

# CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂的制备及光催化性能研究

丁志伟<sup>1</sup>,张鹏<sup>2</sup>,刘玉民<sup>2</sup>

(1.河南心连心化学工业集团股份有限公司,河南 新乡 453731;2.河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

**摘要:**采用水相合成技术制备出 CdS 量子点(QDs),并将其与 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 复合制备出高活性的 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂.通过 XRD、XPS、UV-Vis DRS、TEM、PL 等手段对所得样品的晶体结构、形貌及光电性能进行表征.在 300 W 氙灯照射下,以 Na<sub>2</sub>S 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 为牺牲剂,评价了不同条件下所得样品的光解水制氢性能.结果表明,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的引入能显著提高 CdS QDs 的产氢效率.当 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的质量分数为 7% 时所得 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 复合光催化剂的性能最佳,6 h 内的产氢效率为 727 μmol · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>,比纯 CdS QDs 的产氢效率提升了 3.36 倍.CdS QDs 和 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 形成的异质结结构不仅提高了光吸收效率,还明显促进了光生电子和空穴的有效分离,进而提高了 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂的产氢性能.

**关键词:**水相合成法;异质结;光催化;制氢

**中图分类号:**X52

**文献标志码:**A

化石燃料在为人类提供便利的同时,也带来了严峻的能源及环境问题,因此人类迫切需要开发环境友好且可再生的能源,以替代化石燃料<sup>[1-2]</sup>.氢气(H<sub>2</sub>)因其具有环境友好、热值高、易再生等优点,受到新能源研究人员的广泛关注.在众多制氢技术中,太阳能光催化分解水制氢过程环保、成本低廉,在制氢领域受到越来越多学者们的青睐<sup>[3]</sup>.光催化分解水制氢技术的核心之一是光催化剂.到目前为止,研究者们已经开发出各种类型的半导体材料可用于光催化分解水制氢,如氧化物(TiO<sub>2</sub>、ZnO)、氮化物(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)和硫化物(CdS、ZnS)等.其中,CdS 量子点(CdS QDs)在水中分散性好,对可见光也有很好的吸收,并且可通过改变颗粒尺寸大小来实现其能带结构的调控,因而被视为最具有应用前景的光催化剂之一<sup>[4-5]</sup>.值得关注的是,与尺寸较大的纳米颗粒相比,CdS QDs 较小的颗粒尺寸缩短了光生电荷的迁移距离,显著降低了电子和空穴的复合效率,进而提高了光催化活性<sup>[6-7]</sup>.然而,单一的 CdS QDs 在光催化过程中存在易团聚的缺陷,这会减少其活性位点,并且会影响到电荷分离效率.如将 CdS QDs 与另一半导体复合,或将其负载于载体上,或能克服 CdS QDs 的团聚现象,从而提高其光催化性能.

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 是一种新型的铋系光催化材料,热稳定性好,环境友好且具有较宽的太阳光谱响应能力<sup>[8-12]</sup>.Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 拥有与 CdS 相匹配的能带结构,如果将 CdS QDs 负载于大颗粒的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 表面,可有效抑制 CdS QDs 的团聚.同时,利用 CdS QDs 和 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 能带位置差异,促进光生电荷载流子的迁移,减少光生电子和空穴的复合,进而提高其光催化性能<sup>[13]</sup>.基于此,本研究采用水相合成技术制备出高活性的 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂,合成方法温和简单.采用 XRD、TEM、XPS、PL 等表征手段分析了样品的晶体结构、微观形貌和光电化学性能,进而提出了 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂增强光催化活性的可能机理,为构建其他高活性和高稳定性的半导体异质结光催化剂提供了新策略.

**收稿日期:**2019-11-12;**修回日期:**2020-02-01.

**基金项目:**国家自然科学基金(U1204503);河南省重点科技攻关项目(172102210347);河南省教育厅科学技术研究重点项目(18A150035).

**作者简介:**丁志伟(1989-),男,河南鹿邑人,河南心连心化学工业集团股份有限公司工程师,研究方向为绿色化学化工与清洁生产技术,E-mail:dingzhiwei2011@163.com.

**通信作者:**刘玉民,E-mail:ymliu2007@163.com.

## 1 材料和方法

### 1.1 样品的制备

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 材料的制备<sup>[14]</sup>: 在 25 °C 下将 80 mL 无水乙醇加入到 30 mL 丙三醇中, 加入 1.2 g 硝酸铋, 搅拌均匀形成溶液 A. 将 32 mL 乙醚和 40 mL 丙三醇混合均匀, 加入 0.4 g 钼酸钠, 搅拌均匀形成溶液 B. 然后将溶液 A 缓慢加入到溶液 B 中, 持续搅拌 2 h 后将所制备的混合溶液转移到水热反应釜中, 放置于 120 °C 的烘箱内水热反应 12 h. 待反应结束后, 水热反应釜自然冷却至室温, 离心分离得粗样品, 并以去离子水和无水乙醇依次对样品各洗涤 3 次, 然后将所得样品在 60 °C 的真空干燥箱内恒温干燥 12 h, 即得到所需的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 样品.

CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 复合光催化剂的制备: 将 1.333 g 乙酸镉和 100 mL 去离子水加入三颈瓶中, 经搅拌溶解后通氮气 20 min, 以排出三颈瓶中的空气. 向三颈瓶加入 0.289 mL 巯基乙酸, 并用浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节体系 pH 值至 10.5, 随后将三颈瓶水浴加热至 65 °C. 加入 1.321 g 的 Na<sub>2</sub>S, 并在此水浴温度下反应 0.5 h 后, 再加入所制备的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 样品. 在搅拌条件下继续反应 2 h. 反应结束后, 离心分离固体产物, 用去离子水和无水乙醇对样品交替各洗涤 3 次, 80 °C 真空干燥 12 h, 即得 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 样品. 制备过程中改变 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的加入量, 可得到 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的质量分数分别为 5%、7% 和 10% 的 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, 分别命名为 5CB、7CB 和 10CB. 为作对比, 采用相同的方法制备出不添加 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的纯 CdS QDs 样品.

### 1.2 样品的表征

样品的晶相结构通过 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker-D8-AX 型, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.015\ 406\ \text{nm}$ ,  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ ,  $2^\circ/\text{min}$ ) 进行测定. 样品的形貌在配置有能谱仪的扫描电镜 (SEM, JSM-6390-LV 型) 和透射电镜 (TEM, JEM-2100 型) 上进行测定. X 射线光电子能谱 (XPS, AXIS ULTRA 型) 用于分析样品的元素组成和化学价态. 样品的光学性能采用紫外可见漫反射光谱 (UV-vis DRS, Lambda 950 型) 进行分析, 以硫酸钡作为参比. 利用荧光光谱仪 (FP-6500 型,  $\lambda = 370\ \text{nm}$ ) 对样品的荧光性能进行测试. 使用浓度为 0.5 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液作为电解质, 分别以 Pt 电极、Ag/AgCl 电极和沉积有样品的 FTO 电极作为对电极、参比电极和工作电极, 利用 CHI660E 电化学工作站分析样品的光电性能.

### 1.3 光催化制氢过程

以 300 W 的氙灯作为光源, 在 Labsolar-III (AG) 光催化制氢系统上对各样品的光催化性能进行测试. 实验过程如下: 将 50 mg 所制备的光催化剂、5 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>S 和 5 mL 浓度为 0.04 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 加入石英反应器 (250 mL) 中, 然后再加入 90 mL 去离子水, 并持续搅拌. 实验开始前对系统进行抽真空处理, 以排除系统中的杂质气体<sup>[13]</sup>. 实验过程中保证载气 (N<sub>2</sub>) 压力为 0.3 MPa, 冷却水温度为 20 °C, 每隔 1 h 通过气相色谱进行在线分析以得到某时刻氢气的产量.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 样品的晶相结构、微观形貌及化学组成分析

各样品的 XRD 图谱如图 1 所示, 可以看出, 所制备的纯 CdS 在  $2\theta$  为  $26.5^\circ$ 、 $43.9^\circ$  和  $52.0^\circ$  处出现衍射峰, 分别对应于立方晶系 CdS (JCPDS No. 65-2887) 的 (111)、(220) 和 (311) 衍射面<sup>[15]</sup>. 与斜方晶系 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的标准图谱 (JCPDS No. 21-0102) 相对照, 所制备 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的衍射峰与其一致且未发现其他物质的衍射峰, 表明得到纯度较高的斜方晶系 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub><sup>[14]</sup>. 在 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结样品的 XRD 图谱中, 即能观察到 CdS 的 (111)、(220) 和 (311) 面的衍射峰, 又能观察到 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的 (140) 面衍射峰, 表明 CdS QDs 已成功负载于 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 表面. 此外, 与纯 CdS 的 XRD 图谱相比, CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结样品中 CdS 的衍射峰位置均未发生明显位移, 表明在复合材料制备过程中 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 分子并未进入 CdS 的晶格.

图 2(a, b) 分别为 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 和样品 7CB 的 SEM 图. 可以看出, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 和 7CB 均呈相似的微球状结构, 表明 CdS 的负载并没有明显改变 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的形貌. 从纯 CdS 的 TEM 图 (图 2(c)) 可知, 所合成的 CdS

为颗粒尺寸在 5~10 nm 之间的量子点.图 2(d)为制备样品 7CB 的高分辨透射电镜图(HRTEM).从图 2(d)中发现两种类型的晶格条纹,其中间距为 0.336 nm 的晶格条纹对应于立方晶系 CdS(JCPDS No. 65-2887)的(111)晶面,而晶格条纹间距为 0.320 nm 对应于斜方晶系  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (JCPDS No. 21-0102)的(031)晶面.这说明样品 7CB 的结构是 CdS 与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  两种材料通过复合形成的紧密异质结构.为确定复合光催化剂中各个组分的含量,采用 EDS 能谱对样品 7CB 进行分析,结果如图 2(e)所示.经计算可知, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  在 7CB 中实际含量为 8.6%,比理论值稍高,这可能与较小粒径的 CdS QDs 在分离过程中易损失有关.采用元素面扫描技术对样品 7CB 的表面元素分布进行表征,结果如图 2(f-k)所示.可以看出,元素 Cd,S,Mo,Bi 和 O 均匀分散在整个选定区域,进一步证明成功制备出包含 CdS 与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  两种材料的异质结光催化剂.

