DOI：10.19789/j.1004-9398.2023.05.008
文献引用：朱兴伟，李治，顾修全. $CdIn_2S_4$光催化剂的合成及水分解产氢实验设计[J]. 首都师范大学学报（自然科学版），2023，44（5）：46-51.
ZHU X W，LI Z，GU X Q. Experiment design of $CdIn_2S_4$-related photocatalysts for splitting water into H_2[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2023，44（5）：46-51.

$CdIn_2S_4$光催化剂的合成及水分解产氢实验设计*

朱兴伟[1]，李　治[2]，顾修全[2**]

（1. 安徽医学高等专科学校公共基础学院，安徽 合肥　230601；
2. 中国矿业大学材料与物理学院，江苏 徐州　221116）

摘要：设计了一种新型的光催化剂产氢性能实验，以水热法合成出$CdIn_2S_4$（CIS）微球，探究磷掺杂对CIS材料光催化产氢性能的影响规律。结果表明，CIS样品250 ℃煅烧的磷具有最佳的光催化性能，其产氢速率为纯CIS的2.4倍。催化性能的增强，归结于磷掺杂降低了CIS的禁带宽度，增强了其在可见光波段的光吸收，使得更多的光生电子与空穴参与到光催化水分解反应中。本实验不仅能加深学生对半导体能带结构和光催化原理等基础知识的理解，还可通过对实验操作、现象观察与结果分析等环节加强学生创新能力的培养。

关键词：光催化；$CdIn_2S_4$；综合实验；产氢；水分解
中图分类号：TQ116.2；TQ426　　**文献标识码**：A

Experiment design of $CdIn_2S_4$-related photocatalysts for splitting water into H_2*

ZHU Xingwei[1]，LI Zhi[2]，GU Xiuquan[2**]

（1. School of General Courses，Anhui Medical College，Hefei Anhui　230601；2. School of Materials Science and Physics，China University of Mining and Technology，Xuzhou Jiangsu　221116）

Abstract：A new photocatalyst for H_2 production performance experiment was designed，and $CdIn_2S_4$（CIS）microspheres were synthesized by hydrothermal method to explore the effect of phosphorus doping on the photocatalytic H_2 production performance of CIS materials. The results show that the phosphorus-doped CIS sample calcined at 250 ℃ has the best photocatalytic performance，and its H_2 production rate is 2.4 times that of pure CIS. The enhancement of catalytic performance is attributed to the fact that phosphorus doping reduces the bandgap width of CIS and the enhancement of its optical absorption in the visible light band，making more photogenerated electrons and holes participate in the photocatalytic water decomposition reaction. This experimental project can not only deepen students' understanding of the basic knowledge of semiconductor energy band structure and photocatalysis principle，but also cultivate students' innovative ability through experimental operation，phenomena observation and result analysis.

收稿日期：2022-11-09
* 安徽省教育厅高校优秀青年人才支持计划一般项目（gxyq2021261）
** 通信作者：xqgu@cumt.edu.cn

Keywords：photocatalysis；$CdIn_2S_4$；comprehensive experiment；hydrogen production；water decomposition

