

## 硫化物负载 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合空心球及其光催化还原 CO<sub>2</sub>

张丽<sup>1</sup>, 张秀秀<sup>1,2</sup>, 戴超华<sup>1</sup>, 欧阳杰<sup>1</sup>, 阎建辉<sup>1,2</sup>

(1. 湖南理工学院 化学化工学院, 岳阳 414006; 2. 湘潭大学 化工学院, 湘潭 411105)

**摘要:** 采用一步水热法制备了 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米复合物, 通过浸渍法负载 CuS、CdS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 对其进行修饰, 并在模拟太阳光照射下研究负载样品的光催化活性。用 XRD、SEM、TEM、BET 和 FL 等技术对所得样品进行表征, 以 NaOH 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 作为光催化还原二氧化碳过程的牺牲剂, 考察了硫化物种类及其负载量对 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光催化还原活性的影响。结果表明, 负载 CuS 和 CdS 均可提高 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光催化还原活性, 而负载 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 却有所降低。当 CuS 负载量为 1wt% 时, 样品光催化还原活性最佳, 反应 6 h 后所得还原产物甲醇的生成量为 8.21 mmol/g<sub>cat</sub>, 在相同条件下较原样提高了约 3.2 倍。对 CuS/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的光催化机理进行了初步探讨。

**关键词:** ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 硫化物; 光催化还原 CO<sub>2</sub>

**中图分类号:** O614 **文献标识码:** A

## Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> over Sulfid-Loaded ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Hollow Sphere

ZHANG Li<sup>1</sup>, ZHANG Xiu-Xiu<sup>1,2</sup>, DAI Chao-Hua<sup>1</sup>, OUYANG Jie<sup>1</sup>, YAN Jian-Hui<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China; 2. College of Chemical Engineering, Xiang Tan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites were successfully synthesized by a facile one-pot hydrothermal process. CuS, CdS and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> were loaded on the ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by an impregnation process to investigate their photocatalytic activities under simulated sunlight irradiation. The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, BET and FL techniques. Meanwhile, photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> from water over the samples was explored using NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> as sacrificial reagents. The effects of the type and the amount of sulfides on photocatalytic reduction efficiency were investigated. The results indicated that Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-loading lowered down the photocatalytic activity of ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, while CuS or CdS loading enhanced the photocatalytic activity. After ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> loaded with 1wt% CuS, the maximum yield of 8.21 mmol/g<sub>cat</sub> methanol within 6 h was obtained, which increased by up to 3.2 times as compared to ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under the same conditions. The photocatalytic mechanism of the as-prepared CuS/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were preliminarily discussed.

**Key words:** ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; sulfide; photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>

大量排放 CO<sub>2</sub> 气体给地球带来了明显的温室效应<sup>[1-2]</sup>, 减少 CO<sub>2</sub> 气体的排放量并对其加以资源化利

收稿日期: 2015-11-17; 收到修改稿日期: 2016-01-04

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21306041); 国家自然科学基金(21271071); 湖南省教育厅重点项目(15A076)

National Natural Science Foundation of China(21306041); National Natural Science Foundation of China(21271071); Scientific Research Foundation of Hunan Provincial Education Department of China (15A076)

作者简介: 张丽(1974-), 女, 博士, 副教授. E-mail: hgx.zl@163.com

通讯作者: 阎建辉, 教授. E-mail: yanjh58@163.com

用已经成为重要研究内容<sup>[3]</sup>。Halmann<sup>[4]</sup>最早发现以 p 型半导体 GaP 作为光电极可将 CO<sub>2</sub> 水溶液还原为 CH<sub>3</sub>OH。随后,越来越多的研究者开展了光催化还原 CO<sub>2</sub> 的相关研究。人们以紫外或模拟太阳光为光源,将 CO<sub>2</sub> 直接还原成 CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OH、HCHO、HCOOH 等可利用的有机化合物<sup>[5-6]</sup>。这样既能减少 CO<sub>2</sub> 的排放,减轻环境负担,又能实现 CO<sub>2</sub> 的资源化利用,提供了解决环境污染和能源短缺的一条有效途径。