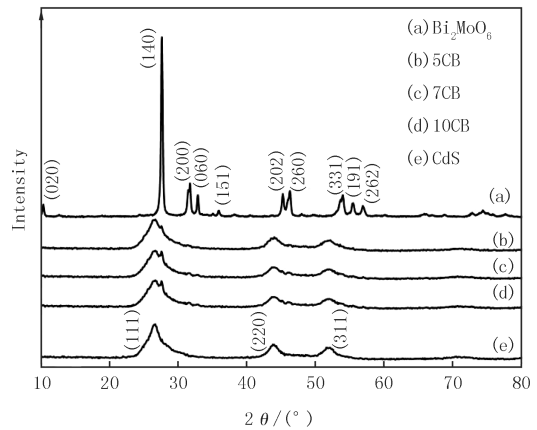


图1 所制备样品的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of the as-prepared samples

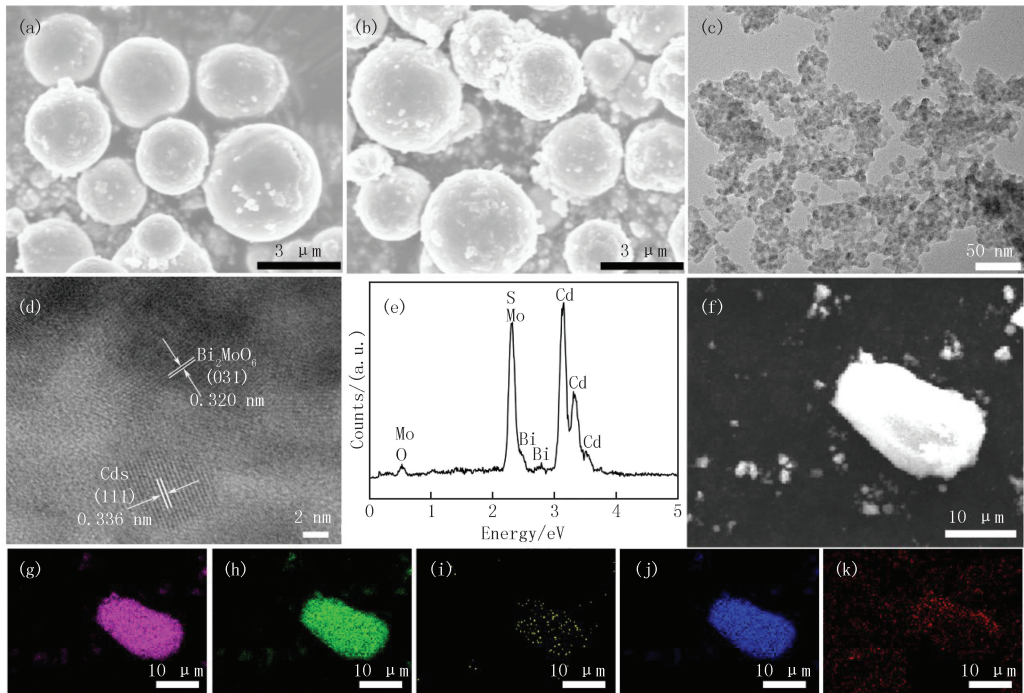


图2  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (a)和7CB(b)的SEM图;CdS的TEM图(c);样品7CB的高分辨TEM图(d);样品7CB的EDS能谱图(e);样品7CB的元素面扫描图:扫描区域(f),Cd元素(g),S元素(h),Bi元素(i),Mo元素(j)和O元素(k)

Fig.2 SEM images of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (a) and 7CB (b); TEM image of CdS (c); HRTEM image of 7CB (d); Energy-dispersive spectroscopy (EDS) of 7CB; EDS elemental mappings of 7CB: (f) selected region, (g) Cd, (h) S, (i) Bi, (j) Mo and (k) O

