



# 钙钛矿相 $\text{PbTiO}_3$ -CdS 微米片复合光催化剂的 制备及其分解水产氢性能研究

叶宸硕,许铭冬,唐凌枫,高文森,朱 敏,尹思敏

(浙江理工大学机械工程学院,杭州 310018)

**摘 要:**为实现钙钛矿基半导体复合材料的高效光解水产氢,以钙钛矿相钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ , PTO)微米片为衬底,采用水热法制备钙钛矿相钛酸铅-硫化镉(PTO-CdS)微米片复合材料。探究水热温度和 CdS 负载量对复合材料的形貌及物相的影响;通过 TEM、XPS 及 UV-Vis 对复合材料的微结构、表面化学状态和光吸收特性进行表征;通过光解水产氢实验对复合材料的光催化活性进行测定和分析。结果表明:水热条件下,钙钛矿相 PTO 微米片对 CdS 的生长具有显著调控作用,与单独生长时尺寸约  $3\text{ }\mu\text{m}$  的枝杈晶形貌不同,PTO-CdS 微米片复合材料中的 CdS 为三角形纳米颗粒,尺寸约  $50\text{ nm}$ ,均匀分散地生长在 PTO 微米片表面,且 PTO 与 CdS 之间界面清晰;水热温度和 CdS 负载量对复合材料的形貌和物相影响显著,水热温度为  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、CdS 负载量为  $6\%$  时制备的 PTO-CdS 微米片复合材料尺寸均一,负载均匀,纯度和结晶度良好;PTO-CdS 微米片复合材料在模拟太阳光下表现出光催化分解水产氢特性,其中 PTO-CdS- $6\%$  的产氢速率达到  $141.45\text{ }\mu\text{mol/h/g}$ ,是 PTO 微米片产氢效率的 17 倍,是 CdS 枝杈晶产氢效率的 53 倍。该研究为高效钙钛矿基半导体复合光催化剂的设计提供了思路。

**关键词:** 钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$ ; CdS; 光催化; 水分解; 产氢

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2024)09-0588-10

**引文格式:** 叶宸硕,许铭冬,唐凌枫,等. 钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$ -CdS 微米片复合光催化剂的制备及其分解水产氢性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(5):588-597.

**Reference Format:** YE Chenshuo, XU Mingdong, TANG Lingfeng, et al. Study on the preparation of perovskite  $\text{PbTiO}_3$ -CdS microplate composite photocatalysts and performance of their  $\text{H}_2$  generation via water splitting[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(5): 588-597.

## Study on the preparation of perovskite $\text{PbTiO}_3$ -CdS microplate composite photocatalysts and performance of their $\text{H}_2$ generation via water splitting

YE Chenshuo, XU Mingdong, TANG Lingfeng, GAO Wensen, ZHU Min, YIN Simin

(School of Mechanical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To achieve the efficient photolysis of  $\text{H}_2$  production from water, perovskite PTO-CdS microplate composites were successfully prepared by hydrothermal method with perovskite  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) microplates as substrates. The effects of the hydrothermal temperature and CdS loading capacity on the composites were investigated. The micro-structures, surface chemical states and light absorption properties of the composites were characterized by TEM, XPS and UV-Vis. The photocatalytic activity of the composites was determined and analyzed by photolytic  $\text{H}_2$  generation experiments via water splitting. The results showed that the growth of CdS under hydrothermal conditions was significantly regulated by perovskite-phase PTO microplates: unlike the branched crystals with a size of  $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ , the prepared PTO-

收稿日期: 2024-01-12 网络出版日期: 2024-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602286); 浙江省自然科学基金项目(LY19E020015)

作者简介: 叶宸硕(1996—),男,山东临沂人,硕士研究生,主要从事钙钛矿材料方面研究。

通信作者: 尹思敏, E-mail: yinsm@zstu.edu.cn

CdS composites had CdS as triangular nanoparticles with a size of  $\sim 50$  nm, which were uniformly dispersed on the surface of the PTO and there was a clear interface between PTO and CdS. The hydrothermal temperature and CdS loading capacity had significant effects on the morphology and phase of the composites, and the PTO-CdS microplate composites prepared under a hydrothermal temperature of  $160^\circ\text{C}$  and a CdS loading capacity of 6% had a uniform size, uniform loading and satisfactory purity and crystallinity. PTO-CdS microplate composites exhibited photocatalytic  $\text{H}_2$  generation via water splitting under simulated sunlight. Specifically, PTO-CdS-6wt% microplate composites exhibited a  $\text{H}_2$  generation rate of  $141.45 \mu\text{mol/h/g}$  under simulated solar light irradiation, which was  $\sim 17$  times and 53 times superior to that of pristine PTO microplates and CdS branched crystals, respectively. This study provides ideas for the design of efficient perovskite-based semiconductor composite photocatalysts.

**Key words:** perovskite-phase  $\text{PbTiO}_3$ ; CdS; photocatalysis; water splitting;  $\text{H}_2$  generation

## 0 引言

随着全球工业化的快速演进,化石燃料的过度消耗导致的能源紧缺和环境污染问题愈演愈烈,严重威胁着人类的生存与发展<sup>[1-3]</sup>。为应对这一挑战、实现可持续发展,寻求绿色环保的可再生能源成为了目前亟待解决的问题<sup>[4-5]</sup>。氢能具有较高的能量密度和热值,且无二次污染,是十分理想的可再生能源。光催化产氢技术(Hydrogen evolution reaction, HER)作为一种利用光催化材料将水分解生成氢气,从而实现太阳能有效利用和转化的先进技术<sup>[6-7]</sup>,近年来受到广泛关注。高效光催化剂的设计与开发是目前该技术的重点研究方向。尽管贵金属纳米材料是现如今工业催化和产氢技术中较为高效的催化剂体系,但成本高昂、容易失活且不易回收等局限,严重制约着该体系的应用和发展。从精简工艺、降低成本的角度来看,设计和开发新型复合催化剂体系尤其是基于半导体氧化物的催化剂体系,对突破这一局限、提升催化效率具有重要意义<sup>[8-9]</sup>。

硫化镉(CdS)是一种典型的直接带隙半导体材料,禁带宽度约为  $2.42 \text{ eV}$ ,对太阳光中的可见光波段具有良好的吸收和响应,同时其合适的能带结构又能很好地满足 HER 的热力学要求,因此是一种极具应用前景的半导体光催化剂<sup>[10-12]</sup>。然而,惰性电子-空穴分离率<sup>[13]</sup>和光腐蚀<sup>[14]</sup>抑制了 CdS 的光催化活性,严重阻碍了其应用和发展。现有技术通常采用具有独特形貌的其他半导体材料与 CdS 复合<sup>[15-17]</sup>,促进电荷分离、减少光腐蚀来弥补其应用局限。如,Jiang 等<sup>[18]</sup>以层状石墨烯为衬底,采用溶剂热法制备了石墨烯基 CdS 纳米复合材料,复合材料的独特形貌增强了其光吸收范围和对罗丹明 B (Rhodamine B, Rh B)分子的吸附能力,在可见光下

