

不同晶相 MnS 制备及光解 H₂S 制氢性能研究

淡 猛^{1,2}, 张 骞², 钟云倩², 周 莹^{1,2}

(西南石油大学 1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 新能源材料及技术研究中心, 成都 610500)

摘 要: 采用溶剂热法成功制备了具有立方结构的 α -MnS 和六方结构的 γ -MnS。通过 X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis), 对样品的物相组成、显微形貌、光学性质进行了研究, 并对不同晶相 MnS 在可见光($\lambda > 420$ nm)和全光谱下光解 H₂S 制氢性能进行了研究。结果表明: α 、 γ -MnS 在可见光下都具有光解 H₂S 制氢活性, 且相比于热力学稳定相的 α -MnS (4.24 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$), 亚稳态的 γ -MnS (23.38 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$) 具有更好的催化性能。相对于可见光, α 、 γ -MnS 在全光谱下的产氢速率明显提高, 其中 γ -MnS 在全光谱下具有最大的光解 H₂S 制氢活性, 其产氢速率可达 2272.69 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。值得注意的是, 在 6 h 的光催化测试过程中, α 、 γ -MnS 都展示较好的抗光腐蚀能力和光催化稳定性。此外, 对 α 、 γ -MnS 光催化分解 H₂S 制氢机理进行了分析, 通过对 α 、 γ -MnS 光电化学性质的研究, 对其光催化活性存在差异的原因进行了探讨。

关 键 词: 硫化锰; 光催化; 硫化氢; 氢气; 晶体结构

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of MnS with Different Crystal Phases for Photocatalytic H₂ Production from H₂S

DAN Meng^{1,2}, ZHANG Qian², ZHONG Yun-Qian², ZHOU Ying^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. The Center of New Energy Materials and Technology, School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Cubic α -MnS and hexagonal γ -MnS were successfully prepared by a one-pot solvothermal method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED), and UV-Vis absorption spectrum were used to investigate the phase, microstructure, morphology, and optical property of the obtained samples. The photocatalytic H₂ production performances from H₂S of α -MnS and γ -MnS were evaluated both under visible light ($\lambda > 420$ nm) and UV-Vis light irradiation. The results revealed that both α -MnS and γ -MnS possess photo-splitting H₂S activity under visible light, and the metastable state γ -MnS showed better photocatalytic H₂ evolution performance (23.38 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$) than the stable form α -MnS (4.24 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$). Comparing the photocatalytic activity under visible light, it was found that the hydrogen production rate of α 、 γ -MnS under the full spectrum irradiation increased re-

收稿日期: 2017-03-06; 收到修改稿日期: 2017-04-11

基金项目: 中国-瑞士国际科技合作项目(EG08-032015); 四川省国际科技合作与交流研发项目(2017HH0030); 四川省青年科技创新研究团队专项计划(2016TD0011)

Sino-Swiss Science and Technology Cooperation (EG08-032015); Sichuan Provincial International Cooperation Project (2017HH0030); Innovative Research Team of Sichuan Province (2016TD0011).

作者简介: 淡 猛(1991-), 男, 硕士. E-mail: danmeng6868@163.com

通讯作者: 周 莹, 教授. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

markably. A maximum H₂ production rate of 2272.69 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ was achieved over γ -MnS under the full spectrum irradiation. It is noteworthy that during the process of 6 h photocatalytic testing, α , γ -MnS displayed a good stability and resistance to the photocorrosion. In addition, the catalytic mechanism of α , γ -MnS was investigated. Finally, the reason for the difference in photocatalytic activity between these two MnS phases was explored.

Key words: manganese sulfide; photocatalysis; hydrogen sulfide; hydrogen; crystal structure

随着化石燃料不断消耗, 环境污染和能源短缺已成为全球性问题。自从 1972 年日本科学家 Fujishima 和 Honda 利用紫外光照射 n 型半导体 TiO₂ 可以实现分解水产生氢气以来^[1], 光催化技术引起了广泛关注^[2-3]。其中光催化制备氢气是同时解决环境污染和能源短缺两大问题的有效途径之一, 因此在过去几十年里, 大量的研究集中在通过光催化分解水制备氢气^[4-7]。然而, 光解水制氢需要克服较大的势垒 (284.7 kJ/mol), 效率较低。H₂S 具有相对较低的解离能 (39.4 kJ/mol)^[8-10], 作为一种潜在的氢能来源, 逐渐引起人们的关注。此外, H₂S 是一种有毒气体, 当浓度大于 700×10^{-6} 时就会导致死亡^[11]。传统的 H₂S 分解技术是通过克劳斯工艺 ($\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}$) 实现的^[12]。克劳斯工艺虽然可以实现 H₂S 的分解, 但是需要高温处理, 且在处理过程中会产生大量的副产物, 造成一系列的环境问题。更重要的是, 储存在 H₂S 中的氢能并没有被有效利用。近年来, 光催化分解 H₂S 逐步引起人们的关注^[13-15], 然而, 寻找合适的光催化剂用于 H₂S 分解制氢依然是一个挑战。

