

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

SiO₂ 复合 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 固溶体的光催化性能

胡元方¹ 李越湘^{1*} 彭绍琴¹ 吕功焯² 李树本²¹南昌大学化学系, 南昌 330031; ²中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000

摘要: 采用共沉淀法制备了 Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 固溶体光催化剂, 以光还原沉积法负载 Pt, 水解正硅酸乙酯负载 SiO₂, 得到了负载 Pt 的 SiO₂ 复合光催化剂 SiO₂/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, 并研究了水解 pH 值对其催化活性的影响. 通过 X 射线衍射(XRD)、比表面(BET)、荧光光谱(PL)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和扫描电镜(SEM)等测试技术对催化剂进行了表征. 结果表明, SiO₂ 复合光催化剂有效地抑制了 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 光催化过程中发生的光腐蚀和粒子团聚, 促使光生电子和空穴分离, 从而使可见光制氢催化剂活性和稳定性大大提高.

关键词: 光催化剂; SiO₂/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S; 制氢; 固溶体

中图分类号: O643; O644

Photocatalytic Properties of Composite of SiO₂ and Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S Solid Solutions

HU Yuan-Fang¹ LI Yue-Xiang^{1*} PENG Shao-Qin¹ LÜ Gong-Xuan² LI Shu-Ben²¹Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China; ²State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China

Abstract: Cd_{0.53}Zn_{0.47}S was prepared by a coprecipitation method. Pt was loaded onto Cd_{0.53}Zn_{0.47}S by photodeposition method. SiO₂ was deposited onto Cd_{0.53}Zn_{0.47}S by hydrolysis of the tetraethylorthosilicate (TEOS), and the effect of the hydrolysis pH on the activity of the catalysts was studied. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET surface area, photoluminescence (PL), UV-Vis diffusive reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and scanning electron microscope (SEM) techniques. The composite SiO₂ prevented effectively photocorrosion and coalescence of Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S nanoparticles during the photocatalytic reaction, and improved the charge separation of photogenerated electrons and holes. Therefore, the stability and the activity of Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S for photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation were improved greatly.

Key Words: Photocatalyst; SiO₂/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S; Hydrogen production; Solid solution

光催化分解水制氢, 将太阳能和廉价的水转化为高效清洁的氢能, 是解决未来能源和环境问题最有前途的方法之一^[1-3]. 因为可见光占太阳能光谱的 43%, 为了提高太阳能的转化效率, 需要研制高效稳定的可见光催化剂.

CdS 能隙($E_g=2.4$ eV)较窄, 初始活性高, 但稳定性较差, 反应过程中会发生光腐蚀^[4]. ZnS 虽然带隙

($E_g=3.7$ eV)较宽, 但其导带电势较负, 因而具有较强的还原能力^[5-7]. 通过两种或多种硫化物复合生成固溶体可有效地提高催化剂的活性^[7]. 早在 80 年代, Bard 等^[8,9]将 CdS 和 ZnS 这两种具有不同带隙的半导体复合, 提高了系统的电荷分离效率和可见光催化活性. Vipin^[10]和 Guo^[11,12]等对 Cd_{1-x}Zn_xS 固溶体带隙随组分改变及产氢性能作了研究. 研究表明, 随着

Received: May 4, 2008; Revised: July 1, 2008; Published on Web: September 26, 2008.

*Corresponding author. Email: liyx@ncu.edu.cn; Tel: +86791-3969983.

国家自然科学基金(20763006), 国家重点基础研究发展规划项目(2003CB214503), 高等学校博士学科点专项科研基金(20060403006)及长江学者和创新团队发展计划资助

固溶体中 Zn^{2+} 的增加,其导带和价带带边分别变得更负和更正,即带隙变宽,且组成为 $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 的固溶体光催化活性最好.此外,他们还研究了 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 掺杂调变 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 固溶体的带隙及产氢性能^[12,13].

近年来,II-VI 半导体表面包覆 SiO_2 引起了人们的广泛兴趣.材料表面通过包覆 SiO_2 ,一方面可以避免纳米微粒发生团聚,使其有良好的分散性和耐腐蚀性;另一方面材料的电、光和催化等性能都有很大的改变,因而具有广阔的应用前景^[14].但有关 $Cd_xZn_{1-x}S$ 光催化剂用 SiO_2 进行改性的研究尚未见报道.