CLC：TQ116.2；TQ426　　**DC**：A

0　引　言

氢气（H_2）被广泛认为是一种清洁的可再生能源，开发可持续的制氢途径不仅可以解决日益增长的能源需求，同时对减少CO_2排放和环境污染具有全球重要意义。在包括天然气分解、煤炭气化和水电解在内的各种技术中，光催化分解水被认为是最有前途的制氢方法之一，被誉为化学中的“圣杯”[1-3]。同电解水和工业天然气制氢等技术相比，光催化技术的优势在于可以利用地球上丰富的太阳能和水资源低成本制氢。然而，光催化制氢也存在着一些问题和不足，如很难找到一种合适的催化材料能够快速、连续稳定地分解水产生H_2，在光催化过程中，需要持续搅拌以免催化剂材料聚集、下沉。近年来，研究者相继发展了多种半导体光催化剂，且在光催化产氢领域取得了丰硕成果：Nishiyama等[4]通过排列1 600个反应器单元，成功在东京大学内建造了1个100 m^2规模的原型光催化太阳能制氢系统，使用的光催化剂为掺铝钛酸锶颗粒，太阳能产氢（solar to hydrogen，STH）效率能达到0.76%，可安全稳定运行几个月；Zhao等[5]提出一种全新的“氢农场”策略，该策略基于粉末纳米$BiVO_4$颗粒光催化太阳能分解水制氢，STH可达到1.80%，是目前国际上报道的基于粉末纳米颗粒光催化分解水体系STH的最高值；Zhang等[6]以单原子Cu锚定TiO_2，成功制备新型光催化剂并且实现了单原子Cu在TiO_2上的高负载量（质量百分比为1.50%），该光催化剂在365 nm紫外光辐照下的分解水制氢量子效率可高达56.00%。然而，这些学术前沿热点似乎远离本科生的学习过程，很少出现在本科生的实验教学中，尤其是学生的基础化学和材料科学实验课。一流大学建设的一个重要内容就是要培养一流人才，培养人才必须从本科阶段抓起，因而，设置光催化分解水实验是必要的。

从太阳能分解水制氢的长远目标考虑，利用粉末纳米颗粒光催化剂及光电催化体系，实现规模化太阳能分解水制氢仍然是亟需攻克的方向。常见的光催化材料包括TiO_2、g-C_3N_4和α-Fe_2O_3等，但这些材料或者禁带宽度大，对太阳光响应弱，或者稳定性差，难以适合长时间分解水产氢[7-12]。当前已有很多研究聚焦于CdS纳米结构（其禁带宽度为2.4 eV）的光催化性质，但该材料易于发生光腐蚀，光催化稳定性不足，难以商业化应用[13-17]。相比CdS材料，三元硫化物半导体$CdIn_2S_4$（简称CIS）材料具有更窄的带隙（2.2 eV）和更高的稳定性，因而是一种更有前途的可见光响应光催化材料，已经引起人们的广泛关注[18-21]。但CIS材料也存在着载流子分离能力不足、电荷传输慢等缺点，制约了其光催化产氢活性的进一步提升。通过对TiO_2和CdS等光催化剂的研究经验表明，可通过元素掺杂、助催化剂改性、形貌调控、热处理或等离子体处理等手段拓宽光催化材料的光吸收范围、表面积和活性位点，进而达到增强其光催化产氢速率的目的。磷元素（P）掺杂也已经被应用在CdS相关材料的能带调控上，P掺杂被期望能够替代S原子的晶格位置，并且将导致CdS的导带和价带位置负向偏移[22-24]。这也意味着从理论上而言，对CIS材料进行P掺杂调控能带是可行的，尽管目前还没有这方面的实验报道。

本文针对CIS作为光催化产氢材料性能上的不足，通过设计实验对其进行掺杂磷以调控能带结构进而达到增强材料光催化性能的目的。本文不仅介绍了实验内容和组织方式，还介绍如何搭建一个光催化产氢装置对材料的性能进行表征。本实验不仅为学生提供一次深入理解材料合成、表征和用于光催化制氢应用的机会，同时运用扫描电镜和X射线衍射等多种手段对结果进行分析，继而加强学生对大型仪器设备的认识。

1　实验部分

1.1　实验主要仪器与试剂

（1）试剂。硫酸镉（分析纯）、氯化铟（分析纯）、乙二醇（分析纯）、硫代乙酰胺（TAA，分析纯）、次磷酸钠（$Na_2H_2PO_2$，分析纯）、无水乙醇（99%）和甲醇（99%），以上试剂均购自国药集团上海化学试剂有限公司。实验用水均为去离子水。

（2）仪器。气相色谱仪（GC-2030，日本岛津），磁力搅拌器（HJ6，常州白塔新宝仪器厂），X射线衍

射仪(DX-2700BH,丹东浩源),扫描电子显微镜(S8280,日本日立),紫外-可见-近红外分光光度计(Cary 300,美国安捷伦),离心机(TGL15B,上海安亭科学仪器厂),真空干燥箱(DHG-9076A,上海精宏),真空管式炉(OTF-1200X,合肥科晶),精密电子天平(FA1004,上海舜宇恒平),超声清洗机(KQ218,昆山舒美),不锈钢反应釜(RNK-100,南京瑞尼克)。