利用 XPS 技术分析样品 7CB 的元素组成和化学价态,结果如图 3 所示.由 XPS 全谱图(图 3(a))可知,样品 7CB 由五种元素组成,分别为 Cd,S,Bi,Mo 及 O.Cd 的高分辨 XPS 图谱(图 3(b))中出现两个峰,一个位于 406.2 eV 附近,与 Cd  $3d_{5/2}$  轨道相对应;另一个峰位于 412.8 eV 附近,与 Cd  $3d_{3/2}$  轨道相对应,说明样品 7CB 中 Cd 的存在价态为 +2 价<sup>[16]</sup>.S 的高分辨 XPS 图谱(图 3(c))中同样出现两个峰,一个峰在 162.4 eV 附近,与 S  $2p_{3/2}$  的轨道相对应;一个峰在 163.7 eV 附近,与 S  $2p_{1/2}$  轨道相对应,说明样品 7CB 中 S 的存在价态为 -2 价<sup>[17]</sup>.图 3(d)为 Bi 的高分辨 XPS 图谱,在 160 eV(Bi  $4f_{7/2}$ )和 165.2 eV(Bi  $4f_{5/2}$ )出现两个峰,表明样品 7CB 中 Bi 的存在价态为 +3 价<sup>[18]</sup>.Mo 的高分辨 XPS 图谱(图 3(e))在 232.9 eV 和 236.1 eV 处出现

两个信号峰,分别归因于 Mo 3d<sub>5/2</sub> 轨道和 Mo 3d<sub>3/2</sub> 轨道,均为 Mo<sup>6+</sup> 的特征峰<sup>[14]</sup>.图 3(f)中为 O 的高分辨 XPS 图谱,在 530.7 eV 和 532.1 eV 附近出现两个峰,分别对应于 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的晶格氧和样品表面的吸附氧.综合 XRD 图谱、HRTEM、元素面扫描和 XPS 图谱的分析结果,可以认为成功制备出 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂.

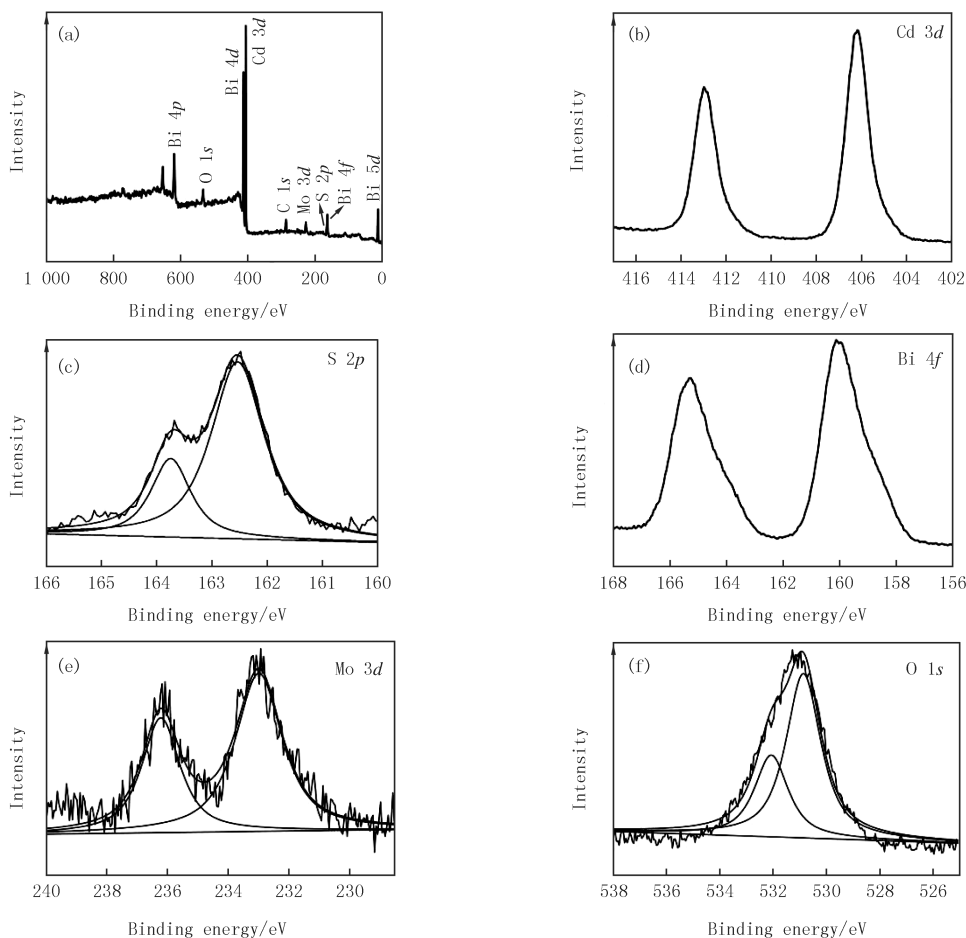


图3 样品7CB的XPS全谱图(a);Cd 3d(b), S 2p(c), Bi 4f(d), Mo 3d(e)和O 1s(f)的高分辨XPS图谱

Fig.3 XPS survey spectrum of 7CB(a);high-resolution XPS spectra of Cd 3d(b), S 2p(c), Bi 4f(d), Mo 3d(e) and O 1s(f)

## 2.2 样品光电性能表征

图 4(a)为样品的紫外可见漫反射分析图谱.由图 4(a)可知,CdS QDs 在可见光范围有明显的吸收,其吸收带边在 580 nm 附近.将 CdS QDs 负载在 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 表面后,所得 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂对可见光的吸收随 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 含量的增加而明显增强,同时其吸收带边发生轻微的红移,这可能与 CdS QDs 尺寸的变化有关<sup>[19]</sup>.与纯 CdS QDs 相比,CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂在制备过程中添加的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 微球会促进 CdS QDs 的生长及粒径的增加,使得复合物在可见光区的吸收增强和吸收带边的红移,从而可以产生更多的光生电子,参与到水还原制氢反应中,有利于 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂制氢性能的提高<sup>[13]</sup>.