MnS 是一种重要的 VIIB-VIA 族弱磁性宽禁带 ($E_g = 3.7 \text{ eV}$) p 型半导体^[16], 在光学、电子学和磁学等方面具有独特的性质^[17], 因而, MnS 常被用作电池材料的窗口材料、光电材料、太阳光选择性涂层和光学存储器等^[18-19]。近年来, 随着光催化技术的发展, MnS 作为一种光学半导体又被广泛应用于光催化领域^[20-23]。MnS 具有三种物相, 分别是具有稳定形态的 α -MnS (立方相)、亚稳态的 β -MnS (闪锌矿结构) 和 γ -MnS (纤锌矿结构)^[24]。其中亚稳态 MnS 只能存在于较低的温度下, 在高温或高压条件下, 很容易转变成稳态相^[25-26]。 α -MnS 的 Mn^{2+} 与 S^{2-} 离子均以八面体配位的稳定形式存在, 因此在自然界可以大量稳定存在; 而 β -MnS 和 γ -MnS 中 Mn^{2+} 与 S^{2-} 离子均以不稳定的四面体配位存在。已有的研究主要集中在单独的亚稳态相 MnS 或者稳定相 MnS, 很少系统地对比不同晶相 MnS 之间的光催化性能差异。

本工作通过溶剂热法制备出具有立方块状形貌的 α -MnS 和棒状形貌的 γ -MnS, 分别研究了 α ,

γ -MnS 在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 和全光谱下光解 H₂S 制氢性能, 并对光解 H₂S 制氢机理进行了研究和分析。此外, 通过光电化学测试, 探讨了 α , γ -MnS 光催化活性存在差异的原因。

1 实验方法

1.1 α , γ -MnS 的制备

制备过程中所用到的药品都是分析纯级别, 没有进行进一步纯化处理。

α -MnS 的制备: 以吡啶为溶剂, 利用溶剂热法制备具有立方块状形貌的 α -MnS, 具体步骤如下: 将 2 mmol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 9.0 mmol 硫代乙酰胺溶解到 25 mL 吡啶溶液中, 搅拌使其形成均一溶液。将上述溶液转移到 50 mL 高温反应釜中, 并在 180℃ 保温 18 h。待反应完成后自然冷却到室温, 利用离心法回收得到的固体样品。最后用乙醇和丙酮多次清洗得到的固体样品, 并在真空干燥箱里 55℃ 保温 10 h 得到绿色的 α -MnS 粉末。

γ -MnS 的制备: 以水为溶剂, 利用溶剂热法成功制备具有棒状形貌的 γ -MnS, 具体步骤如下: 6 mmol L-胱氨酸溶解到 20 mL 0.75 mol/L 的 NaOH 溶液中, 记为溶液 A。1 mmol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 10 mL 去离子水中, 记为溶液 B。将上述两溶液分别放在磁力搅拌器上搅拌 30 min 使其形成均匀溶液。然后, 在搅拌状态下将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中。最后, 将上述溶液转移到 50 mL 的高温反应釜中在 130℃ 保温 10 h。待反应完成后自然冷却到室温, 利用离心法回收所得到的固体样品, 并用乙醇和丙酮进行多次清洗。最后将清洗的固体样品在真空干燥箱里 55℃ 保温 10 h, 得到粉红色的 γ -MnS 粉末。

1.2 材料表征及分析方法

采用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert 型 X 射线衍射仪对样品的物相组成进行分析, 靶材为铜靶, 加速电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描步长 $0.05^\circ/\text{s}$ 。采用 JEOL JSM-7800F 扫描电子显微镜观察样品形貌。采用 200 kV 的 FEI

Tecnai G2 20 型透射电子显微镜对产物形貌、微观尺寸、晶体结构和晶体取向进行分析。采用岛津公司生产的 UV2600 对 MnS 进行 UV-Vis 吸收光谱测试。

1.3 光催化分解 H_2S 实验

光解 H_2S 分解反应在如图 1 所示的 50 mL 光反应器中进行, 反应器含有 50 mL 的 Na_2S - Na_2SO_3 (0.1, 0.6 mol/L) 溶液以及 2.5 mg MnS 催化剂。首先, 在搅拌条件下, 通入氩气约 25 min 以除去反应器中及溶液中的空气。接着将 3 mol 的 H_2S 缓慢地通入到光反应器中, 未被反应溶液吸收的过量的 H_2S 进入装有高浓度 NaOH 溶液的吸收装置。最后, 以 300 W 的氙灯为光源进行光解 H_2S 测试。每隔 1 h, 用气体取样器量取 0.5 mL 反应器中的气体, 通过气相色谱仪 GC-2010 Plus(日本岛津公司, 以氩气作为载气, 采用热导检测器和 0.5 nm 分子筛色谱柱)对其含 H_2 量进行定量分析。