1.2　实验方法

1.2.1　CIS光催化剂的制备

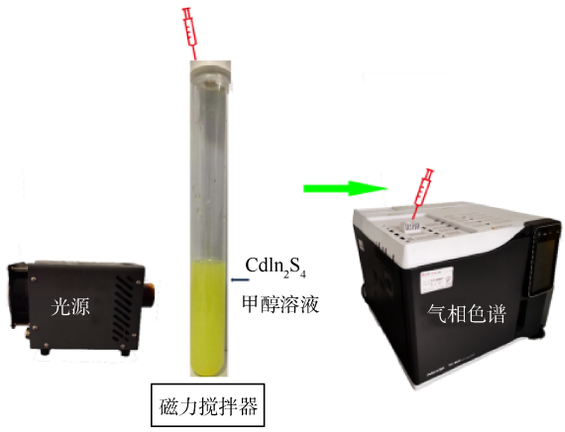
取5 mL乙二醇和25 mL去离子水倒入50 mL烧杯中,依次加入128 mg硫酸镉和221 mg氯化铟,搅拌30 min使其溶解,然后向溶液中加入150 mg TAA,继续搅拌30 min。搅拌完成后,将得到的非均匀相溶液转移至50 mL反应釜中,放入烘箱中120 ℃保温12 h,待自然冷却后取出,依次用水、乙醇离心清洗3次。取出样品放入真空干燥箱中60 ℃干燥3 h,取出产物待用。

1.2.2　P掺杂CIS光催化剂的制备

称取CIS粉末200 mg、$Na_2H_2PO_2$ 1.0 g放入研钵中研磨。将研磨好的样品放入管式炉,以5 ℃/min的升温速率,分别在225、250和275 ℃ N_2中煅烧2 h,得到P掺杂CIS材料,并分别标记为P225、P250和P275。待炉内温度降至室温,取出样品研磨,并依次用无水乙醇和去离子水离心清洗2遍,真空干燥收集产物。

1.2.3　材料的形貌、结构与光催化产氢性能评价

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)表征样品的表面微观形貌,用X射线衍射仪(X-ray diffractometer,XRD)表征样品的物相结构,采用配有积分球的紫外-可见-近红外分光光度计表征样品的漫反射吸收光谱。称取10 mg干燥样品放入试管中,依次加入12 mL水和3 mL甲醇,超声10 min使其分散。光催化产氢反应装置示意如图1所示,将上述产氢样品放置在光照箱中,每30 min取点测定H_2含量。使用300 W氙灯(PL-X300UV)照射试管,H_2的产生速率由气相色谱仪测量,该色谱仪配有MS-5A色谱柱和热导检测器。



注:图中红色标识为抽取气体的针管。

图1　光催化产氢反应装置示意

2　结果与讨论

2.1　样品的微结构与形貌

不同条件下制备样品的XRD图谱如图2所示。所有样品均在27.25°、28.50°、33.00°、40.70°、43.32°和47.41°存在较强的衍射峰,分别对应着立方晶系CIS(PDF# 27-0060)的(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面,表明CIS具有良好的结晶度。掺杂前后衍射峰的位置几乎不发生改变,表明P可能处于S原子的晶格位置,且掺杂浓度并未超过其固溶度,保持着CIS的晶体结构。同时显示250 ℃下退火处理得到的P掺杂CIS(即P250)衍射峰强度最高,表明该温度适合次磷酸钠分解以及CIS结晶化,具体原因还有待进一步揭示。X射线衍射分析这一环节可以组织学生运用Jade软件对比实验数据,从而确定材料的晶体结构和晶体类型,对于培养本科生加深晶体学和固体物理学等课程的印象十分有帮助。次磷酸钠在经过250 ℃以上温度煅烧可以分解为磷烷(PH_3),而CIS处于磷烷气氛中容易发生扩散将部分S替代为P,反应方程式为