根据 Tauc 方程<sup>[20]</sup>,以  $h\nu$  和  $(ah\nu)^2$  分别为横坐标和纵坐标做图(图 4(b)),可以估算出 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 和 CdS 的禁带宽度( $E_g$ )分别为 2.89 eV 和 2.25 eV.根据半导体的能带结构计算公式: $E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g$ ,  $E_{VB} = E_{CB} + E_g$ ;其中  $E_{VB}$  和  $E_{CB}$  分别为价带和导带电势<sup>[13,21-22]</sup>, $X$  为半导体的电负性(其中 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的  $X = 5.5$  eV<sup>[23]</sup>,CdS 的  $X$  值为 5.05 eV<sup>[12]</sup>), $E_g$  为半导体的禁带宽度, $E_e$  表示在标准氢电极下自由电子的势能(4.5 eV),将上述数值代入公式可得 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的  $E_{VB} = 2.45$  eV,  $E_{CB} = -0.44$  eV, CdS 的  $E_{VB} = 1.68$  eV,  $E_{CB} = -0.57$  eV.

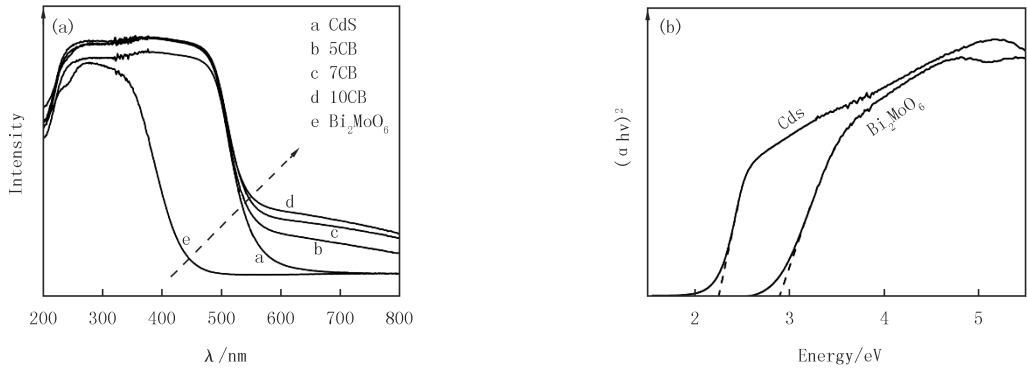


图4 样品的紫外可见漫反射图谱(a)和禁带宽度(b)

Fig.4 UV-Vis diffuse reflection spectra(a) and band gap energies(b) of the samples

图5(a)为CdS QDs和样品7CB的室温荧光光谱图.测试时所采用的激发波长为370 nm.由图5可知,两个样品的荧光光谱呈相似形状,均在550 nm附近出现很强的发射峰,这归因于带隙跃迁时光生电荷载流子的复合.与纯CdS QDs相比,样品7CB的峰强度明显降低,表明CdS QDs和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合形成的异质结构能明显促进界面电荷的分离并提高其迁移速率,从而抑制光生电子和空穴的复合.图5(b)为CdS QDs和样品7CB的瞬态光电流响应谱.与纯CdS QDs相比,样品7CB显示出更高的电流密度,进一步证实CdS QDs和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 形成的异质结构有利于促进光生电荷的迁移和分离<sup>[17]</sup>.为进一步认识样品电极上的电荷转移动力学,使用浓度为0.5 mol/L的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液作为电解质,进行了电化学阻抗分析,结果如图5(c)所示.很显然,相对于纯CdS QDs而言,复合样品7CB的圆弧半径较小,意味着复合样品7CB具有较高的电荷分离效率和较低电荷转移阻力<sup>[16]</sup>.荧光光谱,瞬态光电流响应图谱和电化学阻抗谱的结果,共同证实CdS QDs和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 形成的异质结构有利于光生电荷的迁移和分离.