1.4 光电测试实验

利用电化学工作站(仪器型号 CHI660E)进行光电测试实验。采用传统的三电极系统, 电解质为 0.1 mol/L Na_2S , 0.6 mol/L Na_2SO_3 溶液。以涂有 MnS 的 ITO 为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。300 W 的氙灯透过石英反应器窗口照射到涂有 MnS 薄膜的 ITO 电极上, 并保持光源与 ITO 玻璃电极之间的距离约为 10 cm。

MnS 膜的制作: 首先, 利用超声法清洗 ITO 玻璃, 以除去表面的杂质。然后, 称量 200 mg 的 MnS 粉末样品在研钵中研磨, 再滴加 6 滴 N, N 二甲基甲酰胺溶液, 研磨 20 min 完成浆液的制备。将浆液涂在 ITO 玻璃上, 用刮刀刮涂厚度为 50 μm 薄膜。在室温下自然干燥 12 h, 再放入高温干燥箱中 180 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 120 min, 升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。最后, 取面积为 2 cm \times 2 cm 作为测试面。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射图谱(XRD)分析

通过 X 射线粉末衍射对所制备样品的物相成分

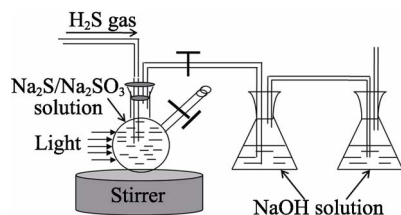


图 1 H_2S 光分解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photo-splitting H_2S reaction equipment

进行了分析, 结果如图 2 所示。以吡啶为溶剂制备的样品, 其衍射峰与 α -MnS 标准卡片(JCPDS 06-0518)一一对应, 并且吸收峰较为尖锐, 说明在溶剂热条件下制备得到了具有高结晶度, 无杂质的 α -MnS(图 2(a)), 其对应的晶体结构如图 2(a)插图所示, 具有典型的简单立方结构。 Mn^{2+} 与 S^{2-} 离子均以八面体配位的稳定形式存在, 正负离子之间直接接触, 故在自然条件下以电中性的形式稳定存在。以水为溶剂制备的样品的 XRD 图谱如图 2(b)所示, 样品所有的衍射峰都具有相对较强的衍射强度且所有的峰都与 γ -MnS 标准卡片 JCPDS 40-1289 完全一致, 说明以水为溶剂的条件下制备了高结晶度的 γ -MnS。 γ -MnS 对应的晶体结构如图 2(b)插图所示, 其具有典型的六方纤锌矿结构, Mn^{2+} 与 S^{2-} 离子均呈四面体配位。

值得注意的是以吡啶和水为溶剂成功合成了不同晶相的 MnS。文献研究显示, MnS 的晶相可以通过控制反应条件来实现可控生成^[27-29]: (1)反应温度和时间。稳定相 α -MnS 与亚稳态相 γ -MnS 对反应温度和时间有一个较强的依赖性, 亚稳定相 γ -MnS 只能在相对较低的温度下存在, 当温度较高时就会转换为稳定相 α -MnS, 且在反应温度一定时, 反应时间足够长也会发生 γ -MnS 向 α -MnS 转变; (2)硫源。由于不同的硫源在溶液中分解能力的差异, 会影响 S^{2-} 离子在溶液中释放速度和浓度, 这会直接影响产物 MnS 的成核和生长。而硫源释放 S^{2-} 的速度越快越有利于促进 α -MnS 的形成; (3)反应溶剂, 当反应溶剂为含 $-\text{NH}_2$ 的有机溶剂时更容易生 α -MnS, 当反应溶剂为含 $-\text{OH}$ 的溶剂时更容易生成 γ -MnS。因此, 结合上述分析, 以吡啶为溶剂, 以硫代乙酰胺为硫源在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 18 h 更有利于 α -MnS 的形成;

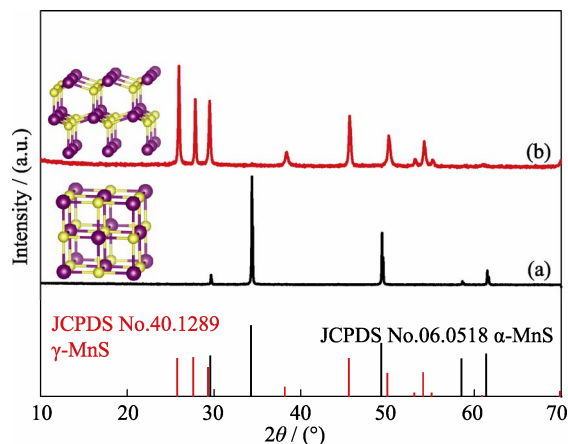


图 2 采用吡啶(a)和水(b)作为反应溶剂制备的 MnS 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of MnS sample prepared with pyridine (a) and water (b) as the reaction solvents