60 min 内对 Rh B 的去除率高达 99.82%;Meng 等<sup>[19]</sup>以一种多孔的  $\text{TiO}_2$  层级纳米球为衬底,采用离子层吸附法制备了  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  复合材料,发现独特的层级结构和与 CdS 之间的清晰界面共同促进了光生载流子的迁移,紫外光下复合材料产氢率达到了  $51.4 \mu\text{mol/h}$ 。因此,衬底材料种类与形貌的选择是 CdS 系复合光催化剂结构设计与性能优化的关键。

具有独特表面的钙钛矿铁电氧化物,其静电屏蔽和极化效应产生的强相互作用,能够有效调控小分子材料的结构与形貌,并对单晶贵金属的生长、活性因子的吸附以及半导体材料的表面复合作用显著,因而被广泛应用于高效光催化剂的研发领域<sup>[20-21]</sup>。 $\text{PbTiO}_3$  (PTO)作为一种典型的钙钛矿铁电氧化物,通常具有规则形貌和较大的暴露面,能够充分发挥铁电效应<sup>[22-23]</sup>,在废水污染物的降解以及光催化分解水产氢方面效果显著<sup>[24-25]</sup>。将其作为衬底材料<sup>[26-28]</sup>进行设计,有望实现高效光催化复合材料的开发与应用。

本文以钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  微米片为衬底,采用水热法,制备 PTO-CdS 微米片复合材料,实现高效光解水产氢,探究了水热温度以及 CdS 负载量对复合材料形貌和物相的影响,优化了复合材料的合成工艺。对复合材料的微结构及表面化学状态进行了系统表征,并通过模拟太阳光下光解水产氢实验评估了复合材料的光催化活性;在此基础上,研究了复合材料的光催化机理,揭示了复合材料能带结构和光学特性同其优异光催化性能之间的构效关系。本文为高效钙钛矿基半导体复合光催化剂的设计提供了思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

硝酸铅( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,分析纯,上海展云化工有限公司);氢氧化钾(KOH,分析纯,杭州高晶精细化工

有限公司);二氧化钛(P25,分析纯,上海阿拉丁生物科技有限公司);无水乙醇( $C_2H_6O$ ,分析纯,安徽安特食品股份有限公司);氯化镉·半五水合物( $CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$ ,分析纯,麦克林生化科技有限公司);硫脲( $CH_4N_2S$ ,分析纯,麦克林生化科技有限公司);氯铂酸( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,分析纯,麦克林生化科技有限公司);硼氢化钠( $NaBH_4$ ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);去离子水( $H_2O$ ,分析纯,实验室自制)。

## 1.2 样品制备

### 1.2.1 钙钛矿相 $PbTiO_3$ (PTO)微米片的制备

钙钛矿相 PTO 微米片按照文献[29]所述方法制备,具体实验步骤为:将 8.40 g KOH 溶于 10 mL 去离子水,边搅拌边加入 0.40 g P25,搅拌 30 min,分散于 KOH 水溶液;加入 25 mL 无水乙醇后,将 2.07 g  $Pb(NO_3)_2$  加入;充分搅拌后将混合溶液移入 50 mL 反应釜,在 160 °C 下密闭加热 12 h;样品反应结束后,随炉冷却至室温,将产物用去离子水和无水乙醇清洗若干次至洗出液为中性,在 60 °C 下烘干 12 h,获得钙钛矿相  $PbTiO_3$  微米片。

### 1.2.2 钙钛矿相 $PbTiO_3$ -CdS (PTO-CdS)微米片复合材料的制备

将 0.20 g 上述制备的 PTO 微米片粉末分散到 30 mL 的去离子水中,形成白色悬浮液,在磁力搅拌下将一定 CdS 负载量(CdS 与 PTO 质量比为 6%、8%、10%、20%)按  $CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$  和  $CH_4N_2S$  摩尔比为 1:1.5 的比例加入上述悬浮液中,在常温下形成前驱体混合物;将上述前驱体混合物转移到 50 mL 反应釜内胆中并密封,在一定温度下水热反应 12 h;反应结束后,待样品冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇清洗若干次,至洗出液为中性,并在 60 °C 下烘干 12 h,获得钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料。

为探究水热温度以及 CdS 负载量对复合材料的影响,优化合成工艺,本文制备了不同水热温度(90、120、160 °C 和 180 °C)以及不同 CdS 负载量的 PTO-CdS 微米片复合材料,其中,不同 CdS 负载量的复合材料分别记为 PTO-CdS-6%、PTO-CdS-8%、PTO-CdS-10%以及 PTO-CdS-20%。

### 1.2.3 CdS 枝杈晶的制备

CdS 枝杈晶的制备与 PTO-CdS 微米片复合材料的制备方法类似,在不添加  $PbTiO_3$  微米片的条件下,制备出 CdS 枝杈晶。具体方法是:将  $CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$  与  $CH_4N_2S$  按摩尔比为 1:1.5 的比例分散至 30 mL 去离子水中,磁力搅拌 30 min 后转移至

50 mL 的反应釜内胆中密封,置于 160 °C 的水热温度下反应 12 h;反应结束后,待样品冷却至室温后分别用去离子水和无水乙醇清洗若干次,至洗出液为中性;最后将洗净的样品在 60 °C 下干燥 12 h,得到 CdS 枝杈晶。

### 1.2.4 镀 Pt 样品的制备

取 0.10 g 待测样经超声波处理分散于 50 mL 离子水中,随后加入浓度为 50 mmol/L 的  $H_2PtCl_6$  溶液 2 mL,继续超声分散。随后在超声条件下,向含有待测样品的溶液中逐步滴加浓度为 20 mmol/L 的  $NaBH_4$  水溶液 60 mL 直至 Pt 充分还原,并均匀负载于待测样品表面;将所得沉淀分别用去离子水和无水乙醇清洗数次,至 pH 值为中性,并置于 60 °C 烘箱内干燥 12 h,即得到镀 Pt 样品。镀 Pt 后参与产氢测试的不同 CdS 负载量的 PTO-CdS 复合材料分别记为:6%复合、8%复合、10%复合以及 20%复合。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 形貌表征(SEM)

使用德国卡尔蔡司(Carl Zeiss)公司的 ULTRA-55 型扫描电子显微镜对材料的表面形貌和尺寸分布进行表征,加速电压为 5 kV。

### 1.3.2 物相表征(XRD)

使用日本岛津(Shimadzu)公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪,以  $Cu K_\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm)为放射源,对材料的物相组成和晶体结构进行表征,扫描速度为 3(°)/min,扫描范围为 10.0°~80.0°。

### 1.3.3 微结构表征(TEM)

先使用德国徕卡(Leica)公司的 Leica EM TRIM2 型石蜡切片机对用树脂包埋好的样品进行切片,随后使用日本电子(JEOL)株式会社生产的 JEOL-200CX 型透射电子显微镜对样品的微结构进行表征同时进行了 Mapping 元素分析测试,加速电压  $\geq 200$  kV,晶格分辨率  $< 0.15$  nm,点分辨率为 0.21 nm。

### 1.3.4 X 射线光电子能谱(XPS)

使用美国赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Scientific)公司的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线衍射仪对材料的表面化学组成和元素价态进行分析,XPS 光源为 Al K $\alpha$  1486.6 eV。

