

肖特基型 $\text{Zn}_{0.11}\text{Co}_{0.42}\text{Ni}_{0.47}\text{Se}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 化合物光解水析氢性能

袁华启^{1,2}, 闫爱华^{2,3}, 王恒², 黄飞^{1,2}, 高桢²,
苏自高², 惠博磊³, 李楠³

(1. 中国矿业大学江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室, 碳中和研究院, 徐州 221008;
2. 中国矿业大学材料与物理学院, 3. 低碳能源与动力工程学院, 徐州 221116)

摘要 采用水热/水浴两步法构筑了肖特基型 $\text{Zn}_{0.11}\text{Co}_{0.42}\text{Ni}_{0.47}\text{Se}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ (ZCNSe/ZIS) 化合物, 研究了其物相组成、形貌结构、界面结构、能带排列和光热效应等对析氢性能的影响规律, 探讨了其析氢机理. 结果表明, 负载 ZCNSe 后, 样品表现出良好的光热效应, 有效提高了可见光及近红外光的吸收能力, 肖特基势垒促进了光生电荷的有效分离, 抑制了光生电子-空穴对复合, 光解水析氢性能得到有效提高, 最佳样品 ZCNSe-4/ZIS 的析氢速率达到 $6.89 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 约为纯相 ZIS ($1.98 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 3.48 倍; 能带结构、光电子动力学及光热吸收表征结果共同证实了肖特基型 ZCNSe/ZIS 化合物的光生载流子动力学机制.

关键词 多主元硒化物; 光热效应; ZnIn_2S_4 ; 助催化材料; 光解水

中图分类号 O643.3 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250242

Photocatalytic Water Splitting into Hydrogen Production Performance of Schottky-type $\text{Zn}_{0.11}\text{Co}_{0.42}\text{Ni}_{0.47}\text{Se}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ Composites

YUAN Huaqi^{1,2}, YAN Aihua^{2,3}, WANG Heng², HUANG Fei^{1,2*},
GAO Ye², SU Zigao², HUI Bolei³, LI Nan³

(1. Jiangsu Key Laboratory of Coal-based Greenhouse Gas Control and Utilization,
Carbon Neutrality Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;
2. School of Materials and Physics, 3. School of Low-carbon Energy and Power Engineering,
China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract Schottky-type $\text{Zn}_{0.11}\text{Co}_{0.42}\text{Ni}_{0.47}\text{Se}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ (ZCNSe/ZIS) composites were constructed by a two-step hydrothermal/water-bath method. The influence of phase composition, morphological structure, interfacial structure, band alignment and photothermal effect on the hydrogen evolution reaction (HER) was investigated. The photocatalytic mechanism was discussed. The results indicate that ZCNSe/ZIS samples exhibit excellent photothermal effect, which effectively improves the visible-light and near-infrared-light absorption. Simultaneously, the Schottky contact facilitates the carrier separation and suppresses the electron-hole recombination. Consequently, the HER performance is enhanced markedly, and the optimal ZCNSe-4/ZIS sample achieves a hydrogen evolution rate of $6.89 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, which is ca. 3.48 times higher than that of pristine ZIS ($1.98 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Moreover, band structure, photoelectron dynamics and photothermal characterizations collectively corroborate the photogenerated carrier transfer mechanism in Schottky-type ZCNSe/ZIS composites.

收稿日期: 2025-08-31. 网络首发日期: 2025-10-15.

联系人简介: 黄飞, 男, 博士, 副研究员, 主要从事光电子材料及器件方面的研究. E-mail: huangfei7804@163.com

基金项目: 徐州市科技计划项目(批准号: KC21025)和国家自然科学基金(批准号: 52002399)资助.

Supported by the Xuzhou Science and Technique Program, China(No. KC21025) and the National Natural Science Foundation of China(No. 52002399).

Keywords Multi-principal selenide; Photothermal effect; ZnIn_2S_4 ; Cocatalyst; Photocatalytic water splitting

21世纪以来能源需求不断增加,环境问题日益凸显,清洁能源技术开发受到高度重视^[1-3].光解水产氢技术利用可持续太阳能获取绿色氢气燃料,是理想的清洁能源技术之一^[4,5].然而,现有光解水产氢技术受到太阳光利用率不足、光生载流子分离效率低、光生电荷复合严重等问题的制约,难以实现工业化应用^[6-8].因此,开发高效的光催化剂是光解水产氢技术应用的重要目标之一.

助催化剂负载不仅能够增强催化剂的光吸收能力、促进载流子分离,还能够形成欧姆结或肖特基结促进电荷定向迁移,进而抑制光生电子-空穴对复合,是提高光催化剂性能的有效手段^[9-11].遗憾的是,传统贵金属助催化剂存在成本高、易失效等缺点,寻找高效且经济的非贵金属助催化剂是行业内急需解决的热点.最近,过渡金属硒化物因为Se位点氢吸附能与贵金属Pt相似,具备较低的本征电阻率,从而有利于反应过程中的电荷转移,因此硒化物助催化剂展现出较高的应用潜力^[12,13].Wang等^[14]将 MoSe_2 与富含硫空位的 ZnIn_2S_4 (ZIS)构建异质结以实现内部电场调控,有效促进了电荷高速转移,使析氢性能得到显著提高.Yue等^[15]将NiSe作为助催化剂引入ZIS中并构建了强内建电场,从而显著提高了电荷的分离效率,同时发现NiSe能够促进水分子吸附和解离,最终获得了高效的析氢反应活性.

此外,金属硒化物还具备良好的光热效应,可将光能转化为热能以提高材料的光吸收能力,并加速载流子热运动,从而促进光生电荷的分离及传输,进一步提升析氢反应活性^[16-18].Liu等^[19]合成了核壳结构 FeSe@ZIS 材料,利用FeSe将可见-近红外光区的光能有效转化为热能,从而增强了光催化反应活性.然而,简单二元硒化物存在热力学和光学不稳定等问题.近期研究表明,多主元硒化物材料不仅能够改善催化剂的稳定性,还能够进一步增强材料导电性并提升对氢原子的吸附能力^[20,21].Du等^[12]采用水热法合成了 FeCoSe , MnCoSe 以及 CuCoSe ,并将其分别负载于 $\text{CdS}_{0.95}\text{Se}_{0.05}$ 上,结果发现,Fe, Mn以及Cu元素的引入使得CoSe材料氢原子吸附自由能显著降低,提高了催化反应速率.

