

Study on the Fabrication of Bi₂S₃-WO₃ Semiconductor Nanocomposites and the Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance

Chao Gao, Hui Liang, Jing Huang, Bohua Dong, Lixin Cao

School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong
Email: gaochao08@126.com

Received: Mar. 29th, 2018; accepted: Apr. 21st, 2018; published: Apr. 28th, 2018

Abstract

Bi₂S₃ is an important semiconductor, which can be a good candidate in the field of photocatalysis. To improve the separation of photo excited electrons and holes, the Bi₂S₃ was coupled with WO₃. The Bi₂S₃-WO₃ composites were synthesized by hydro-thermal method. The composition and morphology were characterized and the photocatalytic hydrogen evolution properties were studied. The Bi₂S₃-WO₃ composites have a good crystallinity, in which the Bi₂S₃ nanorods and WO₃ nanorods cross and overlap with each other. The composites exhibit good photocatalytic hydrogen evolution performance and good photocatalytic stability. The hydrogen production rate is 17.95 μmol·h⁻¹g⁻¹ which is about 1.5 times of that of pure Bi₂S₃ when the molar content of WO₃ is 40%. And the efficiency of photocatalytic hydrogen evolution reduces about 11.1% after 4 cycles.

Keywords

Hydro-Thermal Synthesis, Bi₂S₃-WO₃, Photocatalytic Hydrogen Evolution

Bi₂S₃-WO₃纳米半导体复合材料的制备及光催化析氢性能研究

高超, 梁惠, 黄靖, 董博华, 曹立新

中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东 青岛
Email: gaochao08@126.com

收稿日期: 2018年3月29日; 录用日期: 2018年4月21日; 发布日期: 2018年4月28日

摘要

Bi_2S_3 纳米材料是一种重要的半导体, 拥有良好的光氧化和还原能力, 在光催化方面有着非常大的潜力和应用前景。针对其光生电子和空穴再复合几率高的缺陷, 本文通过 WO_3 与 Bi_2S_3 复合对 Bi_2S_3 进行改性, 采用水热合成的方法制备了 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ 纳米半导体复合材料, 并对样品的组成、形貌和光催化析氢性能进行研究。复合材料中 Bi_2S_3 纳米棒和 WO_3 纳米棒彼此交叉、重叠交织在一起, 且具有良好的结晶性。 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ 复合材料具有很好的光催化析氢性能, 当 WO_3 的摩尔含量为 40% 时其析氢性能可达到 $17.95 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$, 约为纯 Bi_2S_3 的 1.5 倍, 光催化析氢稳定性良好, 循环使用 4 次后光催化析氢效率降低了约 11.1%。

关键词

水热合成, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$, 光催化析氢

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会的飞速发展, 能源问题已成为人们面临的首要问题, 随着不可再生能源的持续消耗, 清洁、可再生的新型能源渐渐成为了人们关注的焦点[1]。氢能由于利用率高、储运方便和来源广泛等特点为解决能源危机提供了希望。而太阳能取之不尽, 用之不竭, 利用半导体进行光催化分解水制氢成为可行的制氢方法, 为人们利用氢能提供了一种有效的途径[2]。

Bi_2S_3 纳米材料是一种重要的半导体, 拥有良好的光氧化和还原能力, 以及优异的光催化性能[3]。由于良好的形貌和晶体结构, 合适的禁带宽度以及卓越的化学稳定性使其在催化方面应用广泛, 是一种非常有潜质的催化材料, 尤其是在光催化析氢领域得到很多研究[4]。然而 Bi_2S_3 本身的一些缺陷限制了其发展, 单一半导体在光催化过程中存在非常严重的电子和空穴再复合的问题, 往往会使得量子产量比较低, 很难得到稳定良好的光催化析氢性能[5][6]。通过对半导体进行改性是提高其光催化性能的有效方法[7]。 WO_3 的禁带宽度约为 2.7 eV [8], 因为其优异的性能, 近几年来受到广泛关注, 通过 WO_3 与 Bi_2S_3 复合对 Bi_2S_3 进行改性, 可以促进光生电子和空穴的分离, 从而提高材料的光催化性能。