### 1.3.5 紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)

使用安捷伦科技(中国)有限公司的 Cary 2000 紫外可见分光光度计测试了材料的紫外可见漫反射光谱,并分析了样品的光学性质,测试的波长范围为 300~900 nm,扫描速率为 300 nm/min。



### 1.3.6 光催化分解水产氢性能测试

本文光解水产氢测试在真空下进行,将甲醇溶液作为空穴牺牲剂。测试开始前,先将待测样品镀 Pt。在反应器中以甲醇和去离子水的体积比为 2:8 的比例配制 100 mL 甲醇溶液,并加入 30 mg 镀 Pt 样品;将反应容器接入测试系统后密闭,抽真空 30 min;开启测试系统,设置 30 min 取一次样,开启光源,开始光解水产氢测试,其间悬浮液的温度通过恒温水浴保持在 25 °C,反应时间 3 h。

实验使用的测试设备为北京泊菲莱科技有限公司的 Labsolar-6A 型全玻璃自动在线微量气体分析系统;光源为南京旭江机电厂的 300 W 高压汞灯,其平均紫外光强度约为 45 mW/cm<sup>2</sup>;反应器为 XPA-7 光化学反应器,并利用岛津 GC-2014 气相色谱仪( $\text{N}_2$  载气、5 Å 分子筛、TCD 检测器)测定了  $\text{H}_2$  的含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 水热温度对钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料形貌和物相的影响

图 1 为水热合成的钙钛矿相 PTO 微米片, CdS

枝杈晶以及在不同水热温度下制备的 PTO-CdS 微米片复合材料的 SEM 照片。从图 1(a) 可知,所制备的钙钛矿相 PTO 微米片呈规则正方形,边长为 4~5  $\mu\text{m}$ ,由大量边长为 10~20 nm 的纳米片通过取向聚集、规则排列而成。图 1(b) 为水热条件下独立生长的 CdS 枝杈晶的 SEM 照片,可见单独生长的 CdS 枝杈晶为树枝状形貌,尺寸约为 3  $\mu\text{m}$ 。图 1(c)~(f) 分别为不同的水热温度条件下制备的 PTO-CdS 微米片复合材料的 SEM 照片,从图中可以看出:当钙钛矿相 PTO 微米片加入到水热合成体系中后,所制备的产物中未观察到 CdS 枝杈晶,产物为纳米颗粒沉积在微米片表面,这表明 CdS 的形貌受到 PTO 微米片的调控影响,趋于以尺寸较小的纳米颗粒生长在 PTO 表面。随着水热温度的升高,PTO 表面的 CdS 纳米颗粒的尺寸由 10~20 nm(90 °C)逐渐增大至 100 nm(180 °C),这表明水热温度的升高促进了 CdS 纳米颗粒在 PTO 微米片表面的生长与结晶。水热温度为 160 °C 时,制备的 PTO-CdS 微米片复合材料表面的 CdS 纳米颗粒尺寸均一(约 50 nm),形貌规则,负载均匀。

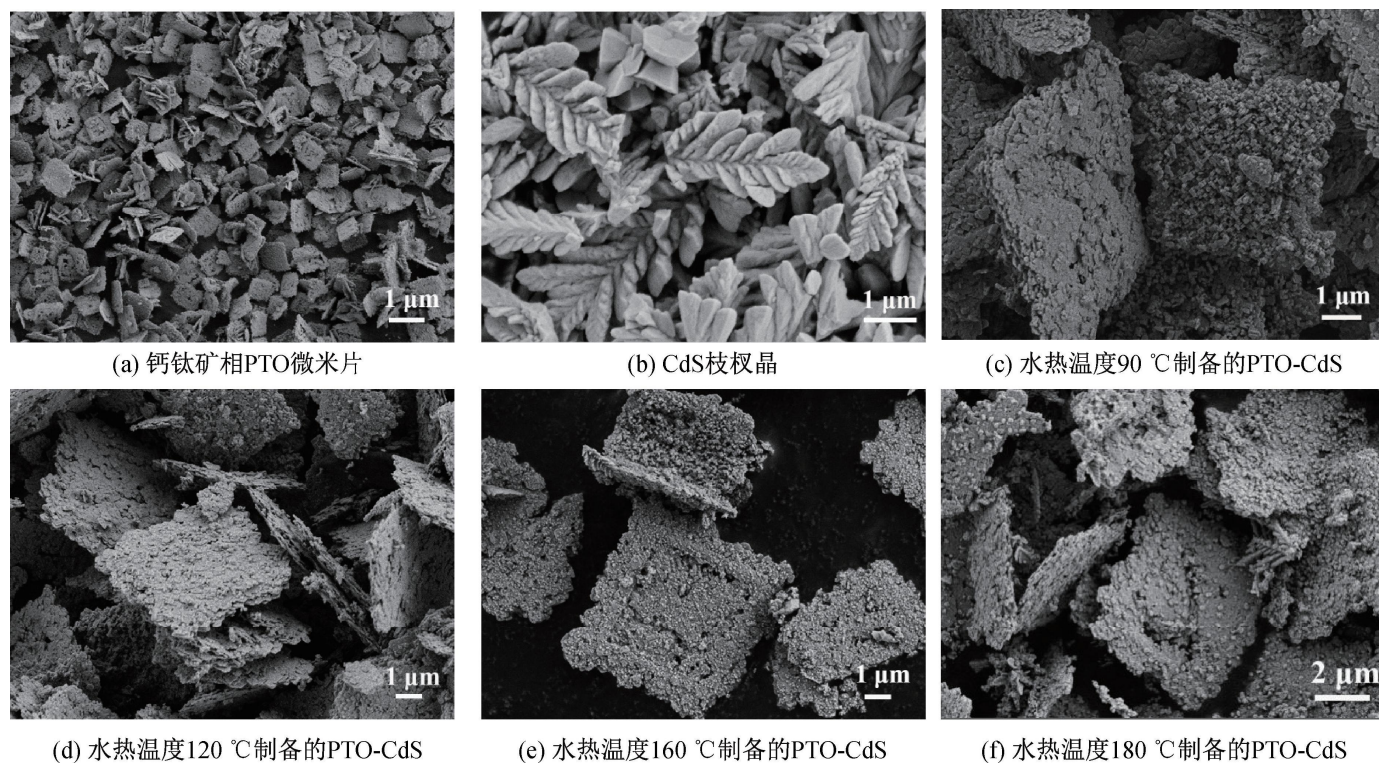


图 1 PTO 微米片、CdS 枝杈晶以及不同水热温度下制备的 PTO-CdS 微米片复合材料 SEM 照片

图 2 为不同水热温度下制备的 PTO-CdS 微米片复合材料的 XRD 图谱。从图 2 可以看出:水热合成的钙钛矿 PTO 微米片和 CdS 枝杈晶的衍射峰分别与钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  (JCPDS: 06-0452)<sup>[30]</sup> 及六方相 CdS (JCPDS: 41-1049)<sup>[31]</sup> 对应,且峰形尖锐,衍射

强度较高,说明 2 种材料结晶度较好。水热温度为 90 °C 和 120 °C 制备的复合材料的 XRD 图谱上仅观察到钙钛矿 PTO 的衍射峰而未见 CdS 的衍射峰,这表明样品表面 CdS 纳米颗粒的结晶度较差,尺寸较小,数量较少;当水热温度达到 160 °C 时,XRD 图