本文利用Zn, Ni元素掺杂对CoSe进行多主元设计,制备了可见光吸收能力强、光热特性显著的 $\text{Zn}_{0.11}\text{Co}_{0.42}\text{Ni}_{0.47}\text{Se}$ (ZCNSe)助催化剂,再通过水浴法将其负载于ZIS表面,从而获得一系列肖特基型ZCNSe-x/ZIS光催化剂,探讨了产物物相组成、形貌结构、光热效应、光催化析氢性能和光生电子动力学等的演变规律.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

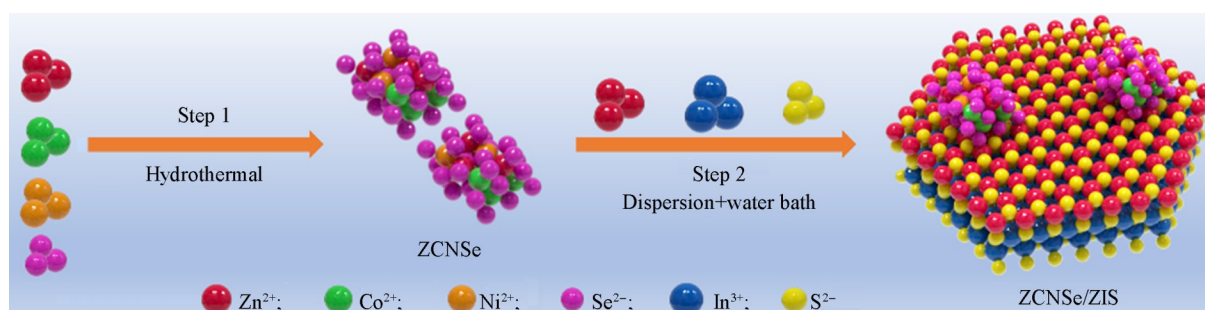
二水合乙酸锌($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六水合硝酸铟 $[\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、Nafion117溶液(5%,质量分数)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、五水合亚硒酸钠($\text{Na}_2\text{SeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和硫代乙酰胺(Thioacetamide, TAA),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、乙二醇(Ethylene glycol)、三乙醇胺(Triethanolamine, TEOA)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化锌(ZnCl_2),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;去离子水(电导率0.1~1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)、SENTERRA型共聚焦拉曼光谱仪(Raman)和A300型电子自旋共振光谱仪(ESR),德国Bruker公司;Tescan Mira4型场发射扫描电子显微镜(FESEM),捷克TESCAN公司;Tecnai G2 F20型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;JPS-9010 MC型X射线光电子能谱仪(XPS),日本JEOL公司;Escalab 250Xi型紫外光电子能谱仪(UPS),美国Thermo Fisher公司;Lambda-950型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS),美国PerkinElmer公司;FOTRIC 343型手持热成像仪,上海飞础科智慧科技有限公司;F-7000型荧光分光光度计(PL),日本Hitachi公司;FLS 1000型时间分辨光致发光光谱仪(TRPL),英国Edinburgh Instruments公司;PL-SPV1000型表面光电电压谱仪(SPV),北京泊菲莱科技有限公司;GC7900型气相色谱仪(GC),上海天美科学仪器有限公司;CHI660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司.

1.2 样品制备

1.2.1 ZCNSe 纳米颗粒的制备 首先, 分别将 1 mmol 的 $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 添加至 40 mL 乙二醇中, 搅拌至溶解; 然后, 将 2 mmol $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ 添加至上述溶液中, 搅拌 30 min 后转移至聚四氟乙烯内衬中, 在 200 °C 下保温 24 h. 自然冷却后, 依次用去离子水和无水乙醇分别离心 3 次, 然后将样品转移至 70 °C 真空干燥箱中条放置 12 h, 得到 $Zn_{0.11}Co_{0.42}Ni_{0.47}Se$ (ZCNSe) 粉末.

1.2.2 ZCNSe/ZIS 复合材料的制备 首先, 将一定量 ZCNSe 粉末分散于 100 mL 水中, 超声至均匀; 随后, 依次将 0.4089 g $ZnCl_2$, 0.9812 g $In(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 以及 0.4508 g TAA 加入至上述悬浊液中, 搅拌 30 min 后, 在 80 °C 条件下恒温水浴 6 h. 反应结束后, 依次用去离子水和无水乙醇分别离心 3 次, 然后将样品转移至 70 °C 真空干燥箱中条放置 12 h, 得到 ZCNSe-*x*/ZIS 粉末 (其中, 当 Se^{2-} 与 S^{2-} 的摩尔比分别为 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% 及 7% 时, $x=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$). 此外, 按上述相同的方法, 在不添加 ZCNSe 条件下制备纯相 ZIS. ZCNSe/ZIS 复合材料的制备流程如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Preparation process of ZCNSe-*x*/ZIS samples

1.3 光催化实验

光解水反应在配备 420 nm 截止滤波片的氙灯光源 (功率 300 W) 照射下进行, 使用石英玻璃瓶作为反应容器. 在实验前, 将 2 mg 催化剂分散于 10 mL TEOA 水溶液中 (TEOA 与水的体积比为 2:8), 并用氩气吹扫 8 min 以排除空气. 在实验中, 使用循环冷却水系统将温度维持在 10 °C, 并将反应容器固定在距离光源 10 cm 处, 光照面积约 5.28 cm². 在光照实验时长为 3 h, 在光催化反应过程中, 每 30 min 抽取气体并通过气相色谱仪分析产氢量. 循环测试在上述相同测试条件下重复 4 次, 用以评估催化剂的光稳定性. 此外, 量子效率 (AQE, %) 的测试条件同光催化测试保持一致, 只是将 420 nm 截止滤波片更换为波长分别为 350, 380, 400, 420, 450 和 475 nm 的带通滤波片. AQE 的计算公式如下:

$$AQE = N_e/N_p \times 100\%$$

式中: N_e 为反应转移的电子数; N_p 为入射光子数.

1.4 光电化学性能测试

采用电化学工作站测定样品瞬态光电流曲线 (TPC)、电化学阻抗谱 (EIS)、线性扫描伏安 (LSV) 曲线以及莫特-肖特基 (M-S) 曲线. 电化学测试采用标准三电极系统, 分别为工作电极、对电极 (Pt 片) 以及参比电极 (Hg/HgCl), 电解液为 0.1 mol/L 硫酸钠溶液 (pH=7.0). 工作电极制备方法如下: 将 5 mg 待测样品分散于 250 μ L 去离子水、250 μ L 无水乙醇及 50 μ L Nafion 混合溶液中, 超声 5 min, 取 50 μ L 悬浊液均匀涂覆在面积为 1 cm² 的氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃上, 自然干燥.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌表征

图 1(A) 为 ZIS, ZCNSe 以及 ZCNSe-*x*/ZIS 样品的 XRD 谱图. 可见, ZIS 在 $2\theta=21.59^\circ$, 27.69° , 30.45° 及 47.18° 处存在明显的特征峰, 分别对应六方相 ZIS (JCPDS No. 65-2023) 的 (006), (102), (104) 及 (110) 晶面. ZCNSe 特征峰与六方相 CoSe (JCPDS No. 89-2004) 一致且无其它杂峰, 证明多主元 ZCNSe 成功制备, 其在 $2\theta=33.20^\circ$, 44.80° , 50.50° , 60.10° , 61.80° 以及 69.80° 处的衍射峰分别对应于

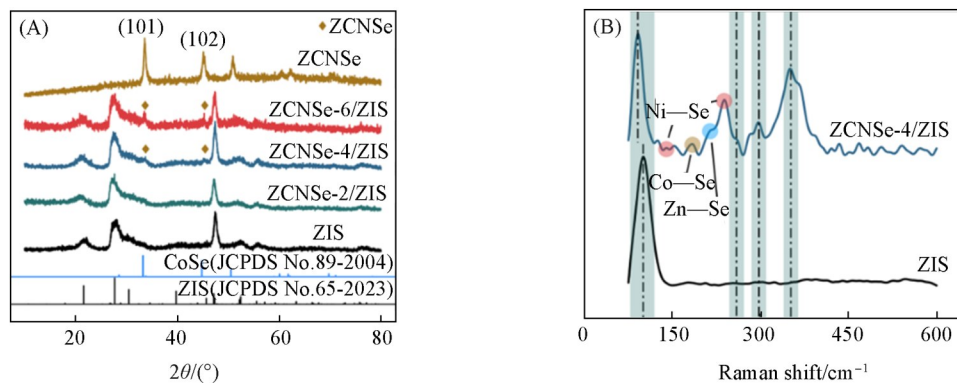


Fig. 1 XRD patterns of ZIS, ZCNSe and ZCNSe-*x*/ZIS samples(A) and Raman spectra of ZIS and ZCNSe-4/ZIS(B)