尖晶石 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合氧化物作为一种新型的光催化材料,以其独特晶体结构和较好的光催化性能引起了研究者的广泛关注<sup>[7]</sup>。尖晶石铝酸锌在脱氢、脱水、裂解以及作为催化剂主体合成甲醇等方面表现出很高的催化活性<sup>[8]</sup>。同时 ZnO 半导体因低廉、无毒且光催化活性高,在环境光催化领域也有很多应用<sup>[9]</sup>。不同方法制备的 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合光催化剂,不仅稳定性好,光催化活性比单一氧化物更是大大提高<sup>[10]</sup>。但 ZnO(3.2 eV)与 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3.8 eV)都为宽带隙半导体,它们复合后虽然形成了过渡带隙,在可见光范围内有一定响应,但对其光催化活性提高却很有限。硫化物禁带宽度相对较窄,与 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 进一步复合,有望提高后者对可见光的响应,促进光生电子和空穴的分离,实现光催化活性提高。有研究显示,半导体 CuS 是一种具有应用前景的光催化剂<sup>[11]</sup>;CdS 与 TiO<sub>2</sub> 复合后,可有效促进 TiO<sub>2</sub> 光催化剂光生电子和空穴的分离,提高其对可见光的响应<sup>[12]</sup>;由 BiVO<sub>4</sub> 与 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合形成的空心球结构光催化剂对 Cr<sup>VI</sup> 还原活性大大提高<sup>[13]</sup>。微米级空心球结构半导体在液相光催化反应中具有易分离回收,比表面积大,易形成光的折射等优点,因此组装和设计具有空心球结构光催化剂是环境光催化和能源光催化领域的研究焦点<sup>[14]</sup>。Yu 等通过水热法制备的 PbWO<sub>4</sub> 纳米复合微球<sup>[15]</sup>和溶剂热法制备的 Pt-ZnO 纳米复合微球<sup>[16]</sup>对有机染料的光催化降解活性以及光催化剂的稳定性明显优于其它粉体光催化材料。目前还原 CO<sub>2</sub> 的光催化剂研究主要涉及金属氧化物及其修饰物<sup>[17]</sup>、金属氧酸盐类化合物<sup>[18]</sup>、石墨烯或 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及其修饰物<sup>[19]</sup>。

本工作在空心球结构 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合物上通过浸渍法负载 CuS、CdS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 利用复合光催化剂中过渡带隙和异质结的协同作用达到提高光催化性能的目的。以光催化还原二氧化碳来评价复合物的光催化活性,探讨结构特征、硫化物种类及其负载量等与光催化性能之间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 光催化剂制备

#### 1.1.1 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备

参考文献[20]制备空心球结构 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品,具体步骤如下:以葡萄糖为模板剂,10%PEG-4000 为分散剂,称取一定量硝酸锌[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]和硝酸铝[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]溶于去离子水,配成  $n(\text{Zn}):n(\text{Al})=1:1.5$  的混合溶液,在剧烈搅拌下缓慢滴加 25%氨水调节溶液的 pH 至 9,然后将混合液转入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,在 180℃ 水热反应 24 h。自然冷却后离心分离反应沉淀物,用去离子水和无水乙醇多次洗涤,然后在 80℃ 下干燥制得前驱体,前驱体再在马沸炉中 500℃ 下焙烧 4 h,即得 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 空心球状复合光催化剂。

#### 1.1.2 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载硫化物

参考文献[21]负载硫化铜,称取 1.0 g ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品分散至 200 mL 去离子水中,超声 30 min 后,在磁力搅拌下将 0.1 mol/L Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液滴加到上述悬浮液中,再在搅拌下滴加 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>S 溶液(滴加量以生成的 CuS 在 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品中总质量的 0.5wt%~1.5wt%来计算)。所得悬浮液磁力搅拌 30 min 后再超声 2 h,静置沉淀、过滤,用去离子水和无水乙醇多次洗涤,干燥即得负载硫化铜的产物。CdS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的负载方法同上,实验中所用试剂均为分析纯。

### 1.2 光催化剂表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学 Rigaku D/max 2550, 18kW 型,其中辐射源为 Cu 靶 K $\alpha$  射线,扫描范围  $2\theta$  是 5°~85°) 测定样品的晶相结构;采用扫描(透射)电子显微镜 (SEM, Nova Nano230, America; TEM, Tecna G220, Germany) 观察样品的形貌、颗粒大小和异质结;采用比表面分析仪 (ASAP, 2020, HD88, America) 测定样品的比表面积和孔结构参数;采用荧光分光光度计 (LS55 型, Perkin Elmer, America) 分析样品的电子-空穴复合情况;采用日本岛津 GC-2010 气相色谱仪检测光催化还原产物。

### 1.3 光催化剂活性评价

在石英光催化反应器(300 W 氙灯为光源,北京中教金源科技有限公司生产)中进行光催化还原 CO<sub>2</sub> 反应。将浓度为 1.0 g/L 催化剂分散至装有 400 mL 去离子水的反应器中,然后以 200 mL/min 的流量将 CO<sub>2</sub> 通入反应器中,反应温度保持在 75℃,在暗处搅拌吸附 30 min 后,加入 NaOH 和无水