本文针对目前 Bi_2S_3 半导体的研究现状, 聚焦于 Bi_2S_3 半导体的复合改性研究, 采用水热法制备 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ 复合材料, 并对其光催化析氢性能进行研究。

2. 实验

2.1. 主要试剂

五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , 分析纯)、二水合钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、氯化钠(NaCl , 分析纯)、盐酸(HCl , 37%, 分析纯)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯)、去离子水(H_2O , 自制)等。

2.2. 实验

2.2.1. Bi_2S_3 纳米材料的制备

水热法制备 Bi_2S_3 半导体纳米材料的一般流程[9]: 称取 0.3600 g 五水合硝酸铋, 加入到 60 ml 去离子

水中, 搅拌至完全溶解, 然后称取 0.1800 g 硫代乙酰胺加入到溶液中, 放入到超声清洗仪器中超声处理 5 min, 得到红棕色溶液, 继续搅拌 10 min 后, 转移并密封到 100 ml 反应釜中, 使用烘箱在 200℃ 的条件下水热反应 24 h。反应结束自然冷却至室温, 将反应产物转移至 50 ml 离心管中, 加入适量的去离子水和乙醇, 使用高速离心机 8000 rpm/min 离心 10 min, 并在离心、洗涤 3 次后将沉淀产物在 70℃ 的烘箱中恒温干燥 6 h。

2.2.2. WO₃ 纳米材料的制备

水热法制备 WO₃ 半导体纳米材料的一般流程[10]: 称取 0.5500 g 的二水合钨酸钠, 加入到 50 ml 的去离子水中, 搅拌至完全溶解, 称取 0.1933 g 氯化钠溶解到溶液中, 持续搅拌 10 min 直至溶液变为澄清无色液体, 随后将 1 M 的稀盐酸缓缓滴加到溶液中, 直至溶液的 pH 变为 2.0。将溶液转移并密封到 100 ml 反应釜中, 使用烘箱在 180℃ 的条件下水热反应 24 h。反应结束后自然冷却至室温, 将反应产物转移至 50 ml 的离心管中, 加入适量的去离子水和乙醇, 使用高速离心机 8000 rpm/min 离心 10 min, 并在离心、洗涤 3 次后将得到的沉淀产物在 60℃ 的烘箱中恒温干燥 6 h。

2.2.3. Bi₂S₃-WO₃ 纳米材料的制备

本实验以 Bi₂S₃ 为基底进行 WO₃ 的半导体复合。以 WO₃ 摩尔含量为 90% 的样品为例(表 1), 称取 0.8661 g 的二水合钨酸钠, 加入到 50 ml 的去离子水中, 搅拌至完全溶解, 然后将 0.3044 g 的氯化钠加入到溶液中, 持续搅拌至溶液变为澄清无色液体, 然后将事先制备的 0.1500 g Bi₂S₃ 加入到溶液中, 继续搅拌 10 min 使其混合均匀。随后实验操作与水热法制备 WO₃ 半导体相同。通过调节原料配比, 得到 WO₃ 摩尔含量占总摩尔含量 10% 到 90% 的 Bi₂S₃-WO₃ 复合物。

2.3. 实验表征

使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪进行 X-射线衍射表征, CuK α 辐射, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 4°/min。使用 JEM 1200 透射电子显微镜进行形貌表征, 加速电压为 100 kV。

2.4. 光催化析氢性能测试

利用 CEL-SPH2N-S9 双反全自动光催化制氢系统进行光催化析氢性能的测试。光化学反应仪主要由光催化反应器、气相色谱分析仪和全自动控制器组成, 其中反应器部分采用 300 W 的氙灯作为可见光光源, 并配有直径 12 cm 的石英玻璃盖, 控制部分采用软件进行全自动控制。

Table 1. The raw material dosage during Bi₂S₃-WO₃ composites synthesis

表 1. Bi₂S₃-WO₃ 复合材料合成的原料配比

Sample	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O(g)	NaCl(g)	Water(ml)
90%	0.8661	0.3044	50
80%	0.3849	0.1353	50
70%	0.2245	0.0789	50
60%	0.1443	0.0507	50
50%	0.1283	0.0451	50
40%	0.0855	0.0301	50
30%	0.0413	0.0145	50
20%	0.0241	0.0085	50
10%	0.0110	0.0039	50