(101), (102), (110), (101), (201)以及(202)晶面(见本文支持信息图S1). ZCNSe-*x*/ZIS样品的特征峰与ZIS保持一致,但随着ZCNSe负载量增多,逐渐出现归属于ZCNSe的(101)及(102)特征峰,表明复合材料已成功制备. ZIS及ZCNSe-*x*/ZIS的Raman光谱显示[图1(B)],位于101, 259, 297及351 cm^{-1} 处的特征峰分别对应六方相ZIS的 F_{2g} , LO_1 , TO_2 及 LO_2 振动模式^[22,23],而183, 213及239 cm^{-1} 处的特征峰分别对应Co—Se键、Zn—Se键及Ni—Se键的振动模式^[24–26],进一步证实ZCNSe-*x*/ZIS复合样品的构建.

采用XPS对ZIS, ZCNSe以及ZCNSe-4/ZIS样品的表面元素及化学态进行分析[图2(A)],可见,ZIS, ZCNSe以及ZCNSe-4/ZIS的 Zn_{2p} 特征峰分别位于1021.99和1044.99 eV, 1021.75和1044.84 eV以及1021.95和1044.94 eV处^[27],相较于ZIS及ZCNSe,ZCNSe-4/ZIS的 Zn_{2p} 特征峰结合能分别向较低以及较高方向发生偏移,表明在ZCNSe-*x*/ZIS中,ZIS与ZCNSe之间产生了强烈的相互作用.在 Co_{2p} 高分辨XPS谱图[图2(B)]中,位于778.32, 793.26, 781.16和797.12 eV处的4个峰分别对应 Co^{3+} , Co^{2+} 以及 $Co_{2p_{1/2}}$ 和 $Co_{2p_{3/2}}$ 的卫星峰^[28,29];ZCNSe的 Ni_{2p} 高分辨XPS谱图[图2(C)]中,结合能位于853.20, 870.42, 855.84和873.45 eV处的特征峰分别属于 Ni^{2+} , Ni^{3+} ,以及 $Ni_{2p_{1/2}}$ 和 $Ni_{2p_{3/2}}$ 的卫星峰^[30,31].其中, Co^{2+} 以及 Ni^{2+} 的存在是由于Ni—Se键以及Co—Se键的形成,而 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 的形成可能来自于样品表面形成的少量金属氧化物.在ZCNSe的 Se_{3d} 高分辨XPS谱图[图2(D)]中,位于54.06, 54.94以及59.12 eV

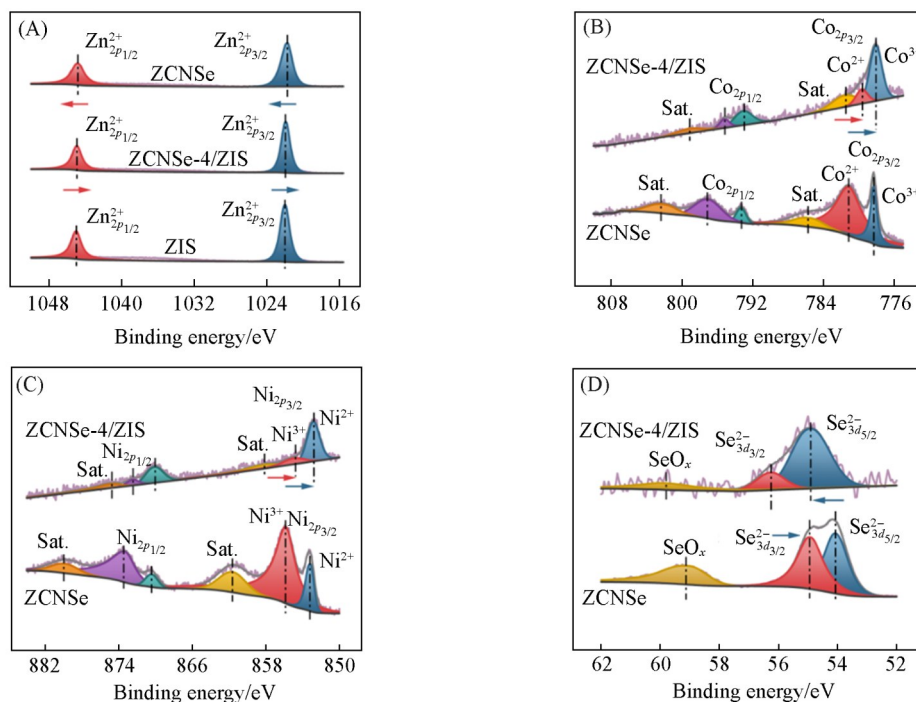


Fig. 2 XPS spectra of Zn_{2p} (A) for ZIS, ZCNSe and ZCNSe-4/ZIS and Co_{2p} (B), Ni_{2p} (C) and Se_{3d} (D) for ZCNSe and ZCNSe-4/ZIS

处的特征峰,分别对应于 $\text{Se}_{3d_{5/2}}^{2-}$, $\text{Se}_{3d_{3/2}}^{2-}$ 及表面氧化基团 SeO_x ^[32,33].而ZCNSe-4/ZIS的 Se_{3d} 峰向较高结合能方向偏移,说明Se原子周围电子浓度降低.综上所述,高分辨XPS谱图进一步证实了ZCNSe纯相及ZCNSe-*x*/ZIS复合样的成功制备.

采用FESEM,能量色散谱(EDS)及HRTEM对样品微观形貌及元素组成进一步分析.从FESEM照片可知,纯相ZIS由纳米片堆积而成,呈现出纳米花状,为典型的二维层状结构[图3(A)];而纯相ZCNSe由尺寸均一的纳米颗粒堆积而成[图3(B)].如预期一样,复合样则仍表现为与ZIS一致的纳米花状,但在样品ZIS表面能够明显观察到与ZCNSe尺寸相符的纳米颗粒的存在[图3(C)和图S2(见本文支持信息)].此外,由ZCNSe-4/ZIS样品的EDS面扫分析可知,Zn, In, S, Ni, Co和Se元素在样品表面均匀分布,进一步证实了复合样品的成功制备[图3(D)~(I)].图3(J)和(K)的HRTEM照片显示,ZCNSe-4/ZIS样品上能够明显观察到两种不同的晶格条纹,其中,0.202 nm晶格条纹对应于六方相CoSe的(102)晶面^[34],而0.322 nm晶格条纹对应于六方相ZIS的(102)晶面^[35].上述结果进一步证明了ZIS与ZCNSe之间成功复合.