本文研究了 SiO_2 复合 $Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 光催化剂的制备与制氢反应性能及复合前后催化剂的活性和稳定性.

1 实验部分

1.1 药品与试剂

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 、正硅酸乙酯(TEOS)、氯铂酸、异丙醇、氨水、亚硫酸钠、乙酸、盐酸和乙醇均为分析纯,水为去离子水,所有试剂未经任何处理直接使用.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 的制备

将 53 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 溶液与 47 mL 同浓度 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液混合得 A 溶液.强烈搅拌下,将 200 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液滴加到 A 溶液中搅拌 12 h.得到的产物用去离子水洗涤至无 S^{2-} 后, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 8 h,再在 723 K, N_2 气氛下处理 1 h 得到目标产物.

1.2.2 $Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 的制备

将 1.5 g $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 加入一个约 190 mL 带平面光窗口的 Pyrex 烧瓶中,再加入 39 mL $1.93 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯铂酸溶液和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸溶液 100 mL,光化学沉积方法负载 1%(w, 质量分数)Pt.光照前超声波振荡 1 min,通高纯氮气 30 min 驱除反应体系中的氧气,以 400 W 的高压汞灯为光源,通过磁力搅拌使催化剂保持悬浮状态.光照 60 min 后样品经过滤,去离子水洗涤三遍, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,得催化剂样品,标记为 $Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$.

1.2.3 $SiO_2-Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 的制备

将 0.30 g 载 Pt 催化剂分散于 100 mL 水中,加入一定体积 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正硅酸乙酯的异丙醇溶液(TEOSP),其体积分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.5、

5.0 和 10.0 mL,加入一定量的 $NH_3 \cdot H_2O$ 或 HCl 调节溶液的 pH 值(如未指明,均由氨水催化水解制备), $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴搅拌 4 h.产物经过滤,无水乙醇和去离子水各洗涤三次, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,得到不同 SiO_2 负载量的光催化剂,标记为 $SiO_2(V)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$, V 为加入的 TEOSP 体积(mL).

1.3 催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 谱图采用多功能 X 射线衍射仪(英国 Bede D1 系统, Cu 靶, $\lambda=0.1541 \text{ nm}$)测得;荧光光谱测试采用 F-4500 型荧光光谱仪(日本日立),激发波长 $\lambda_{ex}=340 \text{ nm}$;紫外-可见吸收光谱采用 U-3310 型紫外-可见漫反射仪(日本日立)测试;样品形貌采用 H-3000(日本日立)型扫描电镜观察;比表面积采用 ST-08 比表面积仪(北京北分仪器公司)测定.

1.4 催化剂可见光光催化反应

光催化反应光源为 400 W 高压汞灯,通过水冷却夹套除去其红外光部分,用 420 nm 滤光片滤去紫外光.反应在一个约 190 mL 带平面光窗口的 Pyrex 烧瓶中进行,催化剂用量为 0.050 g,以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 和 $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 混合溶液作为牺牲剂(电子给体).反应前用超声波振荡 1 min 分散催化剂,通高纯氮气 30 min 驱赶反应体系中的氧气,反应在室温下进行,通过磁力搅拌使催化剂保持悬浮状态.光照时间为 2 h.瓶口用硅橡胶密封,反应气相产物通过硅橡胶间隙取样,用气相色谱仪(上海天美 GC-7890T)分析,检测器为 TCD,载气为氮气,分离柱为 NaX 分子筛柱,外标法定量.

2 结果与讨论

2.1 $SiO_2/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 中 SiO_2 的量对产氢活性的影响

图 1 为 $Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 加入不同量的 TEOSP 处理后放氢速率变化曲线.样品活性次序为 $F>G>E>D>C>H>B>I>A$, SiO_2 (实际水解产物为 SiO_2 水合物,用 SiO_2 表示)的复合显著地提高催化剂的活性.在较低 SiO_2 复合量,放氢的活性随复合量增加而增加;但当复合量达到一定程度时, SiO_2 的复合效应反而会降低.其中样品 F 放氢活性最好,是未复合样品 A 的 2.5 倍.

$Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 不载 Pt 时放氢量为 $9.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,而负载 1.0%(w)Pt 后放氢量为 $28.7 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,这表明 Pt 显著提高了催化剂制氢活性.负载贵金属铂,

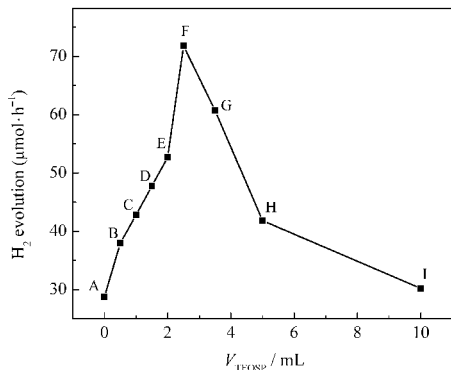


图1 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 加入不同量 TEOSP 处理后放氢曲线
Fig.1 H₂ evolution over the photocatalysts treated by adding various volumes of 0.050 mol·L⁻¹ tetraethylorthosilicate in isopropanol (TEOSP)

V_{TEOSP}/mL: A) 0.0, B) 0.5, C) 1.0, D) 1.5, E) 2.0, F) 2.5, G) 3.5, H) 5.0, I) 10.0

一方面降低放氢过电位, 另一方面作为一种电子俘获阱, 有效阻止半导体上光生电子空穴再结合, 提高光催化效率^[15].

2.2 SiO₂/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 的 XRD 分析

图2是 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 和 SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 催化剂的 XRD 图. 将 XRD 衍射峰与 JCPDS 卡标准谱图相对照, 可知催化剂并不是以 CdS 和 ZnS 简单复合形式存在, 而是以固溶体形态存在. 催化剂均为六方晶型, 衍射峰宽度相对较窄, 说明在 N₂ 气氛下, 723 K 高温处理可以得到结晶度较好的六方纤锌矿结构^[16]. 从图中并没有观测到 SiO₂ 和 Pt 物种的晶体衍射峰, 这是由于它们的含量很低, 且 SiO₂ 是以非晶的形式存在. 比较衍射图(a)和(b), 发现改性前后的 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 催化剂没有发生相变. 根据 Scherrer 公式^[17]($D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$)(其中 D 为粒径大

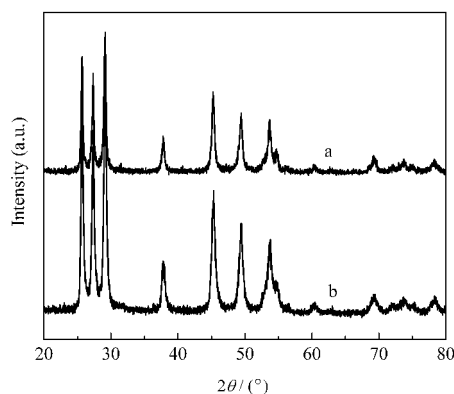


图2 不同催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of different catalysts

a) SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S (value in the parentheses is volume of TEOSP (mL)), b) Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S

小, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰的半峰宽, θ 为衍射角度), 可得到催化剂 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 和 SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 的平均粒径分别为 20.9 和 24.5 nm. SiO₂ 复合前后催化剂的粒径没有发生明显变化. 因此, Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 催化剂性能的改善并不是由于 SiO₂ 改性后其晶相变化或粒径变化所致.

2.3 SiO₂ 复合对 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 光学性质的影响

图3为不同催化剂的 UV-Vis 吸收光谱. 固溶体 Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 的吸收带边位置约为 490 nm(由图3a作切线得到), 可以粗略估计固溶体 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 带隙约为 2.53 eV. 理论上 SiO₂ 的复合不会改变固溶体 Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 的带边吸收位置和带隙, 但图3观察到的复合固溶体(b-d)表观吸收带边位置和带隙有变化, 这可能是由于复合产生的表面缺陷吸收(图4可以说明, 表面缺陷在 500 nm 左右就有吸收)和 SiO₂ 的散射造成的. 随着 SiO₂ 复合量的增加, Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 催化剂对可见光的吸收增强, 这可能是 SiO₂ 复合产生的表面缺陷浓度增加的结果. 但当复合过量的 SiO₂ 时, Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 对可见光的吸收有所减弱, 这可能是由于复合过量的 SiO₂ 会阻碍 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 对光的有效吸收.