以水为溶剂, 以 L-胱氨酸为硫源在 130℃ 下反应 10 h 更有利于 γ -MnS 的形成。

2.2 形貌分析

通过 SEM 对制备的 α 、 γ -MnS 的形貌进行观察, 如图 3 所示。当反应溶剂为吡啶时, 制备的 α -MnS 具有相对规整的立方块状形貌(图 3(a)), 这主要是因为 α -MnS 具有稳定的立方相晶体结构, 其各个晶面的表面能相同, 因此, 在晶体生长过程中各个晶面的生长速度相等, 进而形成规整的立方体形貌^[30]。当反应溶剂为水时, 得到了具有棒状形貌的 γ -MnS (图 3(b)), 这是由于反应过程中胺吸附在 γ -MnS 的 (100)面上抑制了其横向生长, 使 γ -MnS 会遵循紧密堆积原则沿(002)面生长, 进而形成棒状形貌^[31-32]。

为了进一步研究 MnS 的微观结构, 对 α 、 γ -MnS 进行了 TEM、HRTEM 和 SAED 分析, 结果如图 4 所示。通过 TEM 分析(图 4(a))进一步证明以吡啶为溶剂制备的 α -MnS 具有立方体块状形貌。此外, 从 HRTEM 图(图 4(b))中可以得出其对应的晶面

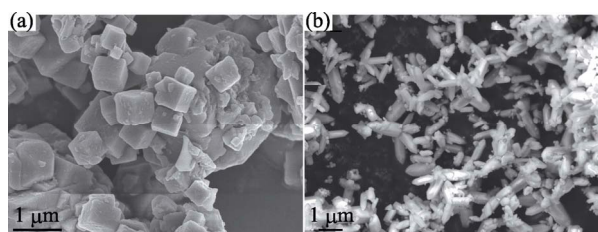


图 3 (a) α -MnS 和(b) γ -MnS 样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of samples (a) α -MnS and (b) γ -MnS

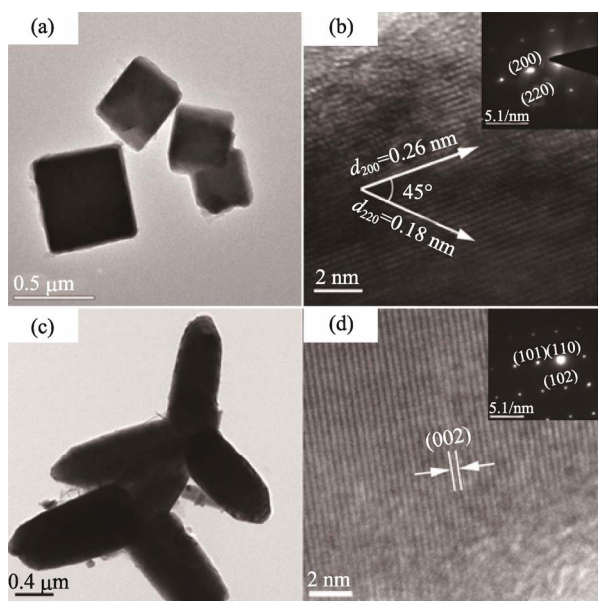


图 4 α -MnS(a,b)和 γ -MnS(c,d)的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 4 TEM and HRTEM images of the α -MnS (a, b) and γ -MnS (c, d)

Insets are the corresponding SAED patterns

分别是立方相 α -MnS 的(200)和(220)晶面, 两晶面之间的夹角为 45°。图 4(b)插图为 α -MnS 的选区电子衍射图, 其衍射花样呈规则的斑点, 可知以吡啶为溶剂制备的产物为单晶, 且对应的衍射面与 HRTEM 是一致的。图 4(c)为对应 γ -MnS 的 TEM 图片, 从图中可以看出其具有特殊棒状形貌。对应的 HRTEM 如图 4(d)所示, 可以发现样品具有清晰的衍射条纹, 对应 γ -MnS 的(002)面, 这进一步说明, γ -MnS 形成棒状形貌是由于晶体沿(002)面生长造成的。图 4(d)插图为 γ -MnS 的选区电子衍射图, 其衍射的花样呈规则的斑点, 故可知以水为溶剂制备的样品为单晶, 且对应的衍射晶面分别为 γ -MnS 的 (101)、(110)和(102)面。