在进行光催化析氢测试时选用无水亚硫酸钠和九水硫化钠作为牺牲试剂，首先在反应器中加入 100 ml 的去离子水，并将 3.5 g 的无水亚硫酸钠和 8.4 g 的九水硫化钠加入到反应器中，通过磁力搅拌器对溶液进行搅拌，使牺牲试剂充分溶解，然后加入 25 mg 光催化剂，在整个反应过程中对液体进行持续搅拌，使样品在溶液中保持悬浮状态，反应器的器口与光源间距为 5 cm。

2.5. 光催化析氢稳定性测试

将光催化析氢反应 6 h 后的样品进行离心、洗涤，并在 60℃ 的烘箱中恒温干燥 6 h。称量干燥后的样品，加入同种样品直至反应样品质量为 25 mg，并将称取好的样品进行光催化析氢性能的测试，重复上述操作步骤 3 次，在实验测试过程中其他试剂用量和测试条件保持一致。

3. 实验结果分析

图 1 为采用水热法合成的 Bi_2S_3 、 WO_3 和不同比例的 Bi_2S_3 - WO_3 复合样品的 XRD 谱图。从图中可以看出 Bi_2S_3 样品与标准图谱相对应，图中显示在 2θ 为 15.8° 、 17.6° 、 22.4° 、 23.7° 、 25.1° 、 27.4° 、 28.6° 、 31.8° 、 46.6° 和 52.7° 的衍射峰与辉铋矿斜方晶系的 Bi_2S_3 (JCPDS:17-0320) 相对应，产物的主要衍射峰比较尖锐，并且谱图中没有明显的杂峰，表明制备得到了纯的 Bi_2S_3 样品。图 1 中 WO_3 的衍射峰与 JCPDS:33-1387 相一致，衍射峰清晰且没有杂峰，表明生成了纯的 WO_3 样品，样品属于六方晶系。从图 1 复合样品的衍射峰可以看出，复合产物表现出相似的 XRD 谱图，并且复合物的衍射峰均可以在 Bi_2S_3 (JCPDS:17-0320) 和 WO_3 (JCPDS:33-1387) 中找到。谱图中，复合产物的衍射峰比较清晰，没有多余的杂峰，产物结晶性良好，表明合成的样品均由 Bi_2S_3 和 WO_3 这两种半导体所组成。

图 2 为水热合成的 Bi_2S_3 、 WO_3 以及不同比例的 Bi_2S_3 - WO_3 复合样品的 TEM 照片。图 2(a) 为 Bi_2S_3 样品的照片，可以看出样品为棒状结构，纳米棒的直径约为 20~50 nm，长度约为 400~700 nm，产物的形貌均一，结构比较规则，并且直径波动范围较小，产物整体分布较为均匀。图 2(b) 为 WO_3 样品的照片，可以看出 WO_3 为棒状结构，形貌清晰且表面光滑，长度均在几微米左右，直径约 90~100 nm，样品具有良好的分散性。图 2 中复合的 Bi_2S_3 - WO_3 的 TEM 照片显示，复合产物由两种棒状结构的材料组成，结合 XRD 分析这些棒状的结构为 Bi_2S_3 和 WO_3 。在图中，比较长且直径较小的为 Bi_2S_3 半导体，较短且直径较大的为 WO_3 半导体，这些棒状结构分散杂乱， Bi_2S_3 和 WO_3 彼此交叉重叠，一般在 Bi_2S_3 棒的周围交织生长着大量的 WO_3 棒，这种相互支撑的结构增加了半导体的接触面积，为提高光催化析氢性能提供了可能。

XRD 和 TEM 表征证明本实验成功制得了 Bi_2S_3 - WO_3 纳米半导体复合材料。

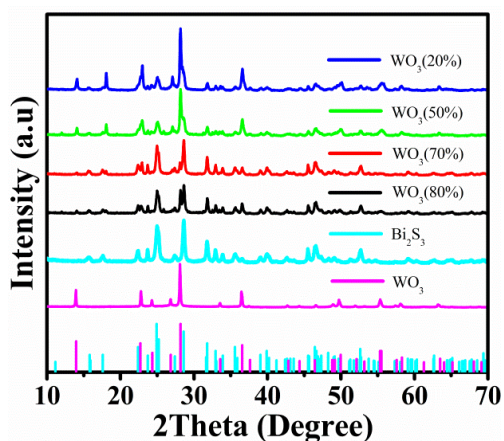


Figure 1. XRD patterns of Bi_2S_3 - WO_3 nanocomposites
图 1. Bi_2S_3 - WO_3 纳米复合材料的 XRD 图谱