谱中出现了 CdS 衍射峰,并随着水热温度的升高(180 ℃),其峰形趋于尖锐,衍射强度得到提升,说明此时复合材料 CdS 的结晶性较好,数量较多、尺寸较大,与图 1(b)中 SEM 结果一致。上述结果表明,水热温度主要影响了复合材料表面 CdS 纳米颗粒的生长和结晶度,水热温度达到 160 ℃,CdS 才能在 PTO 微米片上生长成形貌规则、尺寸均一的高结晶度纳米颗粒。

2.2 CdS 负载量对钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料形貌和物相的影响

图 3 为不同 CdS 负载量的 PTO-CdS 微米片复合材料的 SEM 照片。图 3 显示:PTO-CdS-6% 表面的 CdS 纳米颗粒尺寸约为 50 nm,颗粒分明,负载均匀;随着 CdS 负载量的增加,CdS 纳米颗粒在 PTO 微米片表面趋于聚集生长,PTO-CdS-20% 表面的 CdS 纳米颗粒经团聚后尺寸增大,约为 150 nm,分散性较差,负载率较低。此外,CdS 负载量为 8% 时,体系中开始出现单独生长的 CdS 枝杈

晶,尺寸约为 1.3 μm;随着 CdS 负载量的增加,体系中 CdS 枝杈晶的数量增多,尺寸增大;PTO-CdS-20% 中,CdS 枝杈晶的尺寸增大至 3 μm,基本与单独合成的 CdS 枝杈晶尺寸一致,说明此时样品表面负载趋于饱和,多余的 CdS 无法生长在 PTO 微米片表面而倾向单独生长,从而降低了样品纯度。

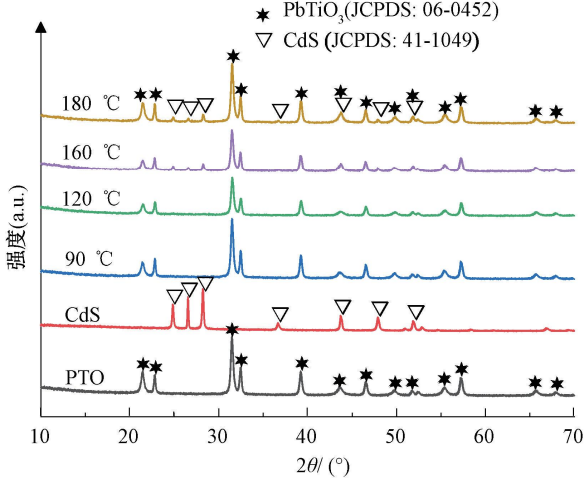


图 2 PTO 微米片、CdS 枝杈晶以及不同水热温度下制备的 PTO-CdS 微米片复合材料的 XRD 图谱

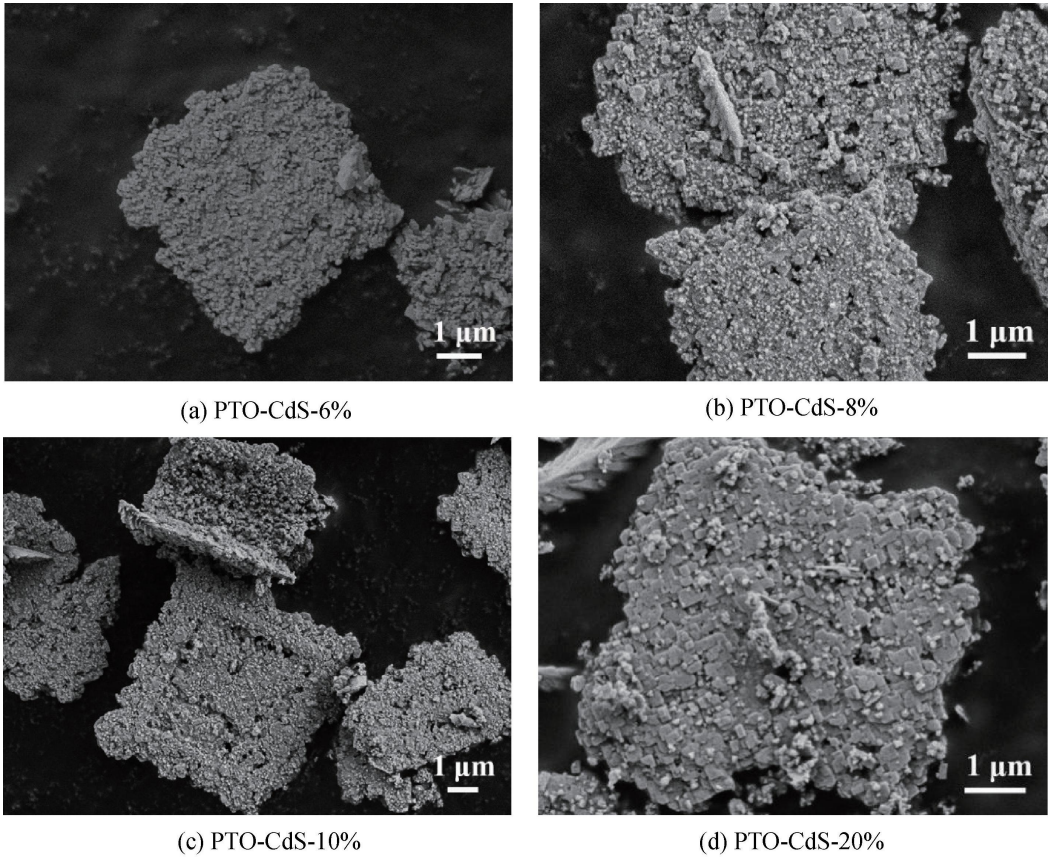


图 3 不同 CdS 负载量的 PTO-CdS 微米片复合材料的 SEM 照片

图 4 为对应的不同 CdS 负载量的 PTO-CdS 微米片复合材料的 XRD 图谱。图 4 表明:4 组样品的 XRD 图谱所有衍射峰均与钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub> (JCPDS:06-0452)和六方相 CdS(JCPDS:41-1049)对应,未观察到杂相衍射峰;随着 CdS 负载量的增加,样品 CdS 的衍射峰峰形趋于尖锐,强度逐渐提

升,其中 PTO-CdS-20% 的 CdS 衍射峰半高宽最小,峰强最大,说明样品中 CdS 的数量较多、尺寸较大,与图 3 中的 SEM 结果一致。上述结果表明,CdS 负载量主要影响了复合材料表面 CdS 纳米颗粒负载的均匀程度以及体系中的杂质(CdS 枝杈晶)含量。CdS 负载量为 6% 时,复合材料表面的 CdS 颗粒分

明,负载均匀,且分散性好;体系中不含单独生长的 CdS 枝杈晶,样品纯度较高。综上可知,水热温度为  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , CdS 负载量为 6% 制备的 PTO-CdS 微米片复合材料 (PTO-CdS-6%) 形貌规则,尺寸均一,负载均匀,纯度和结晶度良好,因此本文将作为后续测试表征的样品。