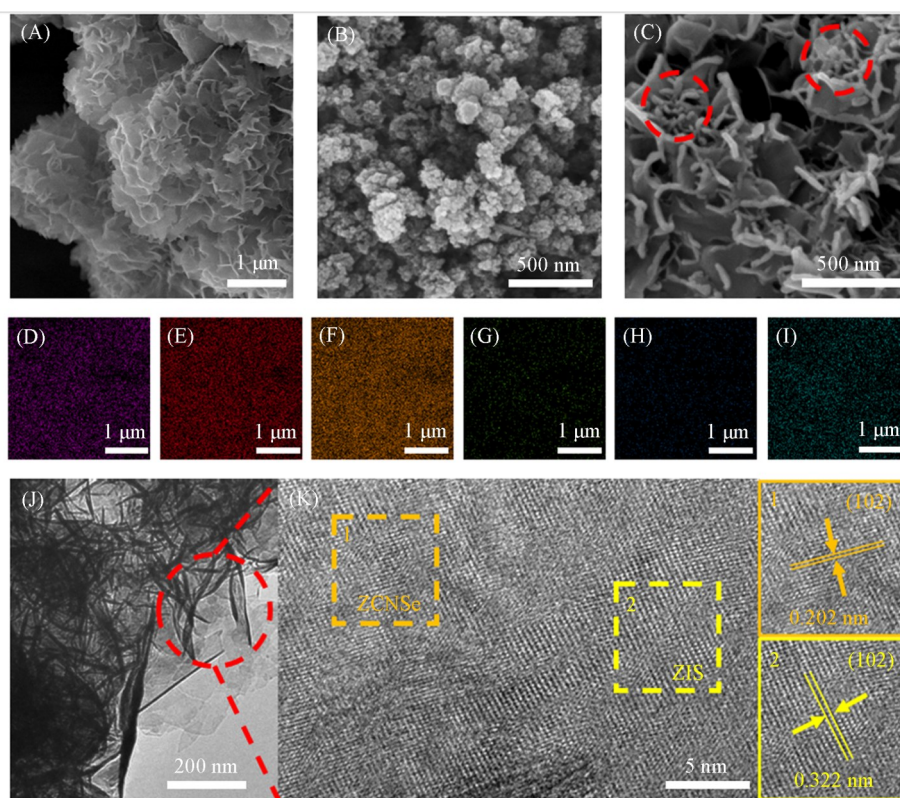


Fig. 3 FESEM images of ZIS(A), ZCNSe(B) and ZCNSe-4/ZIS(C), EDS mapping images of Zn(D), In(E), S(F), Ni(G), Co(H) and Se(I) of ZCNSe-4/ZIS, HRTEM images of ZCNSe-4/ZIS(J, K)

2.2 光催化性能

纯相ZIS及ZCNSe-*x*/ZIS系列样品在可见光下的析氢性能如图4所示.由图4(A)可知,随时间增加所有样品产氢量呈现线性增长,且ZCNSe-*x*/ZIS的产氢量明显高于ZIS,其中,最佳复合样ZCNSe-4/ZIS产氢量为0.90 mL,远高于ZIS(0.27 mL).图4(B)为不同样品的析氢速率曲线,可见,随着ZCNSe添加量的增加,ZCNSe-*x*/ZIS产氢速率呈先增加后减少的趋势,其中,最佳样品ZCNSe-4/ZIS的产氢速率($6.89 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)达到了ZIS($1.98 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)的3.48倍.值得注意的是,过量负载导致了析氢速率降低,这可能是由于过量的ZCNSe负载产生了团聚现象,屏蔽了ZIS的部分活性位点,同时还会成为新的光生载流子复合中心.此外,简单的物理混合制备的ZCNSe-4/ZIS样品的析氢速率仅为 $2.27 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,说明ZCNSe/ZIS之间肖特基接触有效提高了光生电荷的分离和传输,最终使析氢性能得到提高(图S3,见本文支持信息).同时,在同等实验条件下测量了无催化剂及纯相ZCNSe的析氢性

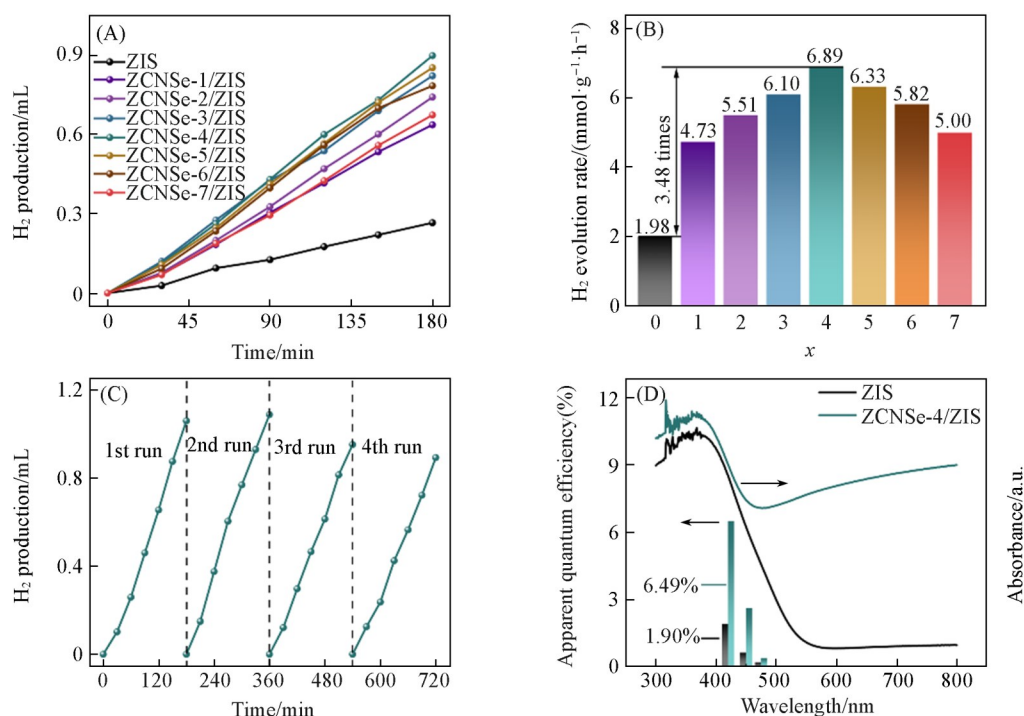


Fig. 4 Time-dependent photocatalytic hydrogen production curves(A) and hydrogen evolution rates(B) of different samples, cyclic curves of photocatalytic hydrogen production of ZCNSe-4/ZIS(C), absorption spectra and wavelength-dependent AQE histograms of ZIS and ZCNSe-4/ZIS(D)

能, 其中, ZCNSe 析氢速率仅为 $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 说明构筑 ZCNSe- x /ZIS 复合体系是析氢改善的主要因素(图 S4, 见本文支持信息). 随后, 调节实验温度, 测试了 ZCNSe-4/ZIS 样品基于温度变化的对照实验(图 S5, 见本文支持信息). 由图可知, ZCNSe-4/ZIS 在 5, 10 和 20 °C 温度下产氢量逐渐上升, 其中, 20 °C 条件下析氢性能为 $6.66 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比 5 °C 时 ($4.85 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 的性能提高了 37%, 说明光热效应是影响该催化剂性能的重要因素之一. 此外, 对 ZCNSe-4/ZIS 进行连续 12 h 重复性实验, 发现其析氢性能相对稳定, 且在其光照前后 XRD 谱图未发生明显偏移, 表明其具有较好的抗光腐蚀能力 [图 4(C) 和图 S6(见本文支持信息)]. 此外, 通过测量 AQE 以及光谱吸收能力, 进一步评估了 ZCNSe- x /ZIS 复合体系的光催化性能. 如图 4(D) 及表 S1(见本文支持信息) 所示, ZCNSe-4/ZIS 和 ZIS 的 AQE 演变规律与光吸收曲线相吻合, 且 ZCNSe-4/ZIS 在不同波长光照下的 AQE 相比 ZIS 均有明显提升, 其中, 在 420 nm 单波长处 AQE 约为 6.49%, 为纯相 ZIS (1.90%) 的 3.42 倍.

