

引用:何静怡,张文森,刘曾光,等. 合理设计硫镉锌/碳量子点复合光催化材料用于高效光分解水产氢[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(3): 421-429.

Citation: HE Jingyi, ZHANG Wensen, LIU Zengguang, et al. Rational design of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ /carbon quantum dots composite photocatalytic material for efficient hydrogen evolution[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(3): 421-429.

文章编号 1672-6634(2025)03-0421-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024100015

合理设计硫镉锌/碳量子点复合光催化材料 用于高效光分解水产氢

何静怡, 张文森, 刘曾光, 王泽蒙, 卢康强, 杨凯

(江西理工大学 化学化工学院, 江西 赣州 341000)

摘要 硫镉锌($\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$)具有良好的光学吸收性质和容易制备的优点,然而单独的硫镉锌光生载流子容易复合,导致光催化性能不佳。碳量子点(CQD)作为碳家族成员的明星,被认为是一种有前景的助催化剂。将硫镉锌与碳量子点进行复合构造复合光催化剂将有望合成高性能光解水产氢光催化剂。通过一步水热法将不同质量分数的 CQD 与 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 材料进行复合,可以得到 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合光催化材料。测试光催化产氢活性表明, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的光催化产氢活性达到最高 $995\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,相比于 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 提升了 37.4%。在循环稳定性测试中, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 显示出较好的光催化稳定性。电化学表征表明:CQD 的引入有效促进了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 光生载流子的分离与迁移,这得益于 CQD 作为电子储存库可以高效捕获 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 产生的电子,阻碍电子-空穴对的复合。CQD 作为助催化剂提高了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的光催化性能和稳定性。本研究可为构建高性能复合光催化剂提供有益的参考与借鉴。

关键词 硫镉锌;碳量子点;光催化产氢;可见光

中图分类号 O643.36; O644.1; TQ116.2 **文献标志码** A **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**



Rational design of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ /carbon quantum dots composite photocatalytic material for efficient hydrogen evolution

HE Jingyi, ZHANG Wensen, LIU Zengguang, WANG Zemeng,
LU kangqiang, YANG Kai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ solid solutions possess the advantages of good optical absorption and easy preparation. However, the photogenerated carriers of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ are easy to recombine, resulting in the poor photocatalytic performance. Carbon quantum dots (CQD), the star of the carbon family, is considered as

收稿日期: 2024-10-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(22462010, 22366018)资助

通信作者: 卢康强, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 纳米材料制备、新能源(太阳能与氢能)催化材料开发、环境保护催化材料研究、有机合成催化, E-mail: kqlu@jxust.edu.cn; 杨凯, 男, 汉族, 博士, 副教授, 江西省双千计划入选者, 江西省主要学术学科带头人, 研究方向: 纳米能源与环境催化材料研究、绿色化工, E-mail: yangkai@jxust.edu.cn.

a promising cocatalyst. It is expected to synthesize high-performance photocatalyst for photocatalytic water splitting by combining $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ with carbon quantum dots. In this work, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ composite photocatalyst with different proportions of CQD has been synthesized by one-step hydrothermal method. Photocatalytic hydrogen production activity test indicates the H_2 generation activity of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ is $995 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, which is 37.4% higher than that of pure $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$. In addition, the cyclic stability test indicates relatively well photocatalytic stability of the composite. Electrochemical tests indicate that the introduction of CQD can effectively promote the separation and migration of photogenerated carriers, which is due to the fact that CQD acts as an electron reservoir to efficiently capture the electrons generated by $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ and hinder the electron-hole pair recombination. As a cocatalyst, CQD improves the photocatalytic performance and stability of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$. This study could provide useful references for the construction of high-performance composite photocatalysts.

Keywords $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$; carbon quantum dots; photocatalytic H_2 production; visible light

0 引言

环境污染问题和能源消耗危机已经对现代工业的发展构成了严重威胁^[1-3],而以太阳作为能源来源的转化技术是实现环保节能发展的方向。其中可以利用太阳光能的光催化技术具有能耗低、可持续性强、无二次污染等优点,符合现代工业绿色发展的新需求。光催化技术的核心为光触媒^[4-6]。近年来, TiO_2 ^[7-9]、 ZnO ^[10-12]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[13-15]等经典传统的半导体光催化剂材料均存在对可见光的利用效率较低、电子-空穴对复合率较高和结构不稳定等问题,这严重阻碍了光催化技术的进步和实际应用。因此,人们急需开发一种吸光能力强、稳定性好、光生载流子迁移和分离快的半导体光催化剂。

硫化锌(ZnS)由于其高导带能位置从而表现出良好的光催化活性和稳定性,被广泛应用于光催化技术^[16]。然而,硫化锌因为拥有较宽的带隙(约 3.5 eV),只能够通过紫外光激发,阻碍了它的实际应用^[17]。硫化镉因其窄带隙和高电子迁移率被认为是一种很有前途的光催化剂,已被用于光催化产氢等应用^[18]。然而,硫化镉在光照下容易发生光腐蚀现象,导致其应用受到限制。为此,通过在硫化镉中引入 Zn^{2+} 形成硫镉锌固溶体($\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$),可以将硫化锌的光稳定性与硫化镉的光催化活性结合起来,组成一种具有优异光催化活性和稳定性的光催化剂^[19-21]。Deng 等测定了 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的光催化产氢性能,发现 $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ 具有最佳的光催化产氢速率^[22]。然而,单独的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的缺点是光生载流子的快速复合,从而导致光催化性能不佳^[3,23]。为此,引入适合的助催化剂可促进光生电子-空穴对的分离,为光解水产氢提供活性位点,是提高半导体光催化产氢性能的一种有效方式。

碳量子点(CQD)作为碳家族成员的明星,具有成本低、毒性低、化学惰性强、易于功能化和合成路线简单等优点,在光催化领域备受关注^[24-26]。CQD 具有独特的微观结构和光学性质,特别地,它可以作为电子导体促进光生电子的转移^[27-30]。将 CQD 与 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 复合,有望有效阻碍光生载流子复合,构建高效的光催化析氢反应体系。

本文通过一步水热法成功合成了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合光催化剂,用于可见光下光催化水解析氢反应。经优化的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合催化剂在可见光下光催化产氢活性达到 $995 \mu\text{Lmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。引入 CQD 助催化剂有效地增强了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 光生载流子的快速迁移和分离,抑制了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 电子-空穴对的复合。随后,我们采用不同的表征手段研究了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合材料的晶相组成和光电化学性质,并结合能带结构分析,探究了引入 CQD 后复合光催化剂的光催化产氢活性增强机制。

1 实验

1.1 试剂

实验所用的柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钠(NaOH)、四水合硝酸镉($\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_3\text{S}$)、二乙烯三胺($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$, DETA)、三乙醇胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$)和无水乙醇

(C₂H₅OH)纯度均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 样品制备

1.2.1 CQD的合成。称取40 g 柠檬酸放置于坩埚内,以5 °C/min升温至180 °C热解40 h。然后将坩埚内生成的羧酸封端的CQD的棕色高粘度液体与100 mL水和50 mL的氢氧化钠溶液(5 mol/L)混合搅拌,溶解后缓慢滴入更多的氢氧化钠溶液,将溶液中和至pH=7,得到CQD的橙棕色溶液。最后将所得到的棕色溶液冷冻干燥,得