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(反应液中 NaOH 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 浓度均为 0.1 mol/L)作为牺牲剂,最后打开光源。光催化反应 6 h 后取反应液离心、微孔滤膜过滤,滤液进一步处理后采用气相色谱仪分析甲醇的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 中各曲线分别为纯 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及其负载 1%CdS、1%CuS 和 1%Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 所得样品的 XRD 图谱。从图 1 可看出,经硫化物负载后的 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 衍射峰与未负载样品衍射峰相似,衍射峰主要与尖晶石 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 标准谱图(JCPDS05-0669)匹配,2 $\theta$ =31.22°、36.81°、44.73°、55.63°、59.33°和 65.25°的衍射峰分别对应于铝酸锌立方晶体的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和 (440)晶面;ZnO 衍射峰较弱,主要出现在 2 $\theta$ =34.6°的位置,但也基本被铝酸锌的(311)晶面峰所掩盖,这与文献[20]报道一致。XRD 图谱中没有观察到硫化物的衍射峰,这是因为组分中硫化物含量太低。但负载 1%CdS 和 1%CuS 样品的衍射峰强度相比未负载样品略有增强,表明负载 CdS 和 CuS 促进了样品结晶度的提高。而 1%Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 负载后样品衍射峰强度减弱,表明 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的引入使样品结晶度有所下降。光催化材料的结晶度和比表面是影响光催化活性的重要因素,一般来说,当催化剂的结晶度较好,催化剂的比表面越大,活性位点相对越多,催化活性就越高[22]。

图 2 为 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载不同量 CuS 所得样品的 XRD 图谱,不同负载量样品的衍射峰主要来自 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,仍没有观察到硫化铜的衍射峰,但负载 CuS 样品的衍射峰强度比未负载样品略有增强,说明样品结晶度有所改善。

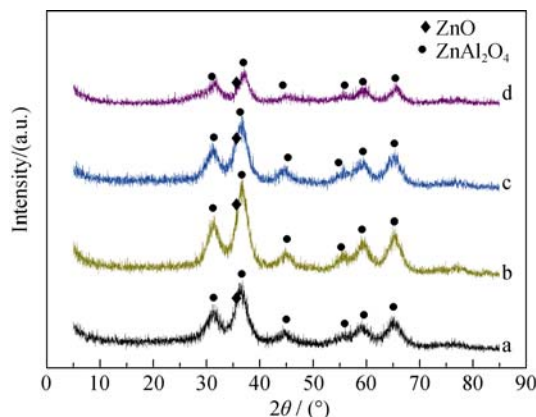


图 1 不同硫化物负载所得样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples loaded with different sulfides (a) ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CdS; (c) ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuS; (d) ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

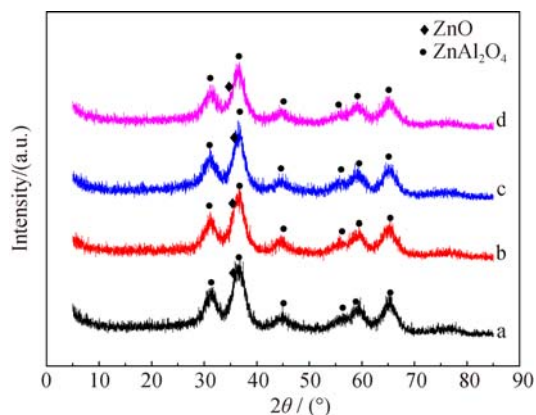


图 2 负载不同量 CuS 所得样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples loaded with different amount of CuS

(a) ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) CuS (0.5wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (c) CuS (1wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (d) CuS (1.5wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 2.2 SEM 和 TEM 分析

图 3(a、b)为 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和负载 1wt%CuS 样品的 SEM 照片,由图可以看出,负载前后样品形貌没有明显变化,说明浸渍负载对样品球体影响不大,所得空心球均由 ZnO 和 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子组装而成。球体表面均有一定程度的粗糙,球径为 2~3  $\mu$ m,且有部分没有成球的小颗粒及球体的破裂碎片。图中空心球结构主要是由于葡萄糖模板剂的作用,形成过程与文献[20]报道一致。

图 4(a、b)分别为 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载 1wt%CuS 样品的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 4(a)可以看出,没有成球的纳米颗粒,相对均匀,粒径较小。对样品的 HRTEM 照片的局部进行晶格间距测定(图 4(b)),结果显示样品由 ZnO、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 CuS 三相较紧密的结合,其中 0.26 nm 对应 ZnO 相的(001)晶面,0.28 和 0.46 nm 分别对应 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相的(220)晶面和(111)晶面,0.32 nm 对应 CuS 相的(112)晶面。EDS 图谱进一步证明样品主要由 O、Cu、S、Al 和 Zn 元素组成(图 4(c))。

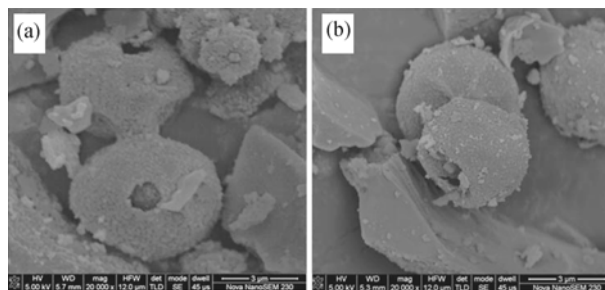


图 3 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和负载 1wt%CuS 样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of (a) ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (b) CuS (1wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