2.3 光电子动力学

为了评估催化材料的光热性能, 采用红外热成像仪评估了可见光辐照下纯相 ZIS 以及 ZCNSe-4/ZIS 复合材料的温度变化规律. 如图 5(A) 和 (B) 所示, 经过 10 min 光照后 ZCNSe-4/ZIS 的温度由初始的

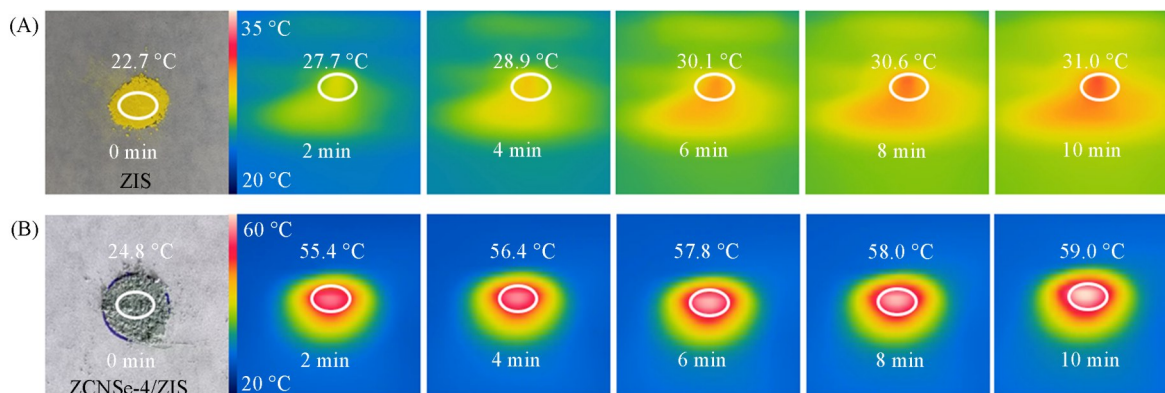


Fig. 5 *In situ* infrared thermal images of ZIS(A) and ZCNSe-4/ZIS(B)

24.8 °C快速上升至59.0 °C,光照前后温差达到34.2 °C,为纯相ZIS的4.1倍,说明ZCNSe-4/ZIS表现出良好的光热效应,这有利于可见光及近红外光谱的吸收,促进载流子热运动,并进一步激发光催化材料的活性.

此外,采用光电化学测试技术进一步揭示了ZCNSe对催化材料载流子动力学的影响规律及光催化活性提升的原因.如图6(A)所示,ZCNSe-*x*/ZIS光电流密度均高于纯相ZIS,且随ZCNSe负载量增加呈先增加后减少的趋势,表明负载ZCNSe后光生载流子的分离效率得到显著提升.EIS测试结果表明[图6(B)及图S7(见本文支持信息)],与ZIS和CoSe-4/ZIS相比,ZCNSe-*x*/ZIS具有更小的弧半径,说明添加导电性好的ZCNSe增强了复合材料的电荷迁移能力^[36].通常,LSV曲线能够反映出光催化材料在制氢反应中的过电位,与ZIS及CoSe-4/ZIS相比,ZCNSe-*x*/ZIS析氢过电位明显降低,这有利于析氢反应的进行[图6(C)及图S8(见本文支持信息)]^[37].此外,采用PL及TRPL测试进一步揭示光生载流子的复合情况.如图6(D)所示,ZIS在PL测试中展现出更高的信号强度,说明其光生载流子复合速率较快,而ZCNSe-4/ZIS光生载流子复合表现出明显的抑制,这与其析氢性能演变规律一致.TRPL测试结果显示,ZCNSe-4/ZIS平均荧光寿命为80.48 ns,远高于ZIS(38.74 ns),进一步说明了复合材料能够获得更长的光生电荷寿命,光生载流子复合得到了显著抑制,从而提高了其光催化活性[图6(E)].最后,采用SPV技术揭示了不同样品的表面电荷聚集情况.如图6(F)所示,ZIS表现出较高的SPV光谱响应强度,而ZCNSe-*x*/ZIS强度随ZCNSe添加量的增加呈明显下降趋势,说明ZCNSe-*x*/ZIS的表面聚集了更多光生电子使SPV曲线更负,这有利于析氢反应的顺利进行^[38].综上所述,ZCNSe-*x*/ZIS表现出更强的光生载流子分离及传输能力、更低的析氢势垒及载流子复合速率、更长的光生电荷寿命及更高的表面光电子浓度,析氢性能得到显著提升.

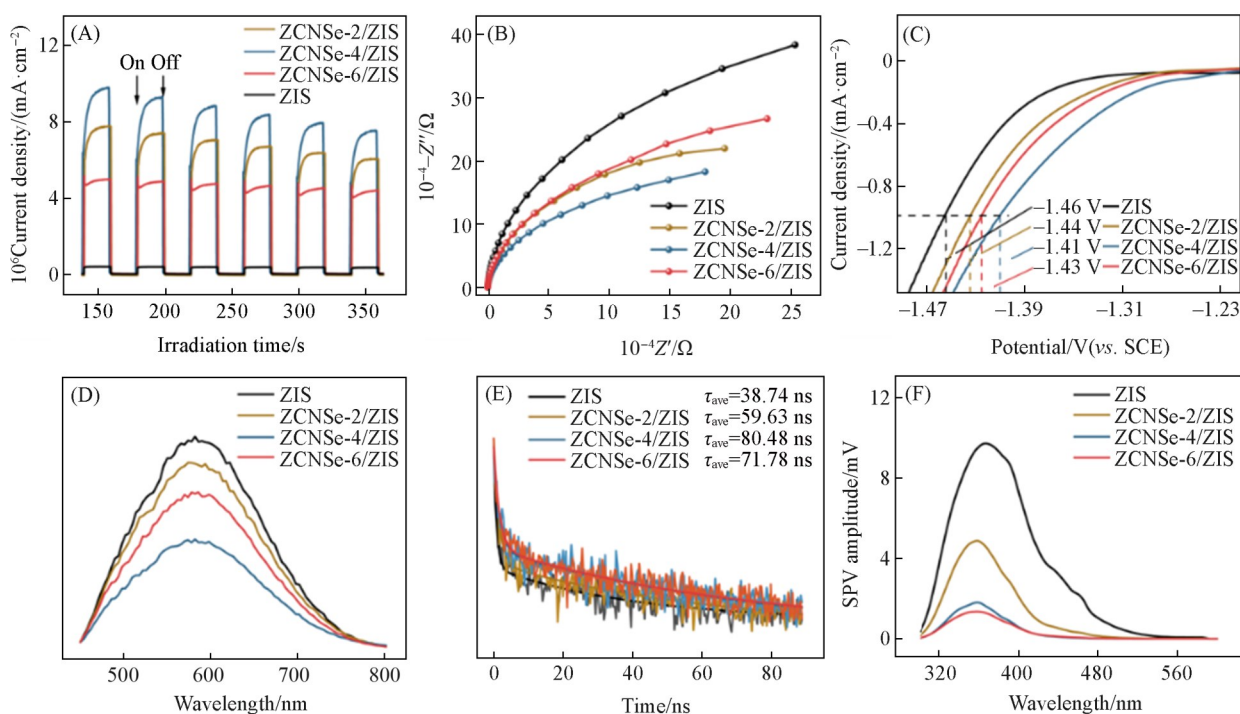


Fig. 6 TPC curves(A), EIS plots(B), LSV curves(C), steady-state PL spectra(D), TRPL decay spectra(E) and SPV curves(F) of pure ZIS and ZCNSe-*x*/ZIS