图 3(a)为 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ 纳米半导体复合材料的光催化析氢曲线图, 从图中可以看出, 样品的光催化析氢性能比较稳定, 且在光催化析氢 10 h 后仍然能够分解水产生氢气。复合样品 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3(40\%)$ 和 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3(50\%)$ 的光催化析氢曲线位于其他样品曲线的上方, 其光催化析氢性能要高于其他比例的样品和 Bi_2S_3 半导体。图 3(b)为根据图 3(a)计算的样品光催化析氢速率图, 从图中可以看出, Bi_2S_3 表现出较低的光催化析氢性能, 随着复合物中 WO_3 含量的不断增加, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ 的光催化析氢性能先提高后降低, 在 WO_3 的摩尔含量为 40% 的时候达到最大值, 为 $17.95 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 这一光催化析氢速率约为纯 Bi_2S_3 的 1.5 倍。导致这一结果的原因可能为当 WO_3 含量较低时, 随着含量的增加, WO_3 与 Bi_2S_3 的接触面积变大, 电子传输的效率提高, 提高了光生载流子的分离效率, 从而光催化析氢性能有所提高; 但随着 WO_3 的含量继续变大时, 由于 WO_3 材料的不透明性, 阻碍了 Bi_2S_3 对光的吸收, 反而减弱了复合样品的光催化性能。

图 4 为 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (40%) 半导体复合材料的光催化析氢循环测试曲线, 可以看出, 半导体的光催化析氢性能较为稳定, 随着循环次数的增加, 样品的光催化效率逐渐降低, 在进行 4 次循环后其光催化分解水的产氢量由 $36.04 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 降到了 $32.05 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 光催化效率只降低了约 11.1%, 复合材料表现出较好的光催化析氢稳定性。

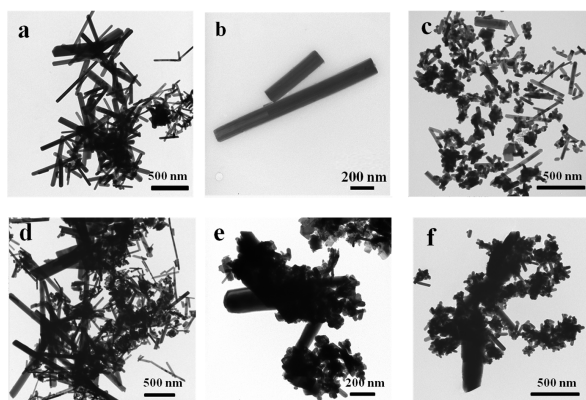


Figure 2. TEM images of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ nanocomposites. (a) Bi_2S_3 ; (b) WO_3 ; (c) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (20%); (d) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (40%); (e) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (70%); (f) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (80%)

图 2. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ 纳米复合材料的 TEM 照片。(a) Bi_2S_3 ; (b) WO_3 ; (c) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (20%); (d) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (40%); (e) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (70%); (f) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ (80%)

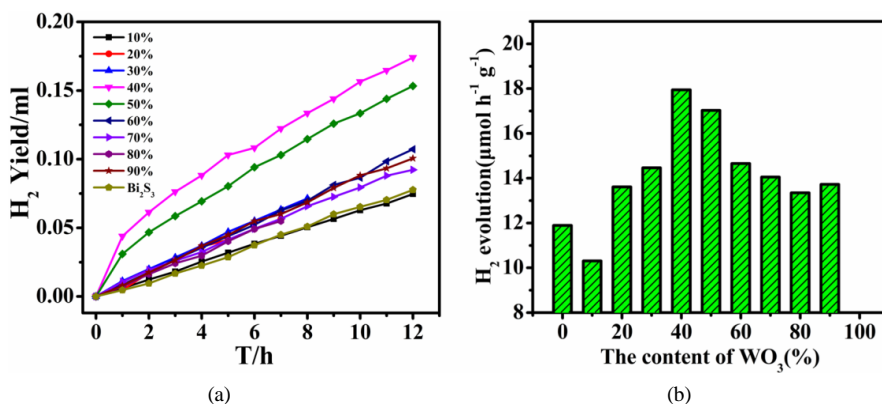


Figure 3. (a) Photocatalytic H_2 evolution over the $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ nanocomposites; (b) Dependence of the rate of H_2 evolution upon the content of WO_3 in the composite