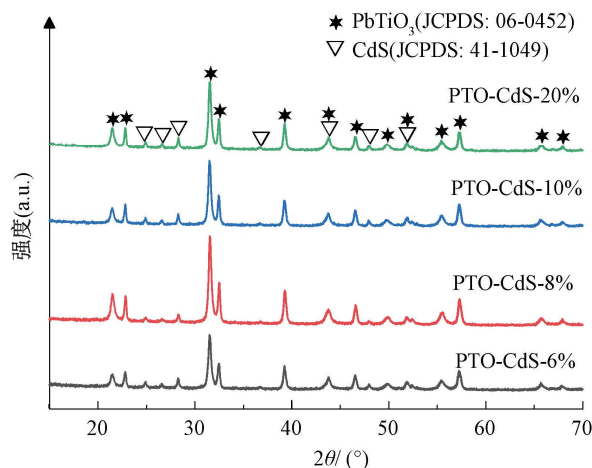


图 4 不同 CdS 负载量的 PTO-CdS 微米片复合材料的 XRD 图谱

### 2.3 钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料的微结构及表面化学状态分析

采用 TEM 对 PTO-CdS 微米片复合材料微结构进行表征,以研究其形貌和界面结构,结果如图 5 所示。图 5(a)和图 5(b)为所制备的 PTO-CdS-6% 微米片复合材料的 TEM 照片,可以看出钙钛矿相 PTO 为规则的微米片形貌,边长约为  $5\text{ }\mu\text{m}$ ; CdS 纳米颗粒生长在 PTO 微米片表面,其形貌为三角形颗粒,尺寸约为  $50\text{ nm}$ ,这与图 3 SEM 结果一致。图 5(c)为 PTO-CdS-6% 微米片复合材料界面处的 HRTEM 图像,可以观察到 PTO 与 CdS 之间存在清晰的界面,并且复合材料中存在两种物相的晶格条纹,其中:晶格条纹间距为  $0.208\text{ nm}$  和  $0.183\text{ nm}$  分别对应四方相  $\text{PbTiO}_3$  (JCPDS: 06-0452) 的 (002) 和 (102) 晶面,间距为  $0.336\text{ nm}$  和  $0.245\text{ nm}$  则分别对应六方相 CdS (JCPDS: 41-1049) 的 (102) 和 (002) 晶面。HRTEM 结果表明, CdS 纳米颗粒生长在 PTO 微米片表面,结晶度良好,且 PTO 与 CdS 之间形成清晰的界面。随后通过透射电镜中的能谱模块进一步确认了图 5(b) 中样品锁定区域的元素组成,结果如图 5(d) 所示。PTO 微米片表现出明显的 Pb 和 Ti 的信号,其表面的三角形颗粒只表现出明显的 Cd 和 S 的信号,说明该处的三角形颗粒就是 CdS,在没有 Cd 信号的区域会有明显的 S 信号是因为制备过程中加入了过量的硫脲(见图 5(d)),导致多余的  $\text{S}^{2-}$  吸附在了其

他区域,能谱结果为 CdS 纳米颗粒生长在 PTO 微米片表面提供了佐证。

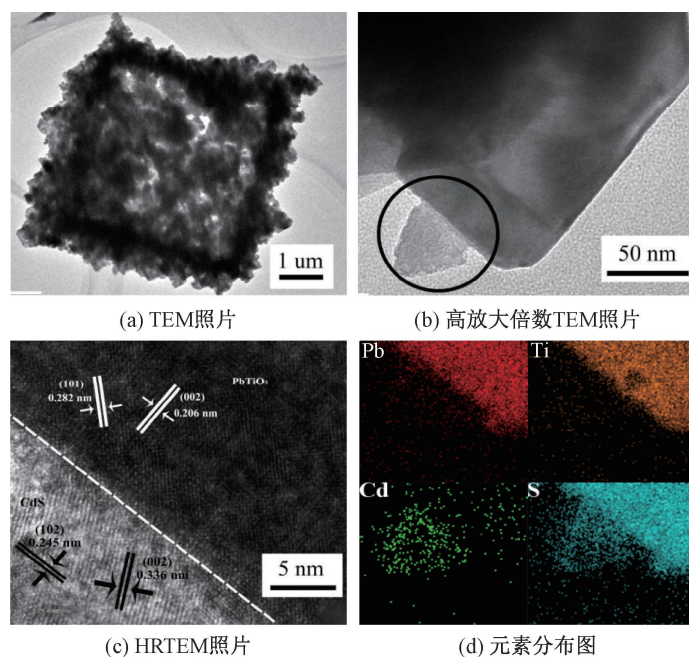


图 5 PTO-CdS-6% 的 TEM、HRTEM 以及对应的元素分布图

图 6 为 PTO-CdS-6% 中 Ti 2p, O 1s, Cd 3d 和 S 2p 的高分辨 XPS 分谱及拟合曲线。图 6(a) 中, Ti 元素图谱在  $463.49\text{ eV}$  和  $457.70\text{ eV}$  两处峰位分别为 Ti  $2p_{1/2}$  和 Ti  $2p_{3/2}$  峰,对应了钙钛矿相  $\text{PbTiO}_3$  中  $\text{Ti}^{4+}$  [32]。图 6(b) 中的 O 1s XPS 分谱中有两个拟合峰,表明不止存在一种形式的 O,其中  $531.32\text{ eV}$  处的峰代表了样品的表面吸附氧,而  $529.20\text{ eV}$  处的峰则对应于  $\text{PbTiO}_3$  晶格中的晶格氧 [33]。图 6(c) 中 Cd 元素在  $411.71\text{ eV}$  和  $404.91\text{ eV}$  处的峰位分别对应其与 S 成键的  $3d_{3/2}$  和  $3d_{5/2}$  峰 [16,34],而图 6(d) 中  $162.70\text{ eV}$  和  $161.38\text{ eV}$  的 2 处峰位则分别对应  $\text{S}^{2-}$  的 S  $2p_{1/2}$  和 S  $2p_{3/2}$  峰 [8,35],表明样品表面含有 CdS。XPS 结果也证明了复合材料中 CdS 纳米颗粒成功生长在 PTO 微米片表面。

### 2.4 钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料的光催化性能分析

将 Pt 作为助催化剂,采用光催化分解水产氢实验对 PTO 微米片、CdS 枝杈晶以及不同 CdS 负载量的 PTO-CdS 微米片复合材料的光催化性能进行了测定与分析,结果如图 7 所示。图 7(a)—(b) 为各样品在模拟太阳光照射下的光催化分解水产氢活性图和产氢速率图。从图 7(a) 中可以看出,PTO 微米片和 CdS 枝杈晶在模拟太阳光照射 3 h 内的产氢活性较低,产氢量分别仅为  $23.94\text{ }\mu\text{mol/g}$  和  $7.95\text{ }\mu\text{mol/g}$ 。PTO 与 CdS 复合后,其光催化活性



显著提升,复合样品 3 h 内的产氢量均在  $200 \mu\text{mol/g}$  以上。6%复合的产氢量最高,达到  $424.35 \mu\text{mol/g}$ 。从图 7(b)中可以看出,钙钛矿相 PTO 微米片和 CdS 枝杈晶 3 h 内的产氢速率分别仅为  $7.98 \mu\text{mol/h/g}$  和  $2.65 \mu\text{mol/h/g}$ ,表明其光催化产氢效率较低。