2.4 能带结构与光催化机理

采用UV-Vis, M-S以及UPS技术分析计算了复合样品的能带结构.由UV-Vis DRS吸收光谱可知,随着ZCNSe负载量的增加,ZCNSe-*x*/ZIS光吸收能力明显提高,其吸收边由523 nm向620 nm逐渐移动,并且在800 nm后表现出较强的近红外光吸收能力,该结果与光热结果相一致[图7(A)].根据

Kubelka-Munk 公式计算出不同样品的禁带宽度[图 7(B)和图 S9(见本文支持信息)], 其中, 纯相 ZCNSe 和 ZIS 的禁带宽度分别为 0.83 和 2.43 eV, 而复合样品禁带宽度相对 ZIS 逐渐减小, 与光吸收边相吻合. 由图 7(C)和(D)所示, ZIS 及 ZCNSe 的 M-S 曲线斜率均为正值, 是典型的 n 型半导体, 其平带电势分别为 -0.28 和 -0.21 V(vs. RHE, pH=7.0)^[39]. 通常, n 型半导体导带电位比平带电位更负 0.1 V, 由此可计算 ZIS 及 ZCNSe 导带电位分别为 -0.38 和 -0.31 eV, 结合禁带宽度可知价带电位分别为 2.05 和 0.52 eV. 进一步, 由 UPS 图谱可知[图 7(E)和(F)], ZIS 二次电子截止能级为 18.29 eV, 可计算费米能级为 1.32 eV, 根据公式 $\Phi = h\nu - E_{\text{Cutoff}} + E_{\text{Fermi}}$ 可知, ZIS 功函数(Φ)为 4.25 eV, 同理可得 ZCNSe 功函数为 4.38 eV.

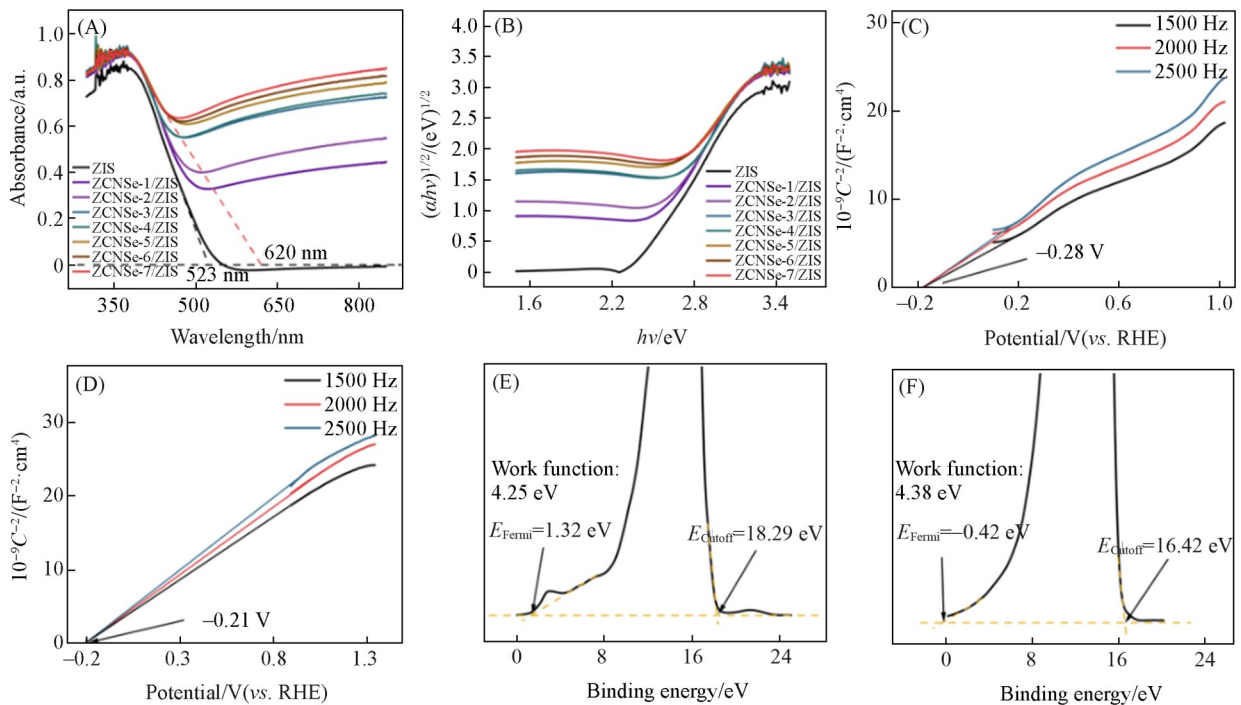


Fig. 7 UV-Vis DRS(A) and Tauc's plots(B) of pure ZIS and ZCNSe-*x*/ZIS samples, M-S plots of ZIS(C) and ZCNSe(D), UPS spectra of ZIS(E) and ZCNSe(F)

基于上述结果, 得到 ZCNSe-*x*/ZIS 的能带结构. 由图 8 可知, ZIS 功函数小于 ZCNSe, 因此当两者接触后, ZIS 能带向上弯曲, ZCNSe 能带向下弯曲, 在两者之间产生肖特基势垒^[40]. 在可见光照射下 ($\lambda \geq 420$ nm), ZIS 产生光生电子-空穴对, 其中光生电子在肖特基结作用下快速转移至 ZCNSe, 而 ZCNSe 光热效应导致光生电子及反应物分子的热运动显著加快, 促进了电子向表面快速迁移, 随后将 H^+ 还原产生 H_2 , 同时光生空穴则在 ZIS 上被牺牲剂 (TEOA) 消耗^[41]. ZCNSe-*x*/ZIS 光催化反应机理见 Scheme 2.

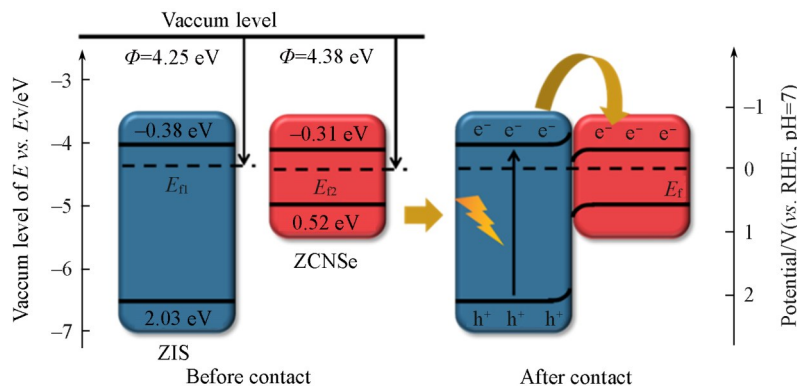
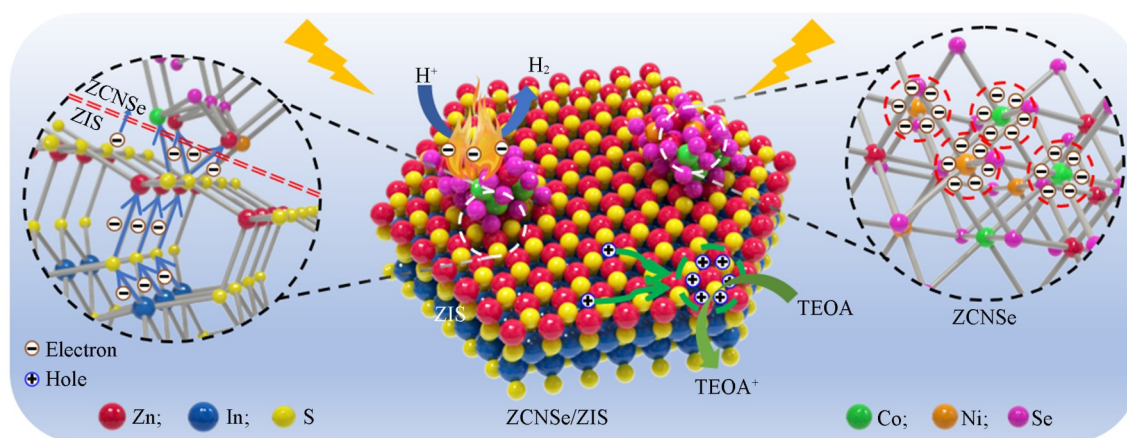