### 2.3 样品的光催化制氢性能及机理研究

在300 W氙灯照射下,以 $\text{Na}_2\text{S}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系为牺牲剂,对制备样品的光催化制氢性能进行评价.如图6(a)所示,CdS QDs在6 h内的平均制氢速率为 $225 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ;当引入5%的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 后,样品的制氢速率显著提高;继续增加 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的质量分数至7%时,复合材料的制氢速率继续提高,达到

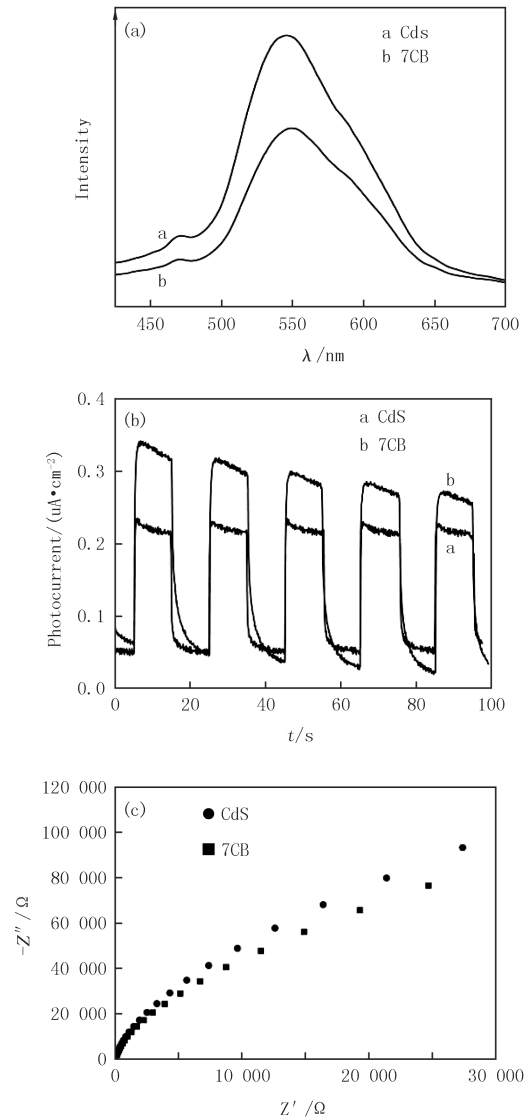


图5 样品CdS和7CB的荧光光谱(a),瞬态光电流响应谱(b)和电化学阻抗谱(c)

Fig.5 PL spectra(a), transient photocurrent responses(b) and electrochemical impedance spectra(c) of CdS and 7CB samples

727  $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 为纯 CdS QDs 制氢效率的 3.36 倍. 然而, 随着 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的含量进一步增加到 10% 时, 样品的制氢速率反而明显降低, 这可能由于复合过程加入过多的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 会成为新的电荷载流子的复合中心, 从而降低了光生电子和空穴的分离效率, 最终影响到样品的光催化活性. 因而, CdS QDs 和 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 复合过程, 二者的量和比例也是影响最终所得异质结光催化剂性能的重要因素. 本实验范围内, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的质量分数为 7% 时所得复合样品 7CB 光催化分解水制氢的活性最高.

从工业应用的前景考虑, 除光催化剂的活性外, 稳定性也是评价光催化剂优劣的另外一个重要指标. 样品 7CB 循环光催化裂解水制氢的活性评价结果如图 6(b) 所示. 可以看出, 经过 3 次循环实验后, 光催化剂 7CB 的制氢速率仍然保持为初始值的 90% 左右, 表明复合材料具有稳定的光催化分解水制氢性能, 也说明该异质结构可以有效抑制硫类半导体材料的光腐蚀.

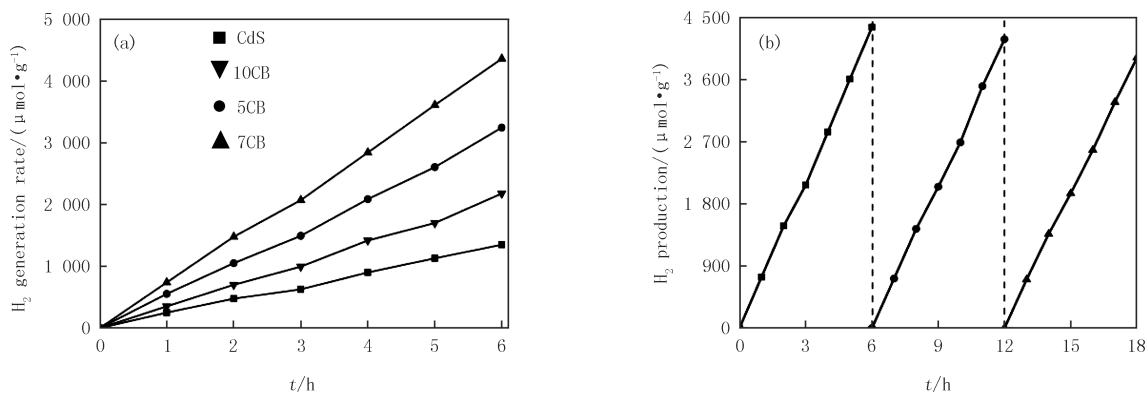


图6 样品在可见光下光催化制氢速率(a)和样品7CB的循环光催化制氢(b)