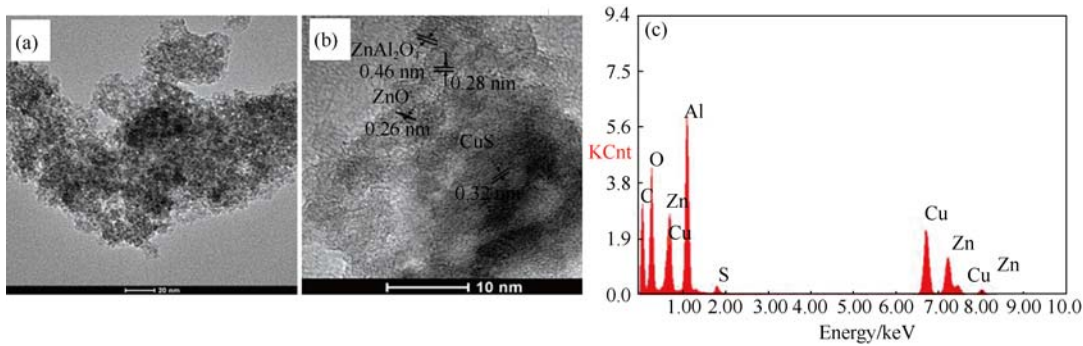


图 4 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载 1wt%CuS 样品的 TEM(a)和 HRTEM (b)照片及其 EDS 图谱(c)

Fig. 4 TEM (a), HRTEM (b) images and EDS pattern (c) of CuS (1wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

2.3 BET 比表面及孔径分析

表 1 为 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及其负载不同硫化物样品的比表面积和孔结构参数。由表 1 可以看出, 样品负载前后的比表面积都较大, 其中, 负载 1wt%CuS 样品的比表面和孔体积最大, 比表面积高达 239.4 m<sup>2</sup>/g, 比 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 增大了 5.4%。负载 1wt% CdS 和 1wt% Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 样品比表面积均较 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 减小, 分别减小 9%和 10.3%。这可能是三种硫化物沉积到 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时, 硫化物聚集情况各不相同造成的。适量 CuS 沉积会形成合适大小的粒子, 均匀地分散在催化剂表面, 使催化剂的比表面积增加<sup>[23]</sup>, 而 CdS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 沉积时, 硫化物微粒进入原样品孔道内, 堵塞一些微孔, 从而降低催化剂的比表面积<sup>[24-25]</sup>。

表 2 为 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及其负载不同量 CuS 样品的比表面积和孔结构参数。由表 2 可以看出, 随着 CuS 含量的增加, 样品的比表面积、孔体积和孔径大小相比原样均有所变化。其中, 负载 1wt%CuS 样品的比表面积和孔体积均最大, 其比表面积分别比负载 0.5wt%和 1.5wt%CuS 样品大 7.6%和 11.6%。

经过反复实验证明, 负载 1wt%CuS 能提高 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的比表面积, 而其它负载量却使原样品的比表面积略有降低。这可能是由于适量 CuS 在催化剂表面均匀分散, 其粒子大小适宜, 覆盖合理, 增大了催化剂的比表面积; 当 CuS 负载量超出最佳值, CuS 粒子会聚集堆积, 降低催化剂比表面积; 而 CuS 负载量较低时, CuS 粒子较小会堵塞孔道, 催化剂的比表面积也会降低<sup>[23,25]</sup>。

图 5 为 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载不同量 CuS 样品的 N<sub>2</sub> 吸附、脱附曲线及相应的孔径分布曲线。根据 BDDT 分类, 图 5 中的 a、b、c 和 d 线均属于 IV 型等温线, 各曲线均在较低的压力下发生毛细管凝聚现象, 说明孔尺寸较小<sup>[26]</sup>。由图 5 插图也可以看出, 当 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载 1wt%CuS 时, 平均孔径较其它负载样品略小, 但孔容积相对较大, 证明适当的 CuS 负载量形成了粒径合适的 CuS 粒子, 从而调控样品的比表面积和孔容积。较大孔容积能够通过孔隙完成对染料分子的吸附、脱附和传质, 这样的孔结构更有利于光催化反应的进行<sup>[27]</sup>。

表 1 负载不同硫化物所得样品的比表面和孔结构参数

Table 1 BET and pore-structure data of samples loaded with different sulfides

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	BJH desorption average pore width/nm	Pore volume $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
1wt% CdS loaded	206.65	4.40	0.28
1wt% CuS loaded	239.40	4.24	0.30
1wt% Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> loaded	203.69	4.37	0.27
ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	227.14	4.20	0.29

表 2 负载不同量 CuS 所得样品的比表面和孔结构参数

Table 2 BET and pore-structure data of samples loaded with different amounts of CuS

Amount of CuS /wt%	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	BJH desorption average pore width/nm	Pore volume $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
0	227.14	4.20	0.29
0.5	221.16	4.36	0.28
1.0	239.40	4.24	0.30
1.5	211.71	4.30	0.27