图4为 SiO₂ 改性前后 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 催化剂荧光光谱图. 595 nm 处的发射峰为催化剂的表面态及缺陷的复合发光^[18-20]. SiO₂ 改性 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 纳米粒子呈现出与纯 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 相似线形的 PL 光谱, 没有引起新的发光现象, 只是影响了 PL 光谱的响应强度. 当 TEOSP 用量小于 2.5 mL 时, 得到的催化剂荧光强度随 TEOSP 用量的增加而增加, 这可能是因为随硅含量的增加, 与 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 表面作

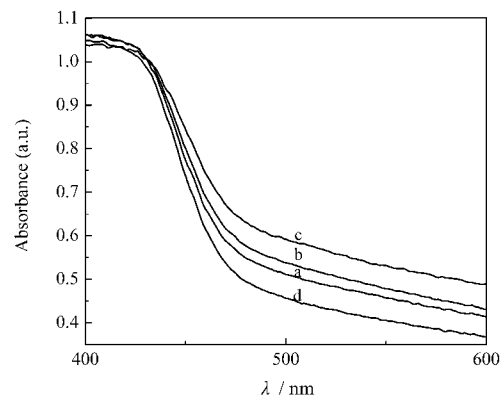


图3 不同催化剂的紫外-可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of different catalysts

a) Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, b) SiO₂(1.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, c) SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, d) SiO₂(3.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S

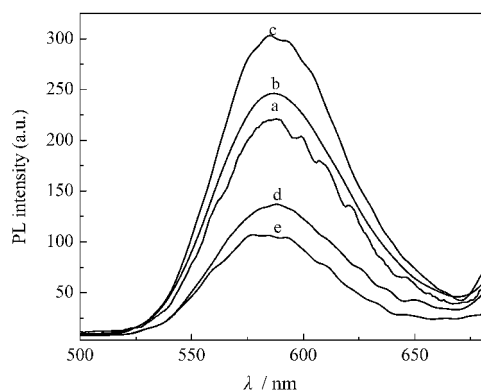


图4 不同催化剂的荧光光谱图

Fig.4 PL spectra of different photocatalysts

a) Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, b) SiO₂(1.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, c) SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, d) SiO₂(3.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, e) SiO₂(5.0)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S

用增强,使表面S空位缺陷浓度增加,因而发光强度增大.当TEOSP的浓度达到饱和覆盖时(2.5 mL),缺陷浓度应不再变化.但当TEOSP的量大于2.5 mL时,随TEOSP用量的增加,催化剂的荧光反而减弱,这主要是由于表面过厚的非晶SiO₂层会阻碍光的有效吸收和发射,从而降低荧光激发和发射的效率.

催化剂表面或浅表面产生的缺陷有利于光生电子和空穴的分离^[21,22].SiO₂物种的存在导致了催化剂表面的原子分布改变,595 nm处Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S的表面缺陷有利于光生电子和空穴的分离,这是Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S光催化活性增大的主要原因.因此,当SiO₂在Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S表面未达到饱和覆盖时,随硅含量的增加,Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S活性增强;但SiO₂在Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S表面覆盖过厚时,SiO₂层会阻碍Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S表面的电子传输和对光的有效吸收,因

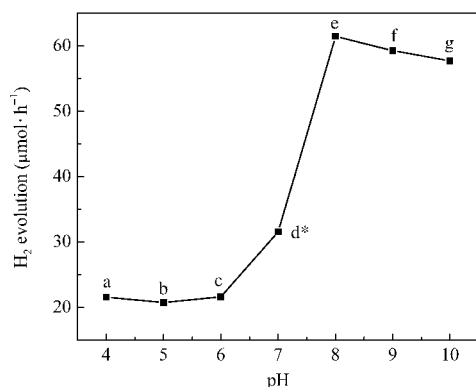


图5 不同pH值水解正硅酸乙酯(TEOS)的催化剂放氢曲线
Fig.5 H₂ evolution over the photocatalysts prepared by hydrolysis TEOS at various pH values

d^{*}: Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S; TEOS: tetraethylorthosilicate; V_{TEOS}=2.5 mL;
pH: a) 4.0, b) 5.0, c) 6.0, d^{*}) 7.0, e) 8.0, f) 9.0, g) 10.0