2.3 紫外-可见漫反射光谱分析

图 5 为 MnS 的紫外-可见漫反射吸收光谱, 其中 α -MnS 的吸收边约为 482.5 nm, 对应的带隙大小为 2.57 eV。相比于以往文献中的 MnS 只能吸收紫外光, 以吡啶为溶剂制备的 α -MnS 具有可见光吸收能力。 γ -MnS 的吸收边约为 384.2 nm, 对应的带隙大小约为 3.2 eV, 小于 3.7 eV 的块状 MnS 的带隙。通过对比可以发现, α -MnS 具有更好的可见光吸收性能(400~450 nm), γ -MnS 具有更好的紫外光吸收性能(<350 nm), 但相比于 α -MnS, γ -MnS 在可见光区具有更宽的吸收范围(≤ 800 nm)。值得注意的是, α 、 γ -MnS 在可见光区都出现了附加的峰, 这可能是由于形成的杂质能级或缺陷态引起的^[33-34]。

2.4 光催化分解 H₂S 产氢性能研究

分别在可见光和全光谱下对制备的 α 、 γ -MnS 光催化剂进行光解 H₂S 制氢研究。首先测试了无 H₂S、无催化剂和无光照条件下的光催化产氢活性, 发现这三种情况下 α -和 γ -MnS 都不具有产氢性能。在通入 H₂S 条件下, 对 α 、 γ -MnS 进行产氢性能研究, 结

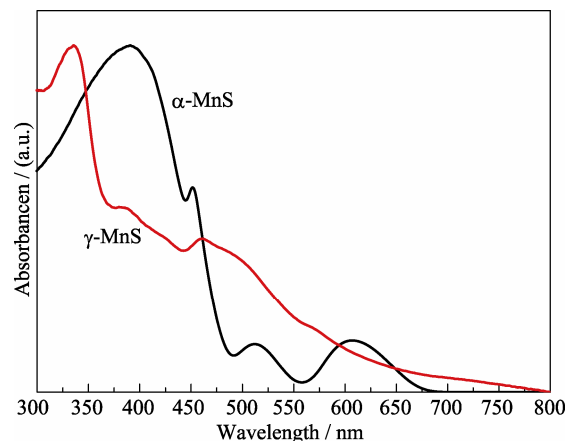


图 5 样品 MnS 的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 5 UV-Vis DRS of MnS sample

果如图 6 所示。通过观察可以发现, α 、 γ -MnS 在可见光和全光谱照射下, 6 h 的光催化反应过程中都具有稳定的光催化制氢活性, 这是由于: (1)MnS 作为一种金属硫化物, 可以抑制由 H_2S 引起的光催化剂失活; (2) $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 既可作为吸收剂, 用于酸性气体 H_2S 的吸收, 又可作为空穴牺牲剂, 用来提高光催化制氢活性和压制光腐蚀的发生($\text{HS}^- + 2\text{h}^+_{\text{VB}} \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^0$), 同时还作为掩蔽剂, 用于抑制分解 H_2S 过程中产生的黄色 S_2^{2-} 和 S 单质在催化剂表面富集($\text{SO}_3^{2-} + \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$, $\text{S}^0 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)。在可见光下, α -MnS 的产氢速率为 $4.24 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 全光谱下达到 $877.68 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$; 在可见光和全光谱条件下, γ -MnS 对应的产氢速率分别为 $23.38 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $2272.69 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (表 1)。MnS 制氢活性比文献[35]报道的光催化活性有较大提高。此外, 通过对比 α 、 γ -MnS 光催化活性可以发现, 无论在可见光还是全光谱照射下, γ -MnS 比 α -MnS 都具有更高的光催化制氢活性。

结合上述研究结果, 对 MnS 光解 H_2S 制氢机理进行了探讨, 如图 7 所示。当半导体光催化剂受到能量大于其间隙能的光子激发时, 其价带上的电子就会在光的激发下跃迁至导带, 同时在价带上形成相应的正电荷中心即空穴。而这种光生电子-空穴对是一种亚稳定状态, 很容易发生相应的氧化还原反

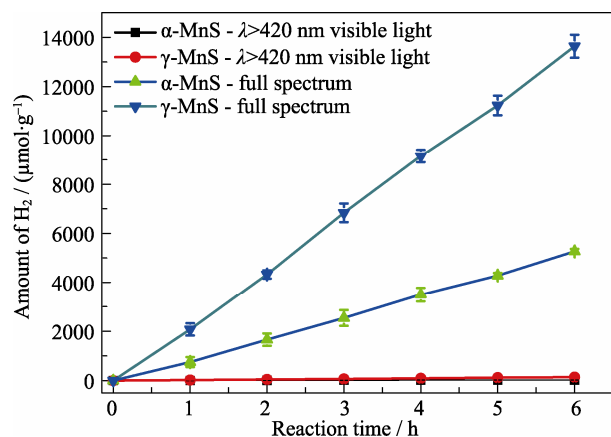


图 6 MnS 产氢性能图

Fig. 6 Photocatalytic H_2 production of MnS

Under reaction conditions: catalyst, 2.5 mg; light source, 300 W Xe lamp

表 1 不同晶相 MnS 在不同光照条件下光解 H_2S 制氢性能
Table 1 Photocatalytic H_2 production under different light irradiation over two different MnS