PTO-CdS 微米片复合材料表现出优异的光催化产氢性能,产氢速率均在  $80 \mu\text{mol/h/g}$  以上。6%复合的产氢速率最高,达到了  $141.45 \mu\text{mol/h/g}$ ,是 PTO 微米片产氢速率的 17 倍,是 CdS 枝杈晶产氢速率的 53 倍。

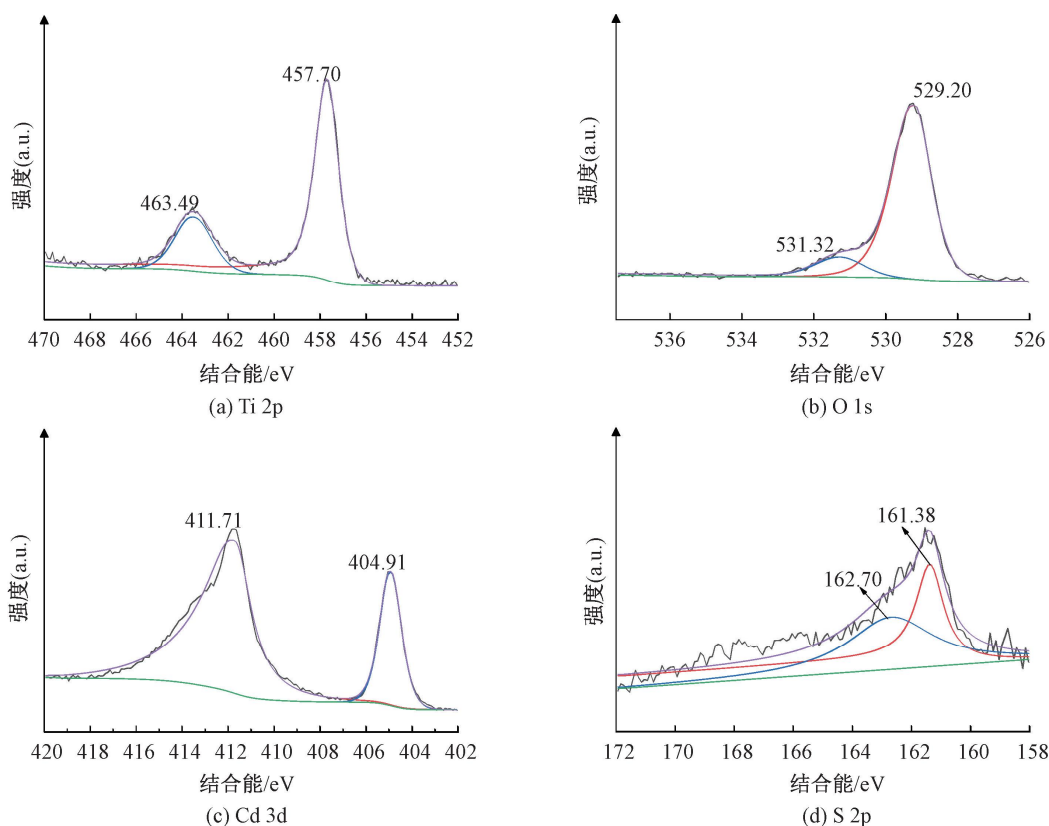


图 6 PTO-CdS-6% 中 Ti 2p, O 1s, Cd 3d 和 S 2p 的高分辨 XPS 分谱及对应的拟合曲线

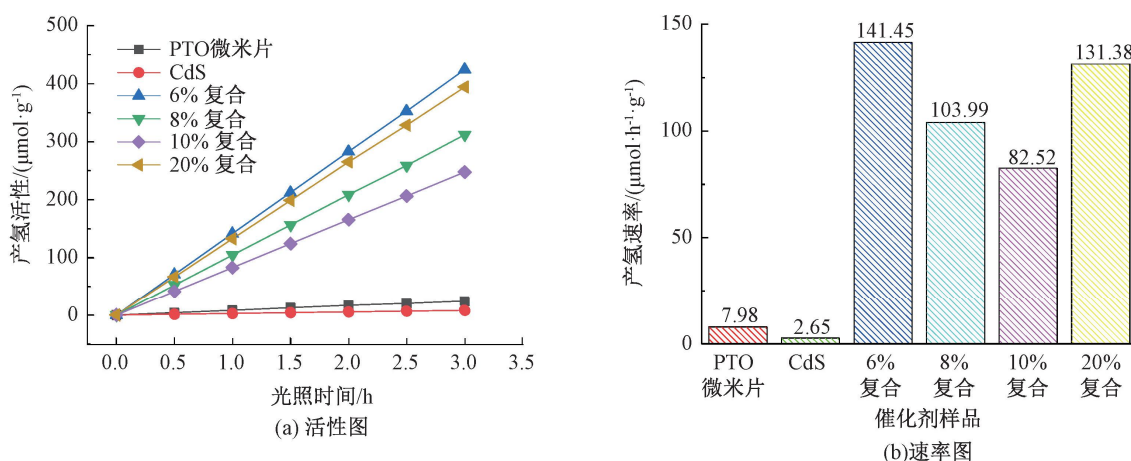


图 7 各样品在模拟太阳光照射下的光催化分解水产氢活性图和产氢速率图

## 2.5 钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料的光学特性分析

图 8 为 PTO 微米片、单独合成的 CdS 枝杈晶 (CdS) 以及不同 CdS 负载量的 PTO-CdS 微米片复合材料的紫外-可见漫反射吸收光谱图和对应的带隙图。从图 8(a)中可以观察到:与 PTO 微米片相比,PTO-CdS 复合材料在  $525 \text{ nm}$  波段处多了一处吸收峰,并且整体的吸收边向 CdS 的一侧发生了明显的偏移,说明相比于 PTO 微米片,PTO-CdS 微

米片复合材料在可见光波段有更好的响应,光吸收性能得到了提升。其中,PTO-CdS-6%的光吸收性能最佳。根据公式<sup>[36-37]</sup>:  $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ ,其中: $a$  为光吸收系数; $h$  为普朗克常数; $\nu$  为光频率; $A$  为比例常数。得到了各样品的带隙图,如图 8(b)所示,图中各样品的禁带宽度计算结果见表 1。可以看出 PTO-CdS 微米片复合材料的禁带宽度接近 CdS ( $E_g = 2.07 \text{ eV}$ ) 并显著低于钙钛矿相 PTO 微米片 ( $E_g = 2.75 \text{ eV}$ ),其中 PTO-CdS-6%的禁带宽度最窄,