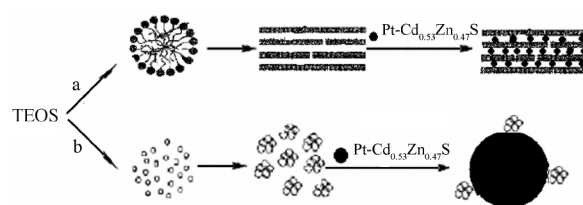


图6 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S在酸性(a)和碱性(b)条件下水解正硅酸乙酯复合SiO₂反应的示意图

Fig.6 Illustrated reaction of SiO₂ composite Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S via hydrolysis of tetraethylorthosilicate under acid (a) and base (b) conditions

此,随硅含量的增加,Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S活性反而下降.同时高含量的SiO₂也会覆盖表面沉积的Pt,降低制氢活性.

2.4 不同pH值水解正硅酸乙酯对SiO₂/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S产氢活性的影响

不同pH值水解正硅酸乙酯对SiO₂/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S催化剂放氢有明显影响.如图5所示,相对于未复合SiO₂的Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S,pH值为碱性时复合SiO₂显著提高催化剂的放氢活性,但pH为酸性时复合SiO₂反而降低了催化剂放氢活性.这可能是在酸性条件下,正硅酸乙酯的水解和缩聚反应以亲电取代反应机理为主,容易形成线性或长链聚合水解产物^[23],使得催化剂粒子连接在一起,催化剂比表面减少从而使其活性降低;而在碱性条件下,水解和缩聚反应以亲核取代反应机理进行,缩聚反应速度较快,形成三维空间网状结构的球形颗粒^[23],覆盖在催化剂表面,使催化剂团聚降低而提高其活性,图6为其复合反应示意图.

不同pH值水解正硅酸乙酯得到的SiO₂/Pt-

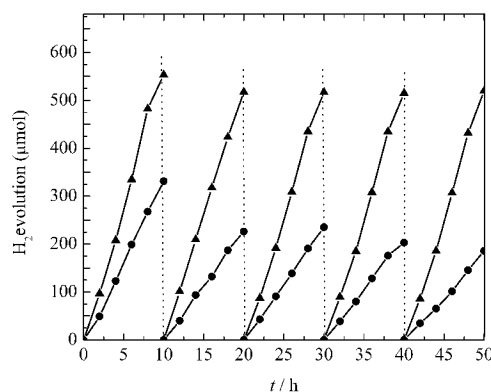


图7 可见光下(λ>420 nm)SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S(▲)和Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S(●)的放氢曲线

Fig.7 Time courses of hydrogen evolution over SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S(▲) and Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S(●) under visible light (λ>420 nm) irradiation

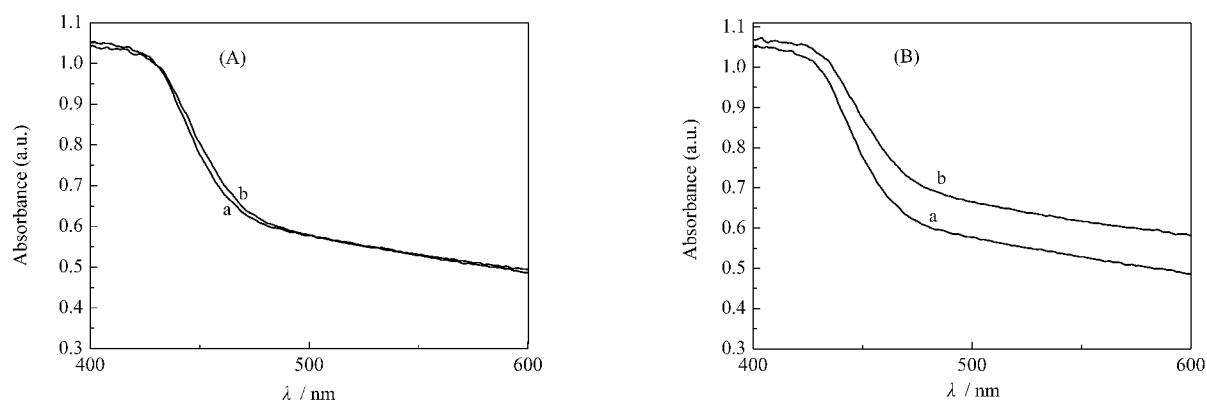


图 8 SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S(A)和 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S(B)的可见光催化 60 h 前(a)后(b)紫外-可见吸收光谱
Fig.8 UV-Vis absorption spectra of SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S (A) and Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S (B) before (a) and after (b) 60 h photocatalytic reaction

Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 催化剂比表面积不同, 样品 a、c、d*、e 和 g (见图 5)的比表面分别为 8.68、7.93、14.6、26.5 和 25.1 m²·g⁻¹. 可以看出碱性条件下 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 复合 SiO₂ 后比表面积增大, 酸性条件下反而减小, 这证实了我们前面的推测.