Samples	H_2 production/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	
	Visible light ($\lambda>420 \text{ nm}$)	Full spectrum
α -MnS	4.24	877.68
γ -MnS	23.38	2272.69

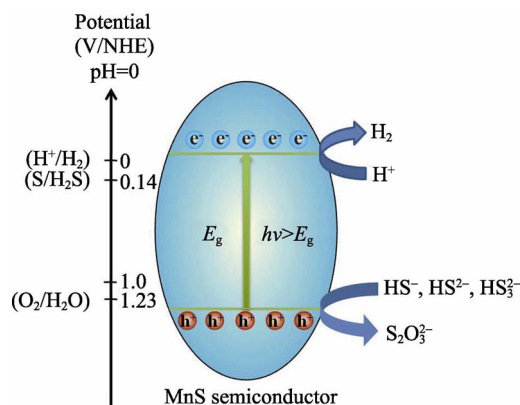
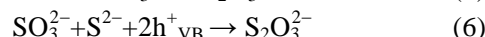
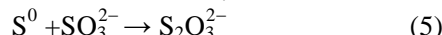
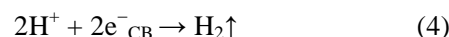
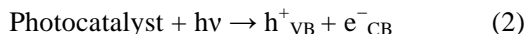
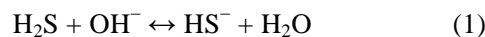


图 7 MnS 光解 H_2S 制氢机理示意图

Fig. 7 Schematic representation of the mechanism for photo-splitting H_2S by MnS

应。在这个过程中氧化反应主要包括以下两步: (1) 光生空穴氧化 HS^- 和 $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$ 到 S 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; (2) SO_3^{2-} 和反应生成的黄色 S_2^{2-} 和 S 单质生成无色可溶的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。因此, 氧化过程一方面可以消耗空穴来提高光催化剂对光的利用率和降低光腐蚀现象的发生, 另一方面通过与生成的 S_2^{2-} 和 S 单质反应生成无色的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 来提高催化剂对光的吸收和降低 S_2^{2-} 和 S 单质对活性位点的占据。而还原反应为 H^+ 被还原为 H_2 的过程。

具体的光催化分解 H_2S 制氢过程主要包括下面 6 个反应:



H_2 的产生可以证明在光催化过程中发生了(1)、(2)和(4)反应, 而为了证明光催化过程中发生了(3)、(5)和(6)的反应, 需要证明反应过程中生成了 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。因此, 为了证明 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的存在, 利用通过碘量法对 γ -MnS 在全光谱下光催化反应前后的溶液进行了检测。具体研究方法如下: 首先, 在反应前后的溶液中加入过量的淀粉(10 g/L), 利用 I_2 -KI 溶液对 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的含量进行反滴定, 结果表明反应前的溶液中不存在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 而在反应 6 h 后的溶液中检测到了 $35.52 \mu\text{mol}$ 的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 证明反应过程中确实发生了(3)、(5)和(6)反应。

2.5 光电性能测试

为了研究 α 、 γ -MnS 之间光催化活性存在差异的原因, 对 α 、 γ -MnS 的光电化学性能进行了测试。众所周知, 影响半导体的光催化活性的一个关键因素

就是光生电子和空穴的分离效率, 这可以通过半导体材料在不同光照下瞬时光电流的变化进行评价^[36-37], 而光电流的变化与阻抗的变化是成反比关系, 因此本工作通过测试样品在不同条件下的阻抗变化, 对其电子和空穴的分离能力进行了研究, 结果如图 8 所示。对比可以发现, α 、 γ -MnS 从暗场到可见光再到全光谱对应的阻抗都是逐渐变小的, 说明 α 、 γ -MnS 都可以被可见光激发产生光电流; 紫外光的引入更有利于激发半导体产生空穴和电子。对比 α 、 γ -MnS 在相同的光照条件下的阻抗可以发现, 不管是在暗场、可见光还是全光谱, γ -MnS 比 α -MnS 都具有更小的阻抗, 因此, γ -MnS 比 α -MnS 具有更好光生载流子分离能力, 这与 γ -MnS 的晶体结构有直接关系。 γ -MnS 具有典型的六方纤锌矿结构, Mn²⁺和 S²⁻离子均呈四面体配位。由于 Mn²⁺和 S²⁻之间离子半径的差异使得正负离子之间接触不良, 进而在晶体内部形成局部正电荷中心和负电荷中心^[38]。这些正负电荷中心的存在有利于光催化过程中光生电子和空穴的分离, 这是 γ -MnS 具有更好光催化活性的主要原因^[39-40]。

3 结论

利用溶剂热法成功制备了具有立方块状形貌的 α -MnS 和棒状形貌的 γ -MnS。研究了 α 、 γ -MnS 在可见光($\lambda > 420$ nm)和全光谱下光解 H₂S 制氢性能, 结果表明: 两种 MnS 样品在可见光下都有一定的光催化性能, 其中亚稳态相 γ -MnS 比稳定相 α -MnS 具有更好的光催化活性。 γ -MnS 在全光谱下实现了最大的光催化分解 H₂S 制氢活性, 可达 2272.69 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。 α -MnS 和 γ -MnS 光催化活性差异主要是由于 γ -MnS