仅为 2.14 eV。上述结果表明,CdS 的引入拓宽了 PTO 的光吸收范围并提升了样品的可见光吸收效率,复合样品的能带结构与光吸收性能均得到改善。

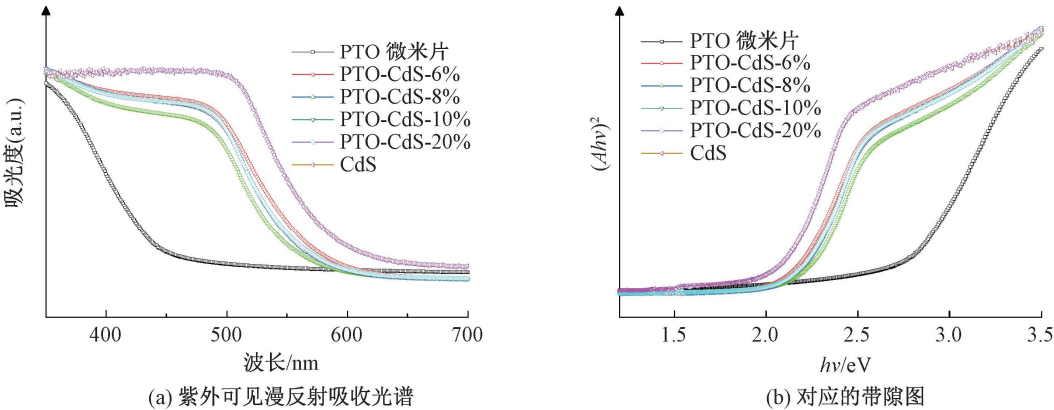


图 8 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图和对应的带隙图

表 1 样品的禁带宽度计算结果

样品	禁带宽度/eV
PTO 微米片	2.75
PTO-CdS-6%	2.14
PTO-CdS-8%	2.22
PTO-CdS-10%	2.19
PTO-CdS-20%	2.19
CdS	2.07

2.6 钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料的光催化机理分析

本文分析了 PTO-CdS 微米片复合材料潜在的光催化机理,其光解水产氢机理示意图如图 9 所示。由表 1 可知,PbTiO<sub>3</sub> 与 CdS 的带隙值分别为 2.75 eV 和 2.07 eV。根据能带理论及标准样品的费密能级,确定了二者的导带位置:据文献<sup>[38-39]</sup>报道,PbTiO<sub>3</sub> 的导带位置为-4.23 eV(相对于真空能级),CdS 的导带位置为-3.98 eV(相对于真空能级)。由此得到 PbTiO<sub>3</sub> 和 CdS 的价带位置分别为-6.98 eV 和-6.05 eV(相对于真空能级),并可以判断复合材料中 PbTiO<sub>3</sub> 和 CdS 相互交错的能带位置。在模拟太阳光照射下,PTO-CdS 微米片复合材料中的 PbTiO<sub>3</sub> 和 CdS 都自发地吸收了光,CdS 的导带位置比 PbTiO<sub>3</sub> 更高,其电子会自发地向 PbTiO<sub>3</sub> 导带转移,经过助催化剂 Pt 的诱导将水中的 H<sup>+</sup> 还原成 H<sub>2</sub>。而 PbTiO<sub>3</sub> 价带上的空穴会向 CdS 的价带转移,与水发生氧化反应产生 H<sup>+</sup> 和·OH,该电荷转移机制促进了光生-电子空穴对的分离。同时 PTO 与 CdS 界面上形成的内置电场又会使一部分 PTO 导带上的电子同 CdS 价带上的空穴结合,电子和空穴的复合被进一步抑制。上述结果表明,衬底材料(PTO 微米片)独特的表面、复合材料清晰

这进一步说明异质结构的形成,缩小了材料的带隙,降低了电子跃迁所需要的能量,促进了光生载流子的分离,从而显著提升了材料的光解水产氢性能。

的界面以及能带的弯曲增加了光生载流子的含量,促进了光生电子和空穴的分离,从而实现了光催化性能的显著提升。

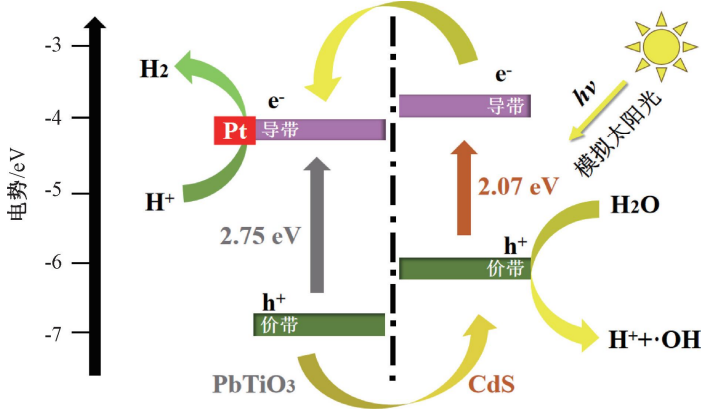


图 9 PTO-CdS 微米片复合材料光催化分解水产氢机理示意图

3 结 论

本文以 PTO 微米片为衬底,采用水热法成功制备了钙钛矿相 PbTiO<sub>3</sub>-CdS 微米片复合材料,探究了水热温度及 CdS 负载量对复合材料的影响,优化了合成工艺,对复合材料的微结构和表面化学状态进行了系统表征,通过模拟太阳光下 3 h 内的光解水产氢实验对复合材料的光催化性能进行了评估,并分析了其光催化机理,主要结论如下:

- a)水热条件下,PTO 微米片对 CdS 的生长具有显著调控作用。不同于单独生长时尺寸约 3 μm 的枝杈晶,所制备的钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料中 CdS 为尺寸约 50 nm 的三角形纳米颗粒,均匀生长在 PTO 微米片表面,二者之间具有清晰的界面。
- b)水热温度和 CdS 负载量对钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料具有显著影响。水热温度的升



高促进了复合材料的表面 CdS 纳米颗粒的生长和结晶,而 CdS 负载量的提升会削弱复合材料表面负载的均匀程度和样品纯度。水热温度为 160 °C、CdS 负载量为 6%能够制备出高纯度和高结晶度的钙钛矿相 PTO-CdS 微米片复合材料,该材料形貌规则,尺寸均一,负载均匀。

c)在模拟太阳光下,所制备的 PTO-CdS 微米片复合材料表现出优异的光解水产氢活性。复合材料 PTO-CdS-6%的产氢速率高达 141.45  $\mu\text{mol/h/g}$ ,是 PTO 微米片产氢效率的 17 倍,是 CdS 枝杈晶产氢效率的 53 倍,复合材料高效的光催化性能归因于其独特的表面、清晰的界面以及合适的禁带宽度。

