction under light

带边缘弯曲和双空位的协同作用加速了电子的转移, 提高了光催化的效率。

3 结论

(1) 采用溶剂热法煅烧法制备了 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (CZS-X) 固溶体和 $\text{CeO}_2/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ($y\%$ CCZS-0.3) 异质结。

(2) CZS-X 固溶体和 $y\%$ CCZS-0.3 异质结在可见光照射下能有效地分解水制氢。10%CCZS-0.3 的析氢速率为 $7.89 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 分别是 CeO_2 、CZS-0.3 的 40.25、2.04 倍。

(3) CeO_2 和 CZS-0.3 形成了 Z 型异质结结构, 在 10%CCZS-0.3 异质结界面处形成内置电场, 减少了光生载流子的重组, 增加了光生电子的积累, 从而提高了光催化活性。

参考文献:

- [1] ZENG R, CHENG C, XING F, et al. Dual vacancies induced local polarization electric field for high-performance photocatalytic H_2 production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121680.
- [2] JIANG K B, HUANG W Q, SONG T T, et al. Photobreeding heterojunction on semiconductor materials for enhanced photocatalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(43): 2304351.
- [3] LUAN X, YU Z, ZI J, et al. Photogenerated defect-transit dual S-scheme charge separation for highly efficient hydrogen production[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(42): 2304259.
- [4] JADHAV S R, MOHITE S V, LEE C, et al. In-situ synthesized oxygen vacancy filled $\text{ZnS}/\text{Vo-ZnO}$ heterojunction photocatalysts for efficient H_2 production[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 38: e00731.
- [5] YU L, LI X, DUAN L, et al. Oxygen vacancies-induced dendritic $\text{SrTiO}_3/\text{CdS}$ p-n heterostructures photocatalyst for ultrahigh hydrogen evolution[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(14): 2300259.
- [6] AN S, ZHANG L, DING X, et al. A general strategy for the enhanced H_2 production performance of CdS /noble metal sulfide nanorods photocatalysts by cation exchange[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 664: 848-856.
- [7] SONG Y, ZHENG X, YANG Y, et al. Heterojunction engineering of multinary metal sulfide-based photocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(11): 2305835.
- [8] WU P, LIU H, XIE Z, et al. Excellent charge separation of NCQDs/ ZnS nanocomposites for the promotion of photocatalytic H_2 evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(13): 16601-16611.
- [9] XING J, WANG Y, SHI G, et al. Defective $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}/1\text{T}-2\text{H MoS}_2$ Z-scheme heterojunctions: Rational design with efficient charge transfer for enhanced photocatalytic H_2 generation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 988: 174302.
- [10] MING Y, CHENG Z, SHI S, et al. Nanoarchitectonics toward full coverage of CdZnS nanospheres by layered double hydroxides for enhanced visible-light-driven H_2 evolution[J]. *Small*, 2024, 20(28): 2309750.
- [11] YANG L, TIAN Q, WANG X, et al. Interfacial-engineered $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{MnCdS}$ heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(17): 2300403.
- [12] ZHANG W, HUANG Z, ZHANG L, et al. Construction of zinc-oxygen double vacancies BiOCl/ZnS Z-scheme heterojunction and photocatalytic degradation of norfloxacin[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109979.
- [13] ZHENG Y, WANG Y, MANSOOR S, et al. Tuning electrons migration of dual S defects mediated $\text{MoS}_{2-x}/\text{ZnIn}_2\text{S}_{4-x}$ toward highly efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Small*, 2024, 20(33): 2311725.
- [14] YAN Y Q, WU Y Z, WU Y H, et al. Recent advances of CeO_2 -based composite materials for photocatalytic applications[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(14): e202301778.
- [15] GAO X, HE H, ZHU W, et al. Continuously flow photo-thermal catalysis efficiently CO_2 reduction over S-scheme 2D/0D $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}-\text{OVs}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ heterojunction with strong interfacial electric field[J]. *Small*, 2023, 19(12): 2206225.
- [16] ZOU X, SUN B, WANG L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by $\text{SnS}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}$ heterojunction: Multi-electric field modulation through oxygen vacancies and Z-scheme charge transfer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148818.
- [17] CHEN C, LI Q, WANG F, et al. Dual-vacancies modulation of 1T/2H heterostructured MoS_2 - CdS nanoflowers via radiolytic radical chemistry for efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 661: 345-357.
- [18] ZHANG C, WANG Y, ZHANG X, et al. Self-nitrogen-doped carbon spheres assisted CeO_2 composites as a bifunctional adsorbent/photocatalyst for CO_2 photoreduction[J]. *Fuel*, 2024, 362: 130848.
- [19] SHEN C H, CHEN Y, XU X J, et al. Efficient photocatalytic H_2 evolution and Cr(VI) reduction under visible light using a novel Z-scheme $\text{SnIn}_4\text{S}_8/\text{CeO}_2$ heterojunction photocatalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126217.
- [20] GAO Z, SHI L, YAN F, et al. Two-dimensional supramolecular polymers based on selectively recognized aromatic cation- π and donor-acceptor motifs for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(21): e202302274.
- [21] LI Y, WAN S, LIANG W, et al. D-A conjugated polymer/ CdS S-scheme heterojunction with enhanced interfacial charge transfer for efficient photocatalytic hydrogen generation[J]. *Small*, 2024, 20(31): 2312104.
- [22] ZHANG X L, YUAN N, LI Y, et al. Fabrication of new MIL-53(Fe)@ TiO_2 visible-light responsive adsorptive photocatalysts for efficient elimination of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131077.