2.5 SiO₂ 复合对 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 稳定性的影响

图 7 为催化剂 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 和 SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 的可见光下制氢量随时间变化曲线. 从图可以看出, 以 Na₂S 和 Na₂SO₃ 为电子给体, SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 催化体系反应 50 h 后放氢依然很稳定, 且活性很高; 但是 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 催化活性较低, 且反应 50 h 后, 催化剂活性明显降低, 颜色也

由黄色变成浅黑色, 即发生了严重的光腐蚀.

图 8 为样品 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 和 SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 光催化反应 60 h 前后紫外-可见吸收光谱. 可以看出, 光照 60 h 后 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 吸收带边发生明显红移, 说明 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 在光催化过程中发生了粒子团聚^[24,25]; 而 SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 在光催化反应前后吸收带边并没有明显红移, 说明 SiO₂ 能有效地抑制 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 在光催化过程中的团聚, 提高催化剂的稳定性和光活性.

图 9 为样品 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 和 SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 光催化反应 60 h 前后的 SEM 照片. 可以看出, 光照 60 h 后 Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 较光照前发生明

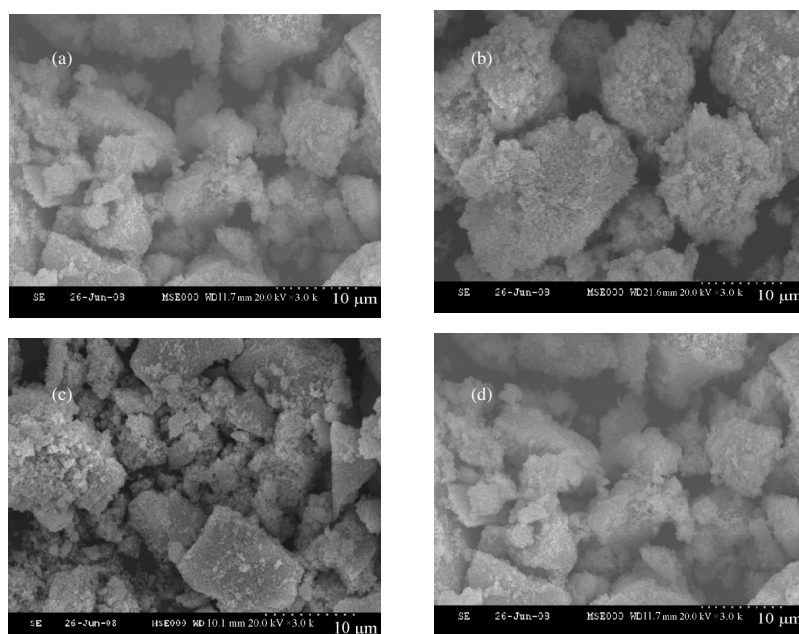


图 9 可见光催化 60 h 前后样品的 SEM 照片

Fig.9 SEM photographs of samples before and after 60 h photocatalytic reaction

a) Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, b) Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S (60 h), c) SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, d) SiO₂(2.5)/Pt-Cd_{0.53}Zn_{0.47}S (60 h)

显的团聚(a,b), 而 $\text{SiO}_2(2.5)\text{-Pt-Cd}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}\text{S}$ 在光催化反应前后 SEM 没有发生明显变化(c,d), 这与图 8 得到的结论是一致的。

3 结 论

SiO_2 复合 $\text{Pt-Cd}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}\text{S}$ 提高了催化剂制氢活性, 最高达 2.5 倍; 碱性条件下水解正硅酸乙酯制备的复合催化剂的活性较酸性条件的好. $\text{Pt-Cd}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}\text{S}$ 表面包覆适量的 SiO_2 后, 有效地抑制了 $\text{Pt-Cd}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}\text{S}$ 粒子光催化过程中发生光腐蚀和团聚, 促使光生电子和空穴分离, 从而提高了 $\text{Pt-Cd}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}\text{S}$ 可见光制氢活性与稳定性。