图 3. (a) $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ 纳米复合材料的光催化析氢性能图; (b) 复合材料中 WO_3 的含量与光催化析氢速率的关系图

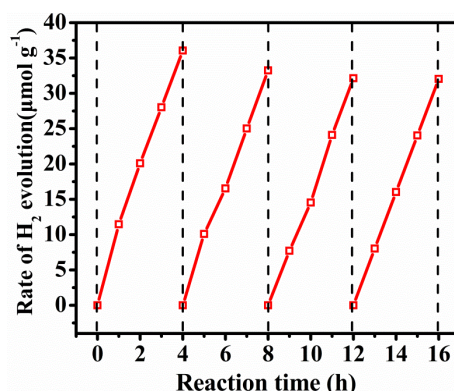


Figure 4. Cycling runs for the photocatalytic hydrogen evolution over the Bi₂S₃-WO₃ (40%) nanocomposite

图 4. Bi₂S₃-WO₃(40%) 纳米复合材料的光催化析氢循环测试曲线

4. 结论

通过 WO₃ 与 Bi₂S₃ 复合对 Bi₂S₃ 进行改性, 采用水热法制备了 Bi₂S₃-WO₃ 纳米半导体复合材料, 并对样品的组成、形貌和光催化析氢性能进行了研究。结果表明: 制备的 Bi₂S₃ 和 WO₃ 半导体具有良好的结晶性, 呈棒状, 形貌比较规则, 复合产物由这两种半导体组成, Bi₂S₃ 纳米棒和 WO₃ 纳米棒彼此交叉重叠。复合材料具有较强的光催化析氢性能, 当 WO₃ 的摩尔含量为 40% 时析氢效率可达到 17.951 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 约为纯 Bi₂S₃ 的 1.5 倍, 样品表现出较好的光催化析氢稳定性, 4 次循环后光催化效率只降低了约 11.1%。

参考文献

- [1] 张晶, 罗鑫, Zhang, J., 等. 我国清洁能源的利用与现状分析[J]. 绿色科技, 2013(10): 172-174.
- [2] Qian, B. (2013) BP 2013 Statistical Review of World Energy.
- [3] 梁志坚, 顾玉宗, 唐福龙, 等. Bi₂S₃ 纳米复合材料的非线性光学性质[J]. 光学学报, 2000, 20(3): 414-418.
- [4] 贾志民. 硫化铋/铋氧基半导体复合物的制备及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- [5] 杜虹, 刘亚男, 申丛丛, 等. 纳米异质结光催化剂制氢研究进展(英文) [J]. 催化学报, 2017, 38(8): 1295-306.
- [6] 林鸿生. 从经典物理角度看半导体中的电子和空穴[J]. 物理, 1982, 11(2): 119-123.
- [7] 王军伟. 低维铋系纳米材料的合成、结构与性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2003.
- [8] Lambert-Mauriat, C., Oison, V., Saadi, L., et al. (2012) *Ab Initio* Study of Oxygen Point Defects on Tungsten Trioxide Surface. *Surface Science*, **606**, 40-45.
- [9] Long, L.L., Zhang, A.Y., Huang, Y.X., et al. (2015) A Robust Cocatalyst Pd S Uniformly Anchored onto Bi S Nanorods for Enhanced Visible Light Photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 4301-4306. <https://doi.org/10.1039/C4TA05818F>
- [10] Xu, D., Jiang, T., Wang, D., et al. (2014) pH-Dependent Assembly of Tungsten Oxide Three-Dimensional Architectures and Their Application in Photocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 9321. <https://doi.org/10.1021/am501651m>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org