Fig. 6 Hydrogen evolution rates of the samples under visible light irradiation (a) and repeated cycles of hydrogen evolution over 7CB (b)

根据以上实验结果, CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂活性增强的可能机理如图 7 所示. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 和 CdS 的价带电子在可见光作用下受到激发并跃迁到各自的导带, 从而在其价带上产生光生空穴. 由于 CdS 的导带电势 ( $E_{\text{CB}} = -0.57 \text{ eV}$ ) 比 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的导带电势 ( $E_{\text{CB}} = -0.44 \text{ eV}$ ) 更负, 因此在电势差的作用下光生电子可以从 CdS 导带上迁移至 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的导带上并与 H<sup>+</sup> 结合产生氢气. 与此同时, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的价带电势 ( $E_{\text{VB}} = 2.45 \text{ eV}$ ) 比 CdS 的价带电势 ( $E_{\text{VB}} = 1.68 \text{ eV}$ ) 更正, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 价带上的光生空穴会迁移到 CdS

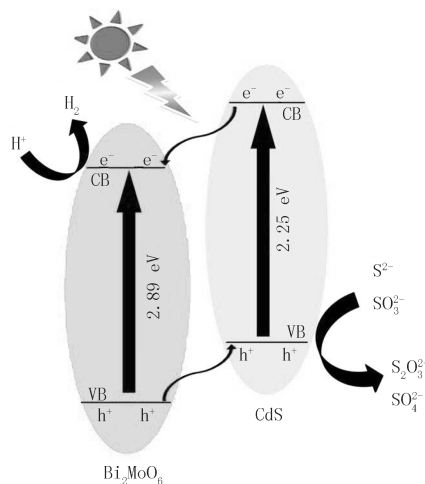


图7 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 样品中电荷转移过程

Fig. 7 Charge transfer route over CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> sample

的价带上, 并与牺牲剂发生氧化反应. 因此, CdS 和 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 相匹配的能带结构, 促进了光生电子和空穴的分离效率, 从而提升了 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂的制氢性能.

### 3 结 论

采用水相合成法成功制备出一系列的 CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 异质结光催化剂, 并对所得样品的光催化分

解水制氢性能进行研究.结果表明,CdS QDs 中复合一定量的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  可有效提高其产氢效率,当 CdS QDs/ $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合物中  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的质量分数为 7% 时所制备光催化剂的产氢性能达到最佳( $727 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ),约为纯 CdS QDs 产氢效率的 3.36 倍.光电分析结果表明,由于 CdS QDs 和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  形成了紧密的异质结构,此种结构不仅提高了可见光的利用率,同时还促进了光生电子和空穴的分离,从而有利于提升样品的光催化制氢性能.