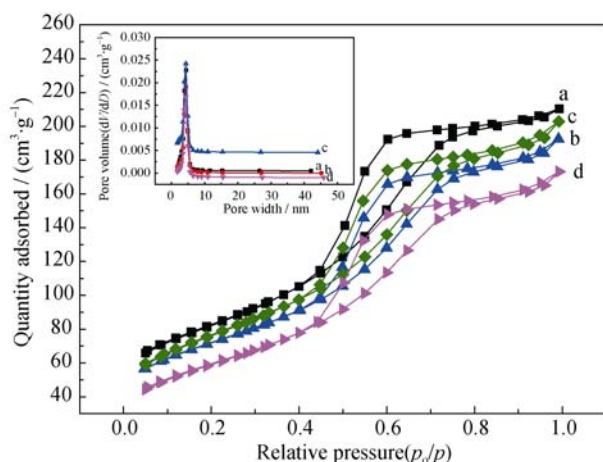


图 5 不同量 CuS 负载所得样品的 N<sub>2</sub> 吸附、脱附及孔径分布曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of samples loaded with different amounts of CuS

(a) ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) CuS (0.5wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (c) CuS (1wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (d) CuS (1.5wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## 2.4 荧光分析

图 6 为 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及其负载不同硫化物样品的荧光光谱图。在荧光分析中, 材料发光强度与光生载流子复合率成正相关<sup>[28]</sup>。由图 6 可知, 样品负载不同硫化物后, 其发射光谱强度较 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 均有所降低, 其中负载 1wt%CuS 样品的发射光谱强度最低, 说明 CuS 负载可有效抑制电子-空穴的复合, 进一步提高光催化活性, 这与文献[29]报道的一致。

## 2.5 光催化活性评价

### 2.5.1 硫化物种类的影响

图 7 为负载不同硫化物对甲醇生成量的影响,

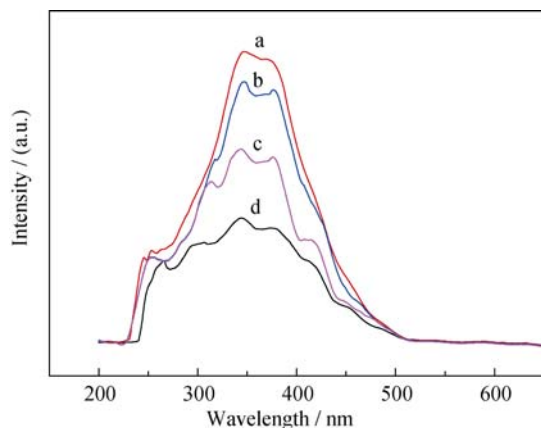


图 6 样品的荧光分析光谱图

Fig. 6 Fluorescence spectra of samples

(a) ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (1wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (c) CdS (1wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (d) CuS (1wt%)/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

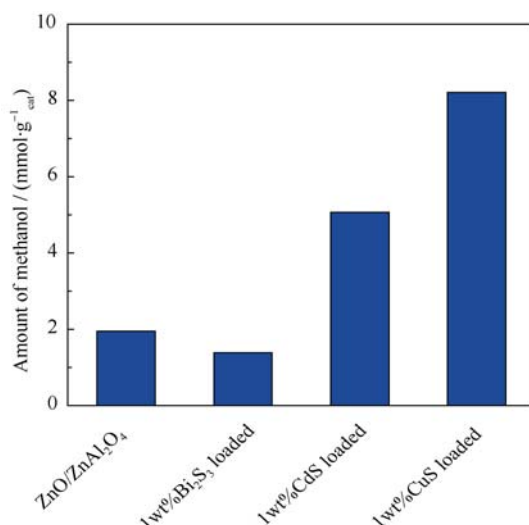


图 7 不同硫化物负载对甲醇生成量的影响

Fig. 7 Influence of different sulfides loading on methanol production

由图可见, 负载 1wt%CuS 的 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品甲醇生成量最大, 这与负载后催化剂的结晶情况、颗粒尺寸、光量子效率、形成异质结后的中间带隙及其导带电位同 CO<sub>2</sub> 还原电位的匹配性等因素有关。三种硫化物都是窄带隙半导体, 与原样复合后都能形成中间带隙, 但三者的价带和导带位置差异很大。CuS 粉体的带隙能  $E_g=2.08$  eV ( $E_{CB}=-1.14$  eV,  $E_{VB}=0.94$  eV)<sup>[30]</sup>, 其导带电位与 CO<sub>2</sub> 的还原电位相匹配, 与 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合后, 有利于 CO<sub>2</sub> 的还原。而 CdS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的带隙能分别是  $E_g=2.4$  eV ( $E_{CB}=-0.54$  eV,  $E_{VB}=1.88$  eV)<sup>[31]</sup> 和  $E_g=1.33$  eV ( $E_{CB}=0.11$  eV,  $E_{VB}=1.44$  eV)<sup>[32]</sup>, CdS 的导带电位略低于 CO<sub>2</sub> 的还原电位, 负载后可能是异质结的作用和较高的光量子效率, 还原能力稍有增强; 但 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 导带电位为正值, 与 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载后, 很难提高其光催化还原能力, 且其负载后降低了样品的比表面积和结晶度(如表 1 和图 1 所示), 因此复合物光催化活性反而降低。