Fig. 8 Energy arrangement in ZCNSe-*x*/ZIS system



Scheme 2 Schematic illustration of photogenerated charge transfer in ZCNSe/ZIS catalysts

随后, 采用 ESR 光谱进一步验证 ZCNSe-*x*/ZIS 光生电荷转移机制. ESR 测试以 5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide- $\cdot\text{O}_2^-$ (DMPO) 为捕获剂检测活性自由基, 分别在黑暗及光照条件下原位检测超氧自由基以及羟基自由基信号. 如图 9(A) 所示, 在黑暗条件下纯相 ZIS 及 ZCNSe-4/ZIS 均未观察到 DMPO $\cdot\text{O}_2^-$ 的特征峰信号, 而在 10 min 光照后两者均产生对应的特征峰信号, 且各峰强度比约为 1:1:1:1, 说明 ZIS 以及 ZCNSe-4/ZIS 在黑暗中均无法产生 O_2^- 自由基, 而在光照条件下二者均能产生 O_2^- 自由基. 值得注意的是, ZCNSe-4/ZIS 产生的 O_2^- 显著多于 ZIS, 说明其表面存在更多的光生电子, 有利于析氢反应的进行, 此结果与 SPV 和 LSV 结果一致. 此外, 如图 9(B) 所示, 在黑暗条件下, ZIS 及 ZCNSe-4/ZIS 也无法产生羟基自由基, 光照 10 min 后均检测出 DMPO $\cdot\text{OH}$ 特征峰信号, 且相比 ZIS, ZCNSe-4/ZIS 峰强显著提高, 说明其光生空穴的产生能力也得到了增强. 以上结果说明, 在负载 ZCNSe 助催化材料后, ZCNSe-*x*/ZIS 表面存在更多的光生电子及空穴, 促进了超氧自由基和羟基自由基的高效形成^[42]. 此外, 相比于 ZIS, ZCNSe-4/ZIS 的 Co_{2p} 以及 Ni_{2p} 特征峰均向低结合能方向移动, 表明 ZCNSe 在光催化过程中得到电子. 相比于 ZIS, 在负载 ZCNSe 后, In_{3d} 与 S_{2p} 特征峰均向高结合能方向偏移, 表明复合样中 In 和 S

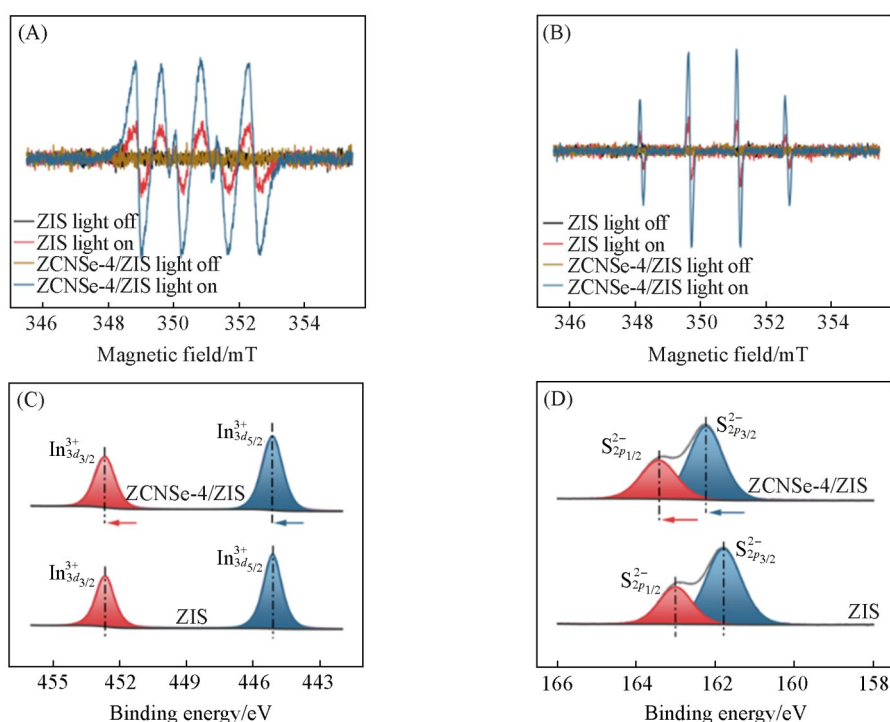


Fig. 9 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ (A) and DMPO- $\cdot\text{OH}$ (B) spin-trapping ESR spectra, high-resolution XPS spectra of In_{3d} (C) and S_{2p} (D) of pure ZIS and ZCNSe-4/ZIS

原子周围电子密度降低, ZIS 失去电子[图 9(C)和(D)]^[43]. 综上所述, ZCNSe-*x*/ZIS 光生电荷分离效率及迁移速率均得到了进一步提升.

3 结 论

采用水热法合成了多主元 ZCNSe 助催化剂, 并通过水浴法将其负载于 ZIS 纳米片上. 通过 XRD, SEM, TEM, Raman, UPS 和 ESR 等表征手段证明制备了肖特基型 ZCNSe-*x*/ZIS 光催化剂. 能带结构、光电子动力学及热成像测试结果表明, 肖特基接触促进了光生载流子的分离及迁移, 抑制了光生电子-空穴对复合, 延长了光生电荷的寿命; 同时, 具有光热效应的 ZCNSe 增强了对可见光及近红外光的吸收, 使 ZCNSe/ZIS 样品光解水析氢性能得到显著提升. 其中, 最佳样品 ZCNSe-4/ZIS 的产氢速率达到 6.89 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 约为纯相 ZIS(1.98 mmol·g⁻¹·h⁻¹)的 3.48 倍. 研究结果对多主元硒化物助催化材料及肖特基型光催化材料的制备具有重要指导意义.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250242>.