### 参考文献:

- [1] Fei X G, Tan H Y, Cheng B, et al. 2D/2D Black Phosphorus/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  S-Scheme Heterojunction Photocatalysts for  $\text{CO}_2$  Reduction Investigated using DFT Calculations[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2021, 37(6): 2010027.
- [2] Zhu B C, Cheng B, Fan J J, et al.  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based 2D/2D composite heterojunction photocatalyst [J]. *Small Structures*, 2021, 2(12): 2100086.
- [3] Jiang Z M, Chen Q, Zheng Q Q, et al. Constructing 1D/2D schottky-based heterojunctions between  $\text{Mn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$  nanorods and  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  nanosheets for boosted photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2021, 37(6): 2010059.
- [4] Wang Z L, Fan J J, Cheng B, et al. Nickel-based cocatalysts for photocatalysis: hydrogen evolution, overall water splitting and  $\text{CO}_2$  reduction[J]. *Materials Today Physics*, 2020, 15: 100279.
- [5] Ma X W, Lin H F, Li Y Y, et al. Dramatically enhanced visible-light-responsive  $\text{H}_2$  evolution of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  via the synergistic effect of  $\text{Ni}_2\text{P}$  and 1T/2H  $\text{MoS}_2$  cocatalysts [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2021, 40(1): 7-22.
- [6] 符淑璐, 王丽娜, 王东伟, 等. 析氧助催化剂增强光阳极光电催化分解水性能研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(5): 2353-2370.
- [7] Lee K M, Lai C W, Ngai K S, et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review[J]. *Water Research*, 2016, 88: 428-448.
- [8] Fang Z, Zhou J J, Sun Y M, et al. Homoepitaxial growth on semiconductor nanocrystals for efficient and stable visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(45): 17794-17801.
- [9] Chang Y S, Choi M, Baek M, et al. CdS/CdSe co-sensitized brookite H:  $\text{TiO}_2$  nanostructures: charge carrier dynamics and photoelectrochemical hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 379-385.
- [10] Xia Y, Cheng B, Fan J J, et al. Unraveling photoexcited charge transfer pathway and process of CdS/graphene nanoribbon composites toward visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Small*, 2019, 15(34): e1902459.
- [11] Wang S, Zhu B C, Liu M J, et al. Direct Z-scheme  $\text{ZnO/CdS}$  hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$ -production activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 19-26.
- [12] Wang D K, Zeng H, Xiong X, et al. Highly efficient charge transfer in CdS-covalent organic framework nanocomposites for stable photocatalytic hydrogen evolution under visible light [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(2): 113-122.
- [13] Chava R K, Do J Y, Kang M. Fabrication of CdS- $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  heteronanostructures for improved visible photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 86-93.
- [14] Di T M, Cheng B, Ho W K, et al. Hierarchically CdS- $\text{Ag}_2\text{S}$  nanocomposites for efficient photocatalytic  $\text{H}_2$  production[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 196-204.
- [15] Singh A, Sinha A S K. Active CdS/rGO photocatalyst by a high temperature gas-solid reaction for hydrogen production by splitting of water[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 184-197.
- [16] Wang Y, Sun M X, Fang Y L, et al.  $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{MoS}_2$  as dual, co-catalysts for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutions over CdS[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(2): 779-787.
- [17] Ma S, Xu X M, Xie J, et al. Improved visible-light photocatalytic  $\text{H}_2$  generation over CdS nanosheets decorated by  $\text{NiS}_2$  and metallic carbon black as dual earth-abundant cocatalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(12): 1970-1980.
- [18] Jiang N, Xiu Z L, Xie Z, et al. Reduced graphene oxide-CdS nanocomposites with enhanced visible-light photoactivity synthesized using ionic-liquid precursors [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(9): 4312-4320.
- [19] Meng A Y, Zhu B C, Zhong B, et al. Direct Z-scheme  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$ -production activity [J]. *Applied*

- Surface Science, 2017, 422: 518-527.
- [20] Xue P J, Wu H, Lu Y, et al. Recent progress in molten salt synthesis of low-dimensional perovskite oxide nanostructures, structural characterization, properties, and functional applications: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(6): 914-930.
- [21] 崔宗杨, 谢忠帅, 汪尧进, 等. 钙钛矿铁电半导体的光催化研究现状及其展望[J]. 物理学报, 2020, 69(12): 51-83.
- [22] Chen F, Ren Z H, Gong S Y, et al. Selective deposition of silver oxide on single-domain ferroelectric nanoplates and their efficient visible-light photoactivity [J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(34): 12160-12165.
- [23] Jiang S, Zhao R Y, Ren Z H, et al. A reduced graphene oxide (rGO)-ferroelectrics hybrid nanocomposite as high-efficient visible-light-driven photocatalyst [J]. Chemistry Select, 2016, 1(18): 6020-6025.
- [24] Li W, Wang F, Li M, et al. Polarization-dependent epitaxial growth and photocatalytic performance of ferroelectric oxide heterostructures[J]. Nano Energy, 2018, 45: 304-310.
- [25] 万格灯. 基于铁电单畴钛酸铅高效光催化分解水的体系构筑[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2022: 85-88.
- [26] Yin S M, Zhu Y H, Ren Z H, et al. Facile synthesis of  $\text{PbTiO}_3$  truncated octahedrons via solid state reaction and their application in low-temperature CO oxidation by loading Pt nanoparticles [J]. J Mater Chem A, 2014, 2(24): 9035-9039.
- [27] Jiang S, Ren Z H, Li M, et al. Single-crystal heterostructured  $\text{PbTiO}_3/\text{CdS}$  nanorods with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance [J]. RSC Advances, 2015, 5(67): 54454-54459.
- [28] Yu Y F, Ren Z H, Li M, et al. Facile synthesis and visible photocatalytic activity of single-crystal  $\text{TiO}_2/\text{PbTiO}_3$  heterostructured nanofiber composites [J]. Crystal Engineering Communications, 2015, 17(5): 1024-1029.
- [29] 端木佳杰.  $\text{PbTiO}_3$  微纳米结构的制备、表征和性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2019: 17-18.
- [30] Tang Z R, Li F, Zhang Y H, et al. Composites of titanate nanotube and carbon nanotube as photocatalyst with high mineralization ratio for gas-phase degradation of volatile aromatic pollutant [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(16): 7880-7886.
- [31] Li J, Qian X H, Peng Y, et al. Hierarchical structure  $\text{NiO}/\text{CdS}$  for highly performance  $\text{H}_2$  evolution [J]. Materials Letters, 2018, 224: 82-85.
- [32] Wen J Y, Ling L L, Chen Y, et al. Pyroelectricity effect on photoactivating palladium nanoparticles in  $\text{PbTiO}_3$  for Suzuki coupling reaction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(10): 1674-1681.
- [33] Huang X Y, Lei R, Yuan J, et al. Insight into the piezo-photo coupling effect of  $\text{PbTiO}_3/\text{CdS}$  composites for piezo-photocatalytic hydrogen production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 282: 119586.
- [34] Yang F L, Zhang Q, Zhang J H, et al. Embedding Pt nanoparticles at the interface of  $\text{CdS}/\text{NaNbO}_3$  nanorods heterojunction with bridge design for superior Z-Scheme photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 278: 119290.
- [35] Chen R, Wang P F, Chen J, et al. Synergetic effect of  $\text{MoS}_2$  and MXene on the enhanced  $\text{H}_2$  evolution performance of CdS under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2019, 473: 11-19.
- [36] Wan Z, Zhang G K, Wu X Y, et al. Novel visible-light-driven Z-scheme  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  photocatalyst: oxygen-induced pathway of organic pollutants degradation and proton assisted electron transfer mechanism of Cr(VI) reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 17-26.
- [37] Liu G S, You S J, Ma M, et al. Removal of nitrate by photocatalytic denitrification using nonlinear optical material[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(20): 11218-11225.
- [38] Li L, Zhang Y L, Schultz A M, et al. Visible light photochemical activity of heterostructured  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  core-shell particles [J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2(9): 1945-1952.
- [39] Medina-Gonzalez Y, Xu W Z, Chen B, et al. CdS and CdTeS quantum dot decorated  $\text{TiO}_2$  nanowires. Synthesis and photoefficiency [J]. Nanotechnology, 2011, 22(6): 065603.

(责任编辑:张会巍)