### 2.5.2 不同 CuS 负载量的影响

图 8 为不同 CuS 负载量对甲醇生成量的影响, 从图中可以看出, 随着 CuS 负载量的增加, 甲醇的生成量先增加后减小, 当负载量为 1wt% 时, 甲醇的生成量最高, 6 h 内达到 8.21 mmol/g<sub>cat</sub>, 较 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1.95 mmol/g<sub>cat</sub>) 提高了 3.2 倍。有研究表明, 复合铜及铜化合物是提高光催化剂还原活性的有效途径<sup>[33-34]</sup>。从图 2 和表 2 可知, CuS 负载量对样品结晶度、比表面积及孔结构有一定影响。在提高结晶度的同时, 比表面积大、孔结构合理, 才可提供更多的活性位点, 有利于 CO<sub>2</sub> 在样品表面吸附。另外,

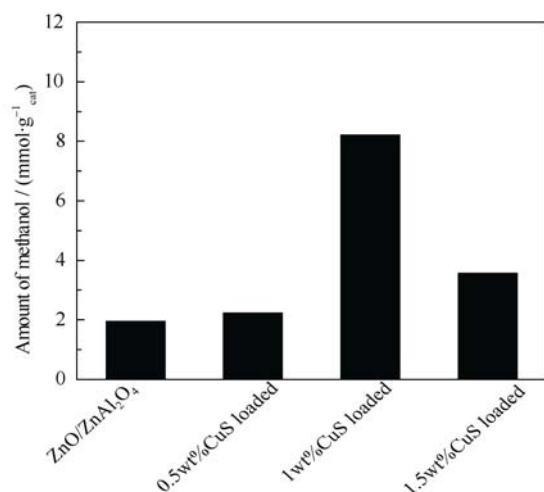


图 8 不同 CuS 负载量对甲醇生成量的影响

Fig. 8 Effects of different loading amount of CuS on methanol production

CuS 负载量也影响复合光催化剂有效异质结的形成, 活性位点的含量与分布<sup>[35]</sup>。当 CuS 负载量太低时, 对提高光催化剂活性有限; 当 CuS 负载量太高时, 不仅影响样品的比表面和孔结构, 而且过量 CuS 负载还会作为光过滤器或电荷复合中心<sup>[36]</sup>, 不利于光催化还原 CO<sub>2</sub> 的进行。因此, 适量 CuS 作为助催化剂, 不仅改进样品晶体结构, 提高比表面积, 形成适合的过渡带隙, 而且有助于形成有效异质结, 实现光生电荷有效分离, 提高光催化活性<sup>[21]</sup>。

## 2.6 光催化还原 CO<sub>2</sub> 的机理

图 9(a、b)为 CuS/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合光催化剂在还原 CO<sub>2</sub> 过程中光生电荷转移示意图和能带结构图。在模拟太阳光照射下, 复合光催化剂的电子受激发从价带跃迁到导带, 并在价带和导带分别形成了空穴(h<sup>+</sup>)和自由电子(e<sup>-</sup>), 接着光生电荷从催化剂

内部迁移至表面。当复合半导体的导带位置比 CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 电位(-0.38 eV)更负, 价带位置比 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(0.93 eV)更正时, 从理论上就可以还原 CO<sub>2</sub>。如图 9 所示, ZnO 的导带和价带分别为-0.31 和 2.89 eV, 而 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的导带和价带分别为-1.14 和 2.66 eV, 从热力学角度来说单一的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 就能够还原 CO<sub>2</sub>, 但 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 只能被紫外光所激发, 且产生的(h<sup>+</sup>)和自由电子(e<sup>-</sup>)容易复合。当 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 ZnO 复合时, 一方面由于过渡带隙的形成, 光响应“红移”且增强<sup>[20]</sup>, 另一方面由于异质结的形成, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 导带的电子会迁移到 ZnO 导带。而半导体 CuS 导带和价带分别为-1.14 和 0.94 eV, 与 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 进一步复合后, 由可见光激发的电子可顺利地迁移到 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的导带; 而 ZnO 价带正电荷也可迁移到 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 并进一步迁移到 CuS 价带, 使还原反应主要发生在 ZnO 和 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 导带上, 氧化反应在 CuS 价带上(见图 9(a))。因此, CuS 的引入有利于光生电荷的分离和改善光催化剂的结构, 达到提高复合光催化剂的光催化还原活性, 这方面在其它文献中也有类似的报道<sup>[21, 37]</sup>。