有特殊的六方纤锌矿晶体结构, 从而具有更好的光生电子和空穴的分离能力。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [2] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**(1): 253–278.
- [3] CHEN XIAO-BO, SHEN SHAO-HUA, GUO LIE-JIN, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(11): 6503.
- [4] YU SHAN, ZHONG YUN-QIAN, YU BAO-QUAN, *et al.* Graphene quantum dots to enhance the photocatalytic hydrogen evolution efficiency of anatase TiO₂ with exposed {001} facet. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(30): 20338–20344.
- [5] YANG MIN, JIA XIAO-PENG, LI BING-KE D, *et al.* One-pot synthesis and photocatalytic hydrogen evolution properties of Zn₂GeO₄ microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(2): 141–147.
- [6] GUO DONG-XUE, ZHANG QING-HONG, WANG HONG-ZHI, *et al.* Preparation of RuO₂/ZrO₂/TaON composite photocatalyst and Its photocatalytic properties for water splitting hydrogen evolution. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(10): 1025–1030.
- [7] WEI JIE, LI XUE-DONG, WANG HONG-ZHI, *et al.* Nitrogen doped carbon quantum dots/titanium dioxide composites for hydrogen evolution under sunlight. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(9): 925–930.
- [8] WANG FANG, WEI SHI-QIAN, ZHANG ZHI, *et al.* Oxygen vacancies as active sites for H₂S dissociation on the rutile TiO₂ (110) surface: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(9): 6706–6712.
- [9] KAWADE U V, PANMAND R P, SETHI Y A, *et al.* Environmentally benign enhanced hydrogen production via lethal H₂S under natural sunlight using hierarchical nanostructured bismuth sulfide. *RSC Adv.*, 2014, **4**(90): 49295–49302.
- [10] NAMAN S A, ALIWI S M, AL-EMARA K. Hydrogen production from the splitting of H₂S by visible light irradiation of vanadium sulfides dispersion loaded with RuO₂. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1986, **11**(1): 33–38.
- [11] Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects; Concise International Chemical Assessment Document 53; World Health Organization: Geneva. 2003.
- [12] PIÉPLU A, SAUR O, LAVALLEY J C, *et al.* Claus catalysis and H₂S selective oxidation. *Cat. Rev.*, 1998, **40**(4): 409–450.
- [13] PATIL S S, PATIL D R, APTE S K, *et al.* Confinement of Ag₃PO₄ nanoparticles supported by surface plasmon resonance of Ag in glass: efficient nanoscale photocatalyst for solar H₂ production from waste H₂S. *Appl. Catal., B*, 2016, **190**: 75–84.
- [14] KAWADE U V, PANMAND R P, SETHI Y A, *et al.* Environmentally benign enhanced hydrogen production via lethal H₂S under natural sunlight using hierarchical nanostructured bismuth sulfide. *RSC Adv.*, 2014, **4**(90): 49295–49302.
- [15] JANG J S, KIM H G, BORSE P H, *et al.* Simultaneous hydrogen production and decomposition of H₂S dissolved in alkaline water over CdS–TiO₂ composite photocatalysts under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**(18): 4786–4791.
- [16] GOEDE O, HEIMBRODT W. Optical properties of (Zn, Mn) and (Cd, Mn) chalcogenide mixed crystals and superlattices. *Phys. Status Solidi B*, 1988, **146**(1): 11–62.