References

- 1 Linsebigler, A. L.; Lu, Q. L.; Yates, J. T. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 735
- 2 Fang, S. M.; Ou, Y.; Lin, J. D.; Liao, D. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(4): 601 [方舒玫, 欧 延, 林敬东, 廖代伟. 物理化学学报, **2007**, **23**(4): 601]
- 3 Liu, F. S.; Ji, R.; Wu, M.; Sun, Y. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(12): 1899 [刘福生, 吉 仁, 吴 敏, 孙岳明. 物理化学学报, **2007**, **23**(12): 1899]
- 4 Reber, J. F.; Ruselec, M. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 824
- 5 Reber, J.; Meier, F. K. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 5903
- 6 Deng, Z. Q.; Qi, J. J.; Zhang, Y.; Liao, Q. L.; Huang, Y. H.; Cao, J. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(2): 193 [邓战强, 齐俊杰, 张 跃, 廖庆亮, 黄运华, 曹佳伟. 物理化学学报, **2008**, **24**(2): 193]
- 7 Kudo, A.; Kato, H.; Tsuji, I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**: 3565
- 8 Kakuta, N.; Park, K. H.; Finlayson, M. F.; Ueno, A.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Webber, S. E.; White, J. M. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 732
- 9 Ueno, A.; Kakuta, N.; Park, K. H.; Finlayson, M. F.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Webber, S. E.; White, J. M. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 3828
- 10 Vipin, K.; Singh, V.; Sachin, K. S.; Sharma, T. P. *Opt. Mater.*, **1998**, **11**: 29
- 11 Xing, C. J.; Zhang, Y. J.; Yan, W.; Guo, L. J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, **31**: 2018
- 12 Xiang, H. Z.; Deng, W. J.; Mao, C. L.; Guo, L. J. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**: 1720
- 13 Liu, G. J.; Zhao, L.; Ma, L. J.; Guo, L. J. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**: 126
- 14 Kuang, H. M.; Deng, Z. X.; Li, C. H.; Sun, X. M.; Zhuang, J.; Li, Y. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(5): 477 [匡汉茂, 邓兆祥, 李春辉, 孙小明, 庄 京, 李亚栋. 物理化学学报, **2002**, **18**(5): 477]
- 15 Du, J.; Li, Y. X.; Peng, S. Q.; Lü, G. X.; Li, S. B. *J. Funct. Mater.*, **2005**, **36**(10): 1603 [杜 娟, 李越湘, 彭绍琴, 吕功焯, 李树本. 功能材料, **2005**, **36**(10): 1603]
- 16 Kai, Z.; Deng, W. J.; Chan, J. X.; Lie, J. G. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, **32**: 4685
- 17 Li, Y. X.; Wang, T. H.; Peng, S. Q.; Lü, G. X.; Li, S. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(12): 1434 [李越湘, 王添辉, 彭绍琴, 吕功焯, 李树本. 物理化学学报, **2004**, **20**(12): 1434]
- 18 Brus, L. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 2555
- 19 Jung, K. Y.; Park, S. B.; Ihm, S. K. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, **51**: 239
- 20 Zhuge, F. Y.; Jin, Z. L.; Lü, G. X. *J. Mol. Catal.*, **2007**, **21**(3): 233 [诸葛福瑜, 靳治良, 吕功焯. 分子催化, **2007**, **21**(3): 233]
- 21 Youn, H. C.; Baral, S.; Fendler, J. H. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 6320
- 22 Peng, S. Q.; Li, Y. X.; Jiang, F. Y.; Gong, X. L.; Shu, B. L. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **398**: 235
- 23 Li, Z. H.; Gong, Y. J.; Pu, M.; Wu, D.; Sun, Y. H.; Zhao, H.; Dong, B. Z. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2003**, **19**(3): 252 [李志宏, 巩雁军, 蒲 敏, 吴 东, 孙子罕, 赵 辉, 董宝中. 无机化学学报, **2003**, **19**(3): 252]
- 24 Bonamali, P.; Tsukasa, T.; Kentaro, I.; Tamaki, S.; Heishichiro, T.; Bunsho, O. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 18670
- 25 Shen, S. H.; Guo, L. J. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**: 437