## 3 结论

1) 一步水热法制备了空心球结构的 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合光催化材料, 并对其分别负载 CuS、CdS 和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 进行修饰, 1wt%CuS 和 1wt%CdS 负载后, ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 光催化还原活性均有所提高; 而 1wt%Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 负载后, ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的光催化活性有所降低。

2) 当 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载 1wt%CuS 后, 复合光催化剂比表面和孔体积最大, 分别为 239.40 m<sup>2</sup>/g 和 0.30 cm<sup>3</sup>/g, 光催化还原活性最佳。

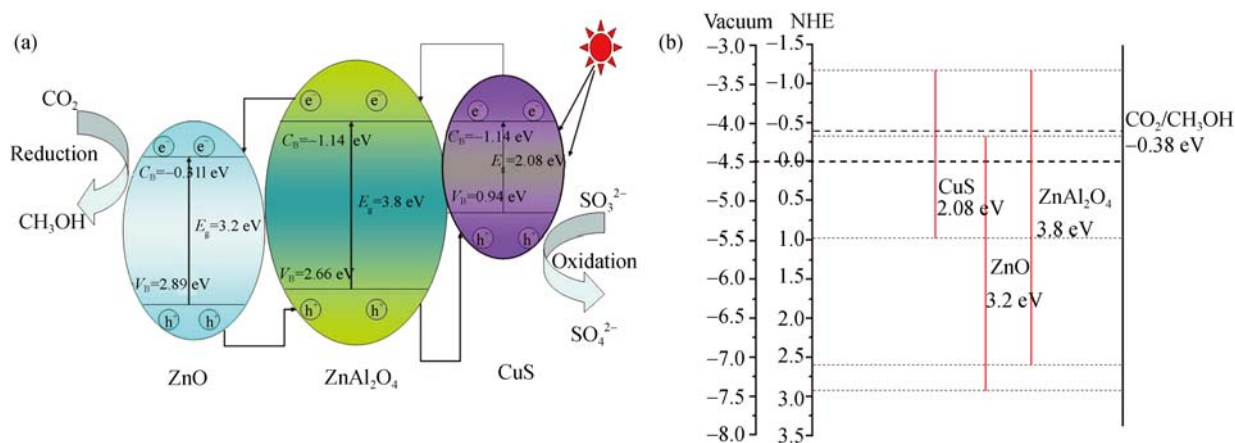
图 9 光催化还原 CO<sub>2</sub> 机理示意图

Fig. 9 Illustration on mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>

(a) Schematic illustration of photo-generated charge-transfer process; (b) Band energy diagram of CuS/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

3) 负载 1wt%CuS 样品在反应 6 h 后光催化还原 CO<sub>2</sub> 的效率最高, 甲醇生成量为 8.21 mmol/g<sub>cat</sub>, 比相同条件下 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的甲醇生成量提高了约 3.2 倍。