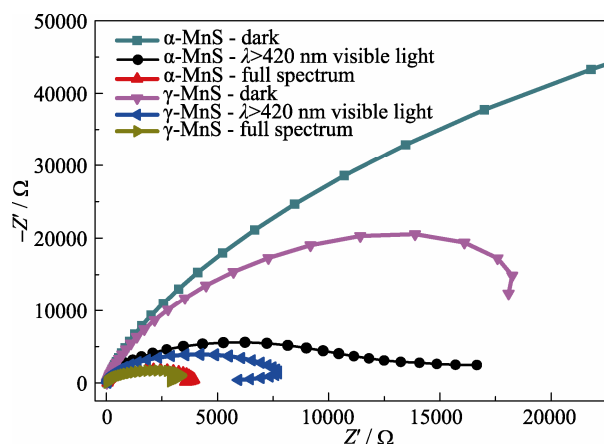


图 8 MnS 样品在 0.1 mol/L Na₂S 和 0.6 mol/L Na₂SO₃ 溶液中的 EIS 电化学阻抗谱

Fig. 8 EIS of MnS samples in 0.1 mol/L Na₂S and 0.6 mol/L Na₂SO₃ solution

- [17] FAN DONG-BO, WANG HAO, ZHANG YONG-CAI, *et al.* Preparation of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **80**(1): 44–47.
- [18] LOKHANDE C D, ENNAOUI A, PATIL P S, *et al.* Process and characterisation of chemical bath deposited manganese sulphide (MnS) thin films. *Thin Solid Films*, 1998, **330**(2): 70–75.
- [19] GÜMÜŞ C, ULUTAŞ C, ESEN R, *et al.* Preparation and characterization of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 2005, **492**(1): 1–5.
- [20] MI LI-WEI, CHEN YUAN-FANG, ZHENG ZHI, *et al.* Beneficial metal ion insertion into dondalion-like MnS with enhanced catalytic performance and genetic morphology. *RSC Adv.*, 2014, **4**(37): 19257–19265.
- [21] DAN MENG, ZHANG QIAN, YU SHAN, *et al.* Noble-metal-free MnS//n₂S₃ composite as highly efficient visible light driven photocatalyst for H₂ production from H₂S. *Appl. Catal., B*, **2017**(2017): 530–539.
- [22] ZHANG LEI, ZHOU LIANG, WU HAN-BIN, *et al.* Unusual formation of single-crystal manganese sulfide microboxes Co-mediated by the cubic crystal structure and shape. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **51**(29): 7267–7270.
- [23] TANG YONG-FU, CHEN TENG, GUO WEN-FENG, *et al.* Reduced graphene oxide supported MnS nanotubes hybrid as a novel non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction with high performance. *J. Power Sources*, 2017, **362**: 1–9.
- [24] SOMBUTHAWEE C, BONSALL S B, HUMMEL F A. Phase equilibria in the systems ZnS-MnS, ZnS-CuInS₂, and MnS-CuInS₂. *J. Solid State Chem.*, 1978, **25**(4): 391–399.
- [25] SKROMME B J, ZHANG Y, SMITH D J, *et al.* Growth and characterization of pseudomorphic single crystal zinc blende MnS. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(18): 2690–2692.
- [26] BISWAS S, KAR S, CHAUDHURI S. Growth of different morphological features of micro and nanocrystalline manganese sulfide via solvothermal process. *J. Cryst. Growth*, 2007, **299**(1): 94–102.
- [27] LIU MEI-YING, SHAN NAN-NAN, CHEN LINLIN, *et al.* A mild l-cystine-assisted hydrothermal route to metastable γ -MnS multipods. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**(20): 7922–7927.
- [28] ZHANG YONG-CAI, WANG HAO, WANG BO, *et al.* Low-temperature hydrothermal synthesis of pure metastable γ -manganese sulfide (MnS) crystallites. *J. Cryst. Growth*, 2002, **243**(1): 214–217.
- [29] ZHANG YONG-CAI, WANG HAO, WANG BO, *et al.* Hydrothermal synthesis of metastable γ -manganese sulfide crystallites. *Opt. Mater.*, 2003, **23**(1): 433–437.
- [30] WANG ZHONG-LIN. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *J. Phys. Chem.: B*, 2000, **104**(6): 1153–1175.
- [31] LI YUE-XIANG, HU YUAN-FANG, PENG SHAO-QIN, *et al.* Synthesis of CdS nanorods by an ethylenediamine assisted hydrothermal method for photocatalytic hydrogen evolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(21): 9352–9358.
- [32] CAO HUA-QIANG, WANG GUO-ZHI, ZHANG SI-CHUN, *et al.* Growth and optical properties of wurtzite-type CdS nanocrystals. *Inorg. Chem.*, 2006, **45**(13): 5103–5108.
- [33] PANDEY G, SHARMA H K, SRIVASTAVA S K, *et al.* γ -MnS nano and micro architectures: synthesis, characterization and optical properties. *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**(11): 1804–1810.
- [34] KASAHARA A, NUKUMIZU K, HITOKI G, *et al.* Photoreactions on LaTiO₂N under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**(29): 6750–6753.
- [35] 吴晓东, 孙晓君, 魏金枝, 等. MnS 光催化剂的制备及其产氢性能. 哈尔滨理工大学学报, 2013, **18**(3): 102–105.
- [36] XIE YI-BING. Photoelectrochemical reactivity of a hybrid electrode composed of polyoxophosphotungstate encapsulated in titania nanotubes. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**(14): 1823–1831.
- [37] HAGFELDT A, LINDSTRÖM H, SÖDERGREN S, *et al.* Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂ films: the effect of oxygen studied by photocurrent transients. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **381**(1–2): 39–46.
- [38] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 1994, **383**(1): 3.
- [39] LI RENG-GUI, ZHANG FU-XIANG, WANG DON-GE, *et al.* Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 1432.
- [40] WANG XIANG, LI REN-GUI, XU QIAN, *et al.* Roles of (001) and (101) facets of anatase TiO₂ in photocatalytic reactions. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, **29**(7): 1566–1571.