## 参 考 文 献

- [1] 于文肖,罗鸣,马争,等.磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  核壳材料降解水中亚甲基蓝[J].河南师范大学学报(自然科学版),2016,44(2):95-101.  
YU W X, LUO M, MA Z, et al. Degradation of water methylene blue by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core-shell material[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2016, 44(2): 95-101.
- [2] 王海霞,吴荣,位顺航,等.  $\text{ZnTe}/\text{ZnO}$  类球状复合材料的制备及其光催化性能[J].河南师范大学学报(自然科学版),2016,44(3):41-46.  
WANG H X, WU R, WEI S H, et al. Preparation and photocatalytic properties of  $\text{ZnTe}/\text{ZnO}$  spherical composites[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2016, 44(3): 41-46.
- [3] XIANG Z Q, NAN J X, DENG J W, et al. Uniform CdS-decorated carbon microsheets with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible-light irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 886-895.
- [4] GAO X, LIN X X, ZHU Z M, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of CdS sensitized  $\text{TiO}_2$  nanorod arrays decorated with Au nanoparticles as electron sinks[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 937-947.
- [5] 钟响,刘永长,杨海舰,等.水分散纳米 CdS 的制备及对水中  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光检测[J].华东交通大学学报,2016,33(3):115-120.  
ZHONG Y, LIU Y C, YANG H J, et al. Preparation of aqueous dispersion nano-CdS and fluorescence detection of  $\text{Cu}^{2+}$  in water[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2016, 33(3): 115-120.
- [6] 陈丰,陈晓,耿丽娟,等. CdS 复合光催化材料的研究进展[J].功能材料,2018,49(1):9-16.  
CHEN F, CHEN X, GENG L J, et al. Research progress of composite photocatalytic materials[J]. Function Materials, 2018, 49(1): 9-16.
- [7] 刘辉,邹继颖,武双双,等. CdS/ $\text{TiO}_2$  复合膜制备及光催化降解罗丹明 B 的研究[J].化工新型材料,2017,45(11):102-105.  
LIU H, ZOU J Y, WU S S, et al. Preparation of CdS/ $\text{TiO}_2$  composite membrane and photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. New Chemical Material, 2017, 45(11): 102-105.
- [8] PHATTRANIT D, TITIPUN T, ANUKORN P, et al. Glycolthermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoplates and their photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2015, 154: 180-183.
- [9] 李若明,杜慧玲,刘俊,等.纳米  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的水热法制备及光催化性能研究[J].人工晶体学报,2016,45(10):2431-2435.  
LI R M, DU H L, LIU J, et al. Preparation and photocatalytic properties of nano- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  by hydrothermal method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(10): 2431-2435.
- [10] SUN S, WANG W. Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application[J]. RSC Advances, 2014, 4(88): 47136-47152.
- [11] 刘海津,杜翠伟,魏丹丹,等.  $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2018,46(5):48-55.  
LIU H J, DU C W, WEI D D, et al. Preparation and visible light catalytic performance of  $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  composite photocatalyst[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2018, 46(5): 48-55.
- [12] CUI W, AN W, LIU L, et al. Synthesis of CdS/ $\text{BiOBr}$  composite and its enhanced photocatalytic degradation for Rhodamine B[J]. Applied Surface Science, 2014, 319: 298-305.
- [13] 张鹏.铋系光催化材料的制备及其性能的研究[D].新乡:河南师范大学,2017.  
ZHANG P. Study on Preparation and Properties of Bi-based Photocatalytic Materials[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2017.
- [14] MOHAMED R M, IBRAHIM F M. Visible light photocatalytic reduction of nitrobenzene using  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanocomposite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 22: 28-33.
- [15] ZHAO T, XING Z, XIU Z, et al. Oxygen-doped  $\text{MoS}_2$  nanospheres/CdS quantum dots/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets super-architectures for prolonged charge lifetime and enhanced visible-light-driven photocatalytic performance[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11: 7104-7111.
- [16] LIU Y, REN H, LYU H, et al. An insight into the trifunctional roles of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  cocatalyst in boosting the photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution activity over  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 1061-1069.
- [17] LYU H, WU X, LIU Y, et al. In situ synthesis of ternary  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}(\text{OD})/\text{RGO}(2\text{D})/\text{g-C}_3\text{N}_4(2\text{D})$  heterostructures with efficient photocatalytic  $\text{H}_2$  generation activity[J]. Materials Letters, 2019, 236: 690-693.
- [18] LIU Y, REN H, LYU H, et al. Synthesis of magnetic  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  composite with improved photocatalytic activity and easy recyclability[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 610-616.

- [19] JOHAN R G, YUNIER G, MARIA L M R, et al. Effects of the large distribution of CdS quantum dot sizes on the charge transfer interactions into TiO<sub>2</sub> nanotubes for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27: 285401.
- [20] DAI K, LU L, LIANG C, et al. A high efficient graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI/graphene oxide ternary nanocomposite heterostructured photocatalyst with graphene oxide as electron transport buffer material[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(17): 7903-7910.
- [21] DAI K, LI D, LU L, et al. Plasmonic TiO<sub>2</sub>/AgBr/Ag ternary composite nanosphere with heterojunction structure for advanced visible light photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314: 864-871.
- [22] LIN X, XU D, ZHAO R, et al. Highly efficient photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots(CN QDs)/Ag/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanohetero structure under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 178: 163-168.
- [23] LI J, LIU X, PIAO X, et al. Novel carbon sphere@Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> core-shell structure for efficient visible light photocatalysis[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 16592-16597.

## Preparation and photocatalytic performance of CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction photocatalyst

Ding Zhiwei<sup>1</sup>, Zhang Peng<sup>2</sup>, Liu Yumin<sup>2</sup>

(1. Henan Xinlianxin Chemical Industry Group Co., Ltd., Xinxiang 453731, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** CdS quantum dots(QDs) were prepared by aqueous phase route and then combined with Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> to construct the CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction photocatalyst with high photocatalytic activity. The structure, morphology and photoelectric properties of the as-prepared photocatalysts were characterized by X-ray diffractometry(XRD), transmission electron microscopy(TEM), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy(UV-Vis DRS) and fluorescence spectroscopy(PL). Under the irradiation of 300 W xenon lamp, the H<sub>2</sub> production performances of the products were evaluated using Na<sub>2</sub>S and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> as sacrificial agents. The results show that the introduction of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> can significantly improve the H<sub>2</sub>-production efficiency of CdS QDs. And the optimum H<sub>2</sub>-production efficiency of about 727 μmol · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> can be achieved over CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composite within 6 h irradiation when the loading content of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> is 7% (mass ratio), more 3.36 times higher than pure CdS QDs. The heterostructure formed between CdS QDs and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> not only promotes the light absorption efficiency, but also significantly improves the separation efficiency of photogenerated electrons and holes, thus improving the photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of CdS QDs/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction.

**Keywords:** aqueous phase synthesis; heterojunction; photocatalysis; hydrogen production

[责任编辑 赵晓华 陈留院]