$$2NaH_2PO_2 \xlongequal{} Na_2HPO_4 + PH_3\uparrow 。 \quad (1)$$

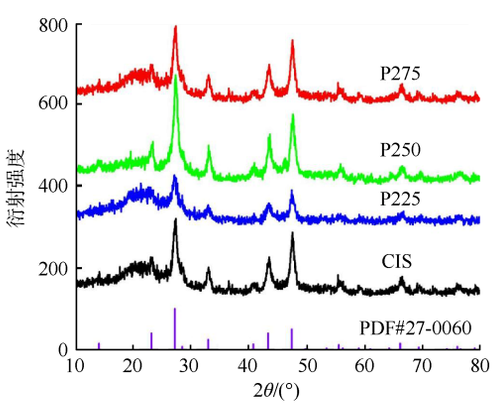


图2　不同条件下制备样品的X射线衍射(XRD)图谱

P250样品的典型SEM图像和能量色散谱(energy dispersive spectroscopy,EDS)结果如图3所示。样品的颗粒尺寸大约为2~3 μm,并且每一个微粒均

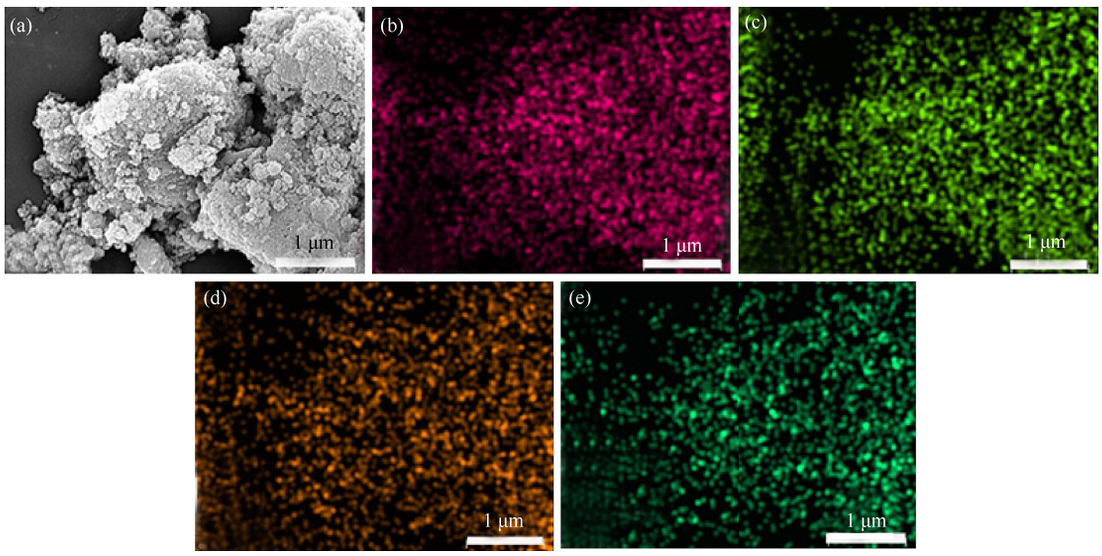


图3　P250样品的典型扫描电子显微镜(SEM)图像和能量色散谱(EDS)
(a)SEM;(b)S;(c)In;(d)P;(e)Cd

有大量纳米尺寸的颗粒团聚而成,这也符合水热合成产物的形貌预期。通过EDS面扫描结果显示,P已经被均匀掺入到CIS样品内部,并且P在样品中分布均匀。P250样品EDS面扫描不同元素组分结果如表1所示。P的原子含量约为18%,其与S的摩尔比约为9:20。P和S的原子含量之和与In、Cd之比为4:2:1,表明所合成的产物符合化学计量比。

表1　P250样品EDS面扫描不同元素组分

元素	原子数	归一化质量百分比/%	原子百分比/%
S	16	20.07	40.85
In	49	46.04	26.17
P	15	8.72	18.38
Cd	48	25.17	14.60

2.2　样品的光学性能

不同样品的紫外-可见(UV-vis)漫反射光谱如图4所示。掺杂P的CIS样品可见光吸光系数相比纯CIS得以显著提升,P275样品的吸光性能最佳。材料光吸收能力的改变也对应其颜色上的变化,插图显示,掺杂P之后的样品颜色较纯CIS的颜色要深,并且煅烧温度越高颜色也越深。样品的Tauc曲线通过下列公式将图4(a)中的曲线转化而成,并以此计算样品的基本带隙值

$$(\alpha hv)^2 = C(hv - E_g), \qquad (2)$$

式中:α是吸收系数,hv是入射光子能量,E_g是带隙值,C是常数。经过曲线拟合,可以计算出样品的E_g,其结果如图4(b)所示。纯CIS的带隙值为2.10 eV,P225样品带隙值反常增加至2.23 eV,这可能与$Na_2H_2PO_2$未完全分解有关,煅烧过程增加了CIS晶粒团聚,导致带隙值增大[25]。随着煅烧温度升至>250 ℃,带隙值显著降低,在275 ℃时带隙值≥1.77 eV。这表明掺杂P能够减少CIS带隙,这一点和P掺杂CdS的光学性能改变趋势相一致[22],从而达到充分利用太阳光谱的能量分解水产氢的目的。通过本内容学习能够加深对材料光吸收机制的认识,熟悉大型仪器设备(光谱仪)的操作使用方法,了解固体材料的颜色与其禁带宽度(带隙)间的关系,并且学会如何使用Origin等作图软件对实验数据进行分析。

2.3　样品的光催化产氢性能

CIS与P掺杂CIS材料的光催化产氢性能如图5所示。纯CIS样品3 h内的连续产氢量为0.96 mmol/g,当煅烧温度为225 ℃时,产氢量几乎不发生改变,可能是由于次磷酸钠在此温度下未能完全分解,因而掺杂量过少。此外,通过样品吸收光谱图和禁带宽度计算结果可知,二者相差不大,从而也验证了本文的推测。当煅烧温度为250 ℃时掺杂,样品的产氢量达到了最大,为2.28 mmol/g,为纯CIS样品的2.4倍,表明此温度下P掺杂的效果最好,样品光催化活性达到了最优。继续提高煅烧温度到275 ℃时,光催化产氢性能则出现了下降,3 h产氢量仅为1.53 mmol/g。推测这是因为在275 ℃下掺杂,P的掺入量过大,破坏了原有结构,因而性能出现下降。通过图5(b)更清楚直观地观察到煅烧温度对P掺杂

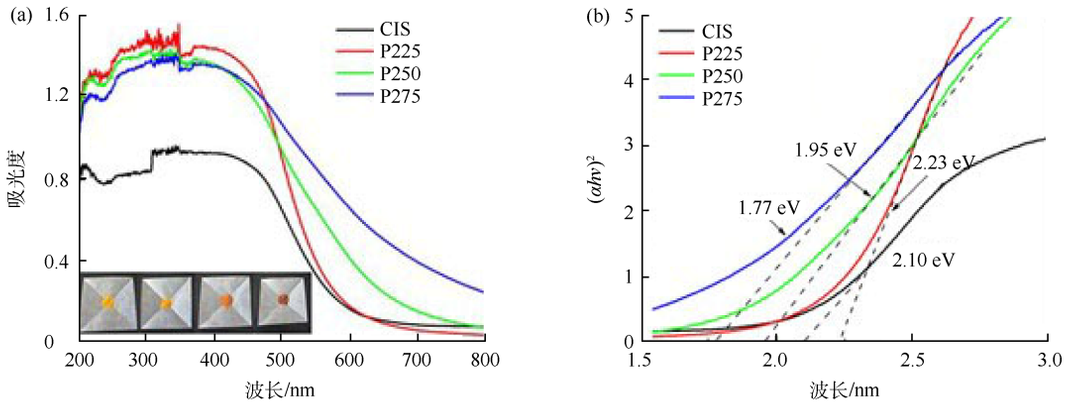


图4　不同样品的紫外-可见(UV-vis)漫反射光吸收图谱

(a)UV-Vis光吸收图谱;(b)Tauc曲线

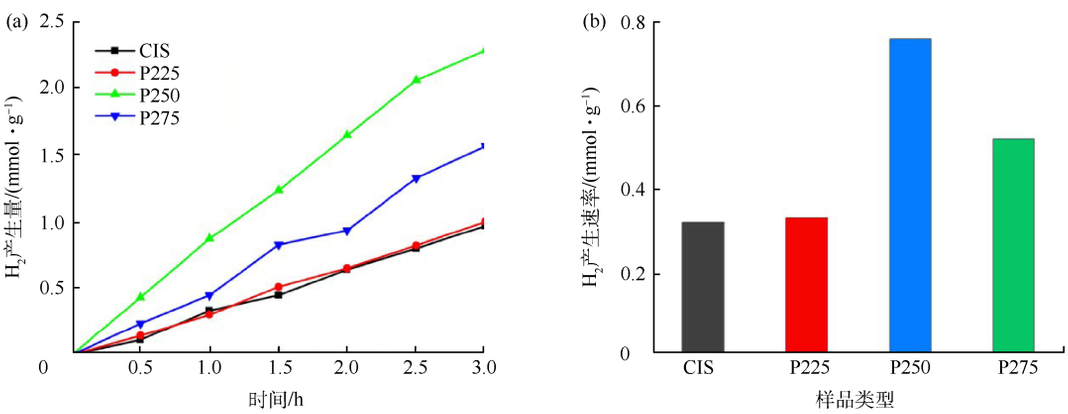


图5　CIS与P掺杂CIS材料的光催化产氢性能

(a)产氢速率曲线;(b)产氢柱状图

CIS样品的产氢性能影响特征。本内容能够综合培养本科生认清光催化产氢这一物理/化学过程,学习如何操作气相色谱仪对H_2的浓度进行测定。通过深入分析实验过程与结果,深刻理解光催化材料在该体系中的作用,进一步透过实验现象看到本质,学会独立思考,培养科研创新能力。

3　结束语

本文通过设计实验合成了适用于可见光分解水的P掺杂CIS光催化材料,通过搭建光催化反应装置探究了退火温度对材料光催化性能的影响。本实验的难点在于合成材料工艺的掌握、光催化标准实验操作和结果的对比分析。研究结果表明,通过简单"水热合成+煅烧处理"2步过程可将P均匀掺杂到CIS晶格之中。适量P掺杂可有效降低CIS材料的禁带宽度,能有效拓宽CIS材料的光谱响应范围和提升其光催化产氢性能。250 ℃下3 h退火的P掺杂CIS样品,其3 h产氢量达到了2.28 mmol/g,是纯CIS的2.4倍;当煅烧温度<250 ℃,次磷酸钠未能完全分解,P掺杂未能发挥作用;而当温度>250 ℃,则可能掺杂剂量过大破坏了CIS的晶体结构,导致其性能衰减。

本文所设计实验步骤简单,实验现象和结果明确,通过2个学期的实验教学实践,该实验科目的实践取得圆满成功,同学们参与实验的热情得到显著提高,原因在于把最新的学术成果引入学生的实验教学中,激发其学习积极性和深刻理解国家双碳政策的意义。

参 考 文 献

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238:37-38.

[2] 李灿.发展太阳燃料、推进生态文明[J].科技导报, 2020,38(23):1.

[3] 李仁贵,李灿.人工光合成太阳燃料制备途径及规模化[J].科技导报,2020,38(23):105-112.

[4] NISHIYAMA H, YAMADA T, NAKABAYASHI M, et al. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100 m^2 scale[J]. Nature, 2021, 598: 304-307.

[5] ZHAO Y, DING C M, ZHU J, et al. A hydrogen farm strategy for scalable solar hydrogen production with particulate photocatalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 9653-9658.

[6] ZHANG Y M, ZHAO J H, WANG H, et al. Single-atom Cu anchored catalysts for photocatalytic renewable H_2 production with a quantum efficiency of 56%[J]. Nature Communications, 2022, 13: 58.

[7] 展树中，杨浩.一种新型光催化制氢系统设计[J].实验室研究与探索，2021，40(7)：6-9

[8] 孙志明，胡小龙.海泡石基光催化复合材料制备及甲醛净化性能综合实验教学设计[J].实验技术与管理，2021，38(8)：30-35+38.

[9] 顾修全，赵宇龙，强颖怀. TiO_2纳米棒阵列光电化学性能的综合实验设计[J].实验室研究与探索，2019，38(1)：73-76.

[10] 李小为，王彬，尹文轩，等. Cu^{2+}改性g-C_3N_4光催化剂的光催化性能[J].物理化学学报，2020，36(3)：123-132.

[11] 王文亮，张灏纯，陈义钢，等.具有光催化与光芬顿反应协同作用的2D/2D α-Fe_2O_3/g-C_3N_4 S型异质结用于高效降解四环素[J].物理化学学报，2022，38(7)：93-102.

[12] 黄益操，赵浙菲，李世雄，等. Fe_2O_3/TiO_2纳米管阵列的制备及其光催化性能[J].无机化学学报，2015，31(1)：133-139.

[13] 王广崎，吴邦昊，毕艺洋，等. CdS纳米线的溶剂热合成及其光催化产氢性能[J].吉林化工学院学报，2022，39(5)：20-26.

[14] 王广琦，毕艺洋，王嘉博，等.非贵金属三元复合Ni$(PO_3)_2$-Ni_2P/CdS NPs异质结的构建及可见光高效催化产氢性能[J].高等学校化学学报，2022，43(6)：237-247.

[15] 杨晓梅，吴强，郭茹，等.超薄骨架有序介孔CdS/NiS的制备及光催化产氢性能[J].高等学校化学学报，2021，42(5)：1581-1588.

[16] 曹丹，安华，严孝清，等. SiC/Pt/CdS纳米棒Z型异质结的制备及其高效光催化产氢性能[J].物理化学学报，2020，36(3)：93-106.

[17] 马保军，张瑞生，林克英，等.大规模合成非贵金属磷化物/CdS复合光催化剂高效可见光催化产氢[J].催化学报，2018，39(3)：527-533.

[18] LI Y Z, WANG X J, HUO H H, et al. A novel binary visible-light-driven photocatalyst type-I $CdIn_2S_4$/g-C_3N_4 heterojunctions coupling with H_2O_2: synthesis, characterization, photocatalytic activity for Reactive Blue 19 degradation and mechanism analysis [J]. Colloids and Surfaces A, 2020, 587: 124322.

[19] MOUSAVI K M, SALAVATI N M, GOUDARZI M, et al. Hydrothermal synthesis of $CdIn_2S_4$ nanostructures using new starting reagent for elevating solar cells efficiency[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 242: 653-661.

[20] 张丽娜，郜梦迪，陶虹秀，等. $CdIn_2S_4$纳米材料的制备及其应用进展[J].硅酸盐通报，2017，36(10)：3298-3302+3335.

[21] 赵小丹，李莉，武纤纤，等.微球形$CdIn_2S_4$/ZnO复合材料的制备及其光催化性能研究[J].化学通报，2021，84(8)：820-828.

[22] GUO C F, LI L, CHEN F, et al. One-step phosphorization preparation of gradient-P-doped CdS/CoP hybrid nanorods having multiple channel charge separation for photocatalytic reduction of water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 596: 431-441.

[23] LI H, AN H, CHONG B, et al. Homogeneous dual-site P lattice doping in CdS quantum rods for visible-light photocatalytic water splitting[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 238(1): 116594.

[24] 刘俊琛，黄浩然，葛春玉，等.磷掺杂与MoS_2光沉积共同促进CdS光催化产氢[J].广西师范大学学报(自然科学版)，2022，40(5)：445-456.

[25] ZHANG S, GU X Q, ZHAO Y L, et al. Effect of annealing temperature and time on structure, morphology and visible-light photocatalytic activities Ag_3PO_4 microparticles [J]. Materials Science and Engineering B, 2015, 201: 57-65.

（责任编辑：兰丽丽）