## 参考文献:

- [1] EHSAN M F, HE T. *In situ* synthesis of ZnO/ZnTe common cation heterostructure and its visible-light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **166**–**167**: 345–352.
- [2] LEE C W, KOUROUNIOTI R A, WU J C S, *et al.* Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons by light-harvesting complex assisted Rh-doped Ti<sub>2</sub>O photocatalyst. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2014, **5**: 33–40.
- [3] WANG S B, WANG X C. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by CdS promoted with a zeolitic imidazolate framework. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **162**: 494–500.
- [4] HALMANN M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, 1978, **275**: 115–116.
- [5] LI Y, WANG W N, ZHAN Z L, *et al.* Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on mesoporous silica supported Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **100**(1/2): 386–392.
- [6] LI H L, LEI Y G, HUANG Y, *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol by Cu<sub>2</sub>O/SiC nanocrystallite under visible light irradiation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, **20**(2): 145–150.
- [7] YAN J H, CHEN H, ZANG L, *et al.* Inactivation of escherichia coli on immobilized CuO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> thin-film under simulated sunlight irradiation. *Chinese Journal of Chemistry*, 2011, **29**(6): 1133–1138.
- [8] GRABOWSKA H, MISTA W, TRAWCZYNSKI J, *et al.* A method for obtaining thymol by gas phase catalytic alkylation of m-cresol over zinc aluminate spinel. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **220**(1/2): 207–213.
- [9] HOFFMAN A J, YEE H, MILLS G, *et al.* Photoinitiated Polymerization of methyl methacrylate using Q-sized ZnO colloids. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**(13): 5540–5546.
- [10] ZHANG L, YAN J H, ZHOU M J, *et al.* Fabrication and photocatalytic properties of spheres-in-spheres ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite hollow microspheres. *Applied Surface Science*, 2013, **268**: 237–245.
- [11] SARANYA M, SANTHOSH C, RAMACHANDRAN R, *et al.* Hydrothermal growth of CuS nanostructures and its photocatalytic properties. *Power Technology*, 2014, **252**: 25–32.
- [12] ZHU Y X, WANG Y F, CHEN Z, *et al.* Visible light induced photocatalysis on CdS quantum dots decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Applied Catalysis A: General*, 2015, **498**: 159–166.
- [13] XUE H G, HAO B W, LING X Z, *et al.* Formation of mesoporous heterostructured BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hollow discoids with enhanced photoactivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(23): 5917–5921.
- [14] YU C L, ZHOU W Q, LIU H, *et al.* Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **287**: 117–129.
- [15] YU C L, CAO F F, LI X, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of novel PbWO<sub>4</sub> microspheres with hierarchical nanostructures and enhanced photocatalytic performance in dye degradation. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **219**: 86–95.
- [16] YU C L, YANG K, YU X, *et al.* Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability. *Nanoscale*, 2013, **5**(5): 2142–2151.
- [17] YAMAZAKI Y, TAKEDA H, ISHITANI O. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using metal complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, **25**: 106–137.
- [18] WANG J, HUANG C X, CHEN X L, *et al.* Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction of BaCeO<sub>3</sub> with 4f configuration electrons. *Applied Surface Science*, 2015, **358**: 463–467.
- [19] YE S, WANG R, WU M Z, *et al.* A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction. *Applied Surface Science*, 2015, **358**: 15–27.
- [20] ZHANG L, YAN J H, ZHOU M J, *et al.* Preparation and photocatalytic property of hollow sphere-like ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite photocatalysts with high specific surface area. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28**(9): 1827–1834.
- [21] SHEN S H, CHEN X B, REN F, *et al.* Solar light-driven photocatalytic hydrogen evolution over ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> loaded with transition-metal sulfides. *Nanoscale Research Letters*, 2011, **6**: 290–296.
- [22] XU J S, XUE D F, YAN C L, *et al.* Chemical synthesis of NaTaO<sub>3</sub> powder at low-temperature. *Materials Letters*, 2005, **59**(23): 2920–2922.
- [23] DINA V M, SVETLANA V C, ANDREY A S, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> under visible light irradiation on CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S and Ni<sub>2</sub>Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S<sub>1+x</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**: 146–155.
- [24] ZHU Y M, XU D D, MENG M. Ultrasonic-assisted synthesis of amorphous Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> coupled (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyst with improved visible light-responsive photocatalytic activity. *Journal of Materials Science*, 2015, **50**: 1594–1604.
- [25] GUAN B, LIN H, ZHU L, *et al.* Effect of ignition temperature for

- combustion synthesis on the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over  $\text{Ti}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  nanocomposites catalysts prepared by solution combustion route. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **181–182**: 307–322.
- [26] YU J G, LIU S W, YU H G. Microstructures and photoactivity of mesoporous anatase hollow microspheres fabricated by fluoride-mediated self-transformation. *Journal of Catalysis*, 2007, **249(1)**: 59–60.
- [27] TAN D Z, FAN W J, XIONG W N, *et al.* Study on adsorption performance of conjugated microporous polymers for hydrogen and organic solvents: the role of pore volume. *European Polymer Journal*, 2012, **48(4)**: 705–711.
- [28] ZHANG Y J, XU Y, LI T, *et al.* Preparation of ternary  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -SiC-TiO<sub>2</sub> compasites for the photocatalytic production of hydrogen. *Particuology*, 2012, **10(1)**: 46–50.
- [29] LI G L, PAN C X. Fabrication and characterization of electrospun TiO<sub>2</sub>/CuS micro-nano-scaled composite fibers. *Progress in Natural Science*, 2012, **22(1)**: 59–63.
- [30] SARANYA M, RAMACHANDRAN R, SAMUEL E J, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst. *Powder Technology*, 2015, **279**: 209–220.
- [31] MURUGADOSS G, THANGAMUTHU R, JAYAVEL R, *et al.* Narrow with tunable optical band gap of CdS based core shell nanoparticles: applications in pollutant degradation and solar cells. *Journal of Luminescence*, 2015, **165**: 30–39.
- [32] LIU Y, ZHANG M Y, LI L, *et al.* In situ ion exchange synthesis of the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{S}_3$  heterostructure with enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 2015, **60**: 23–26.
- [33] WANG J J, JING Y H, OUYANG T, *et al.* Photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to energy products using Cu-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 and Co-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 under low energy irradiation. *Catalysis Communications*, 2015, **59**: 69–72.
- [34] LIU E Z, QI L L, BIAN J J, *et al.* A facile strategy to fabricate plasmonic Cu modified TiO<sub>2</sub> nano-flower films for photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to methanol. *Materials Research Bulletin*, 2015, **68**: 203–209.
- [35] ZHOU Q, KANG S Z, LI X Q, *et al.* AgGaS<sub>2</sub> nanoplates loaded with CuS: an efficient visible photocatalyst for rapid H<sub>2</sub> evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40(11)**: 4119–4128.
- [36] SHEN S H, ZHAO L, ZHOU Z H, *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Cu-doped ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112(41)**: 16148–16155.
- [37] YAN H J, YANG J H, MA G J, *et al.* Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst. *Journal of Catalysis*, 2009, **266(2)**: 165–168.