参 考 文 献

- [1] Meng F. P., Zhao F., Lin J. K., Zhao J. S., Zhang H. Y., Wang S. B., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2025**, *41*(8), 100095(孟凡鹏, 赵飞, 林靖恺, 赵金生, 张华阳, 王少彬. 物理化学学报, **2025**, *41*(8), 100095)
- [2] Liu Y., Chen L., Yang L., Lan T., Wang H., Hu C., Han X., Liu Q., Chen J., Feng Z., Cui X., Fang Q., Wang H., Li L., Li Y., Xing H., Yang S., Zhao D., Li J., *Green Energy Environ.*, **2024**, *9*, 217—310
- [3] Luo H., Zhu H., Xue K., Liu C., Chen N., Zhang Y., Yu L., *J. Energy Chem.*, **2025**, *104*, 655—669
- [4] Yang Y. T., Zhang Y. Y., Dong Q. T., Chen Q. L., *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2024**, *52*(12), 3737—3747(杨玉婷, 张莹莹, 董庆桐, 陈全亮. 硅酸盐学报, **2024**, *52*(12), 3737—3747)
- [5] Lee W. H., Lee C. W., Cha G. D., Lee B. H., Jeong J. H., Park H., Heo J., Bootharaju M. S., Sunwoo S. H., Kim J. H., Ahn K. H., Kim D. H., Hyeon T., *Nat. Nanotechnol.*, **2023**, *18*, 754—762
- [6] Hu Q., Chen L. Y., Xie X. L., Qin Z. Z., Ji H. B., Su T. M., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2024**, *40*(11), 2406024(胡琴, 陈柳云, 谢新玲, 秦祖赠, 纪红兵, 苏通明. 物理化学学报, **2024**, *40*(11), 2406024)
- [7] Wan J., Liu L., Wu Y., Song J., Liu J., Song R., Low J., Chen X., Wang J., Fu F., Xiong Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*, 2203252
- [8] Lu J. Y., Liu Z. P., Sheng X., Feng X. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(5), 20240571(卢净宇, 刘志萍, 盛夏, 封心建. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(5), 20240571)
- [9] Luo D., Yin H., Li J., Tian B., Li H., Li Y., Li C., Zhang Y., Chen M., Jing Y., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *457*, 141172
- [10] Zhu T., Ye X., Zhang Q., Hui Z., Wang X., Chen S., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, *367*, 277—285
- [11] Shi X., Dai C., Wang X., Hu J., Zhang J., Zheng L., Mao L., Zheng H., Zhu M., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 1287
- [12] Du S., Lin S., Ren K., Li C., Zhang F., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2023**, *328*, 122503
- [13] Chhowalla M., Shin H. S., Eda G., Li L. J., Loh K. P., Zhang H., *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, 263—275
- [14] Wang X., Wang X., Huang J., Li S., Meng A., Li Z., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 4112
- [15] Yue W., Ye Z., Liu C., Xu Z., Wang L., Cao X., Yamashita H., Zhang J., *Adv. Sci.*, **2024**, *11*, 2407092
- [16] Santoro S., Aquino M., Rizza C., Cupolillo A., Boukhalov D. W., D'Olimpio G., Abramovich S., Agarwal A., Bar Sadan M., Politano A., Curcio E., *Desalination*, **2023**, *563*, 116730
- [17] Feng K., Wu K., Li K., Wang W., Gao S., Fan J., Sun T., Liu E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2024**, *676*, 795—807
- [18] Li N., Li L., Qiu Y., Liu X., Zhang J., Gao Y., Ge L., *Nanoscale*, **2024**, *16*, 8151—8161
- [19] Liu X., Wang S., Cao J., Yu J., Dong J., Zhao Y., Zhao F., Zhang D., Pu X., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2024**, *673*, 463—474
- [20] Zhang Y., Li B., Zhou A., Li D., Shao X., Zhu L., Du Y., Cao L., Yang J., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2024**, *65*, 186—195
- [21] Qian F., Peng L., Cao D., Jiang W., Hu C., Huang J., Zhang X., Luo J., Chen S., Wu X., Song L., Chen Q., *Joule*, **2024**, *8*, 2342—2356
- [22] Hu K., Xu Z., Liu Y., Huang F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2020**, *36*(6), 1102—1107
- [23] Pan B., Wu Y., Rhimi B., Qin J., Huang Y., Yuan M., Wang C., *J. Energy Chem.*, **2021**, *57*, 1—9
- [24] Wei Y., Liu C., Ma E., Lu Z., Wang F., Song Y., Sun Q., Jie W., Wang T., *Ceram. Int.*, **2020**, *46*, 21136—21140
- [25] Ali Z., Tang T., Huang X., Wang Y., Asif M., Hou Y., *Energy Storage Mater.*, **2018**, *13*, 19—28
- [26] Sowbakkayavathi E. S., Murugadoss V., Rajendra S. P., Alsalthi M. S., Dhandapani P., Angaiah S., *J. Mol. Struct.*, **2024**, *1305*, 137735
- [27] Ding Y., Chen Y., Guan Z., Zhao Y., Lin J., Jiao Y., Tian G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*, 7888—7899
- [28] Ye Z., Jiang Y., Li L., Wu F., Chen R., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*, 2002168
- [29] Zhang L., Liang J., Yue L., Xu Z., Dong K., Liu Q., Luo Y., Li T., Cheng X., Cui G., Tang B., Alshehri A. A., Alzahrani K. A., Guo



- X., Sun X., *Nano Res.*, **2022**, *15*, 304—309
- [30] Khaladkar S. R., Maurya O., Gund G., Sinha B., Dubal D., Deshmukh R., Kalekar A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*, 11408—11420
- [31] Wang C., Zhang X., Zhu Y., Zhu K., Luan X., Yang P., *Electrochim. Acta*, **2023**, *454*, 142386
- [32] Lu B., Li Z., Yin J., Zhu K., Ye K., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2024**, *350*, 123940
- [33] Yao S., Liu H., Zhang C., Zhang W., Ma C., Rehman Z. U., Shen X., *J. Energy Storage*, **2024**, *78*, 110087
- [34] Mu Z., Gao Y., Dong W., Li Z., Song Q., Huang H., Xing L., Zhang J., Wang W., Yu Q., *Rare Metals*, **2024**, *43*, 3702—3712
- [35] Jafarinejad A., Salavati-Niasari M., Monsef R., Bashiri H., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2023**, *48*, 3440—3455
- [36] Liu Y., Xue W., Ye J., Zhang R., Rangappa A. P., Zhao J., *Small*, **2025**, *21*, 2409005
- [37] Chen X., Fu H., Wu L., Li X., Yang B., Li T., Gu F., Lei J., Li N., Luo H., *Green Chem.*, **2022**, *24*, 5559—5569
- [38] Bi L., Gao X., Zhang L., Wang D., Zou X., Xie T., *ChemSusChem*, **2018**, *11*, 276—284
- [39] Zhao Y. T., Wang S. K., Zhao F. P., Chen Z. H., Zhao L. J., Zhang D. F., Ge B., Pu X. P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(5), 20240055 (赵玉彤, 王仕凯, 赵福萍, 陈志合, 赵丽杰, 张大凤, 葛博, 蒲锡鹏. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(5), 20240055)
- [40] Dong L., Qu J., Zhang T., Zhu G., Ma N., Zhao C., Yuan Y., Guan X., Guo L., *Chinese Chem. Lett.*, **2025**, *36*(3), 110397
- [41] Liu L., Hu J., Sheng Y., Akhondzadeh H., Tu W., Siow W. J. S., Ong J. H., Huang H., Xu R., *ACS Nano*, **2024**, *18*, 26271—26280
- [42] Zhang N., Liu M., Wang Y., Gao J., Xing Z., Li Z., Wang N., Zhou W., *Mater. Today Energy*, **2023**, *38*, 101419
- [43] Liang Q., Gao W., Liu C., Xu S., Li Z., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *392*, 122500

(Ed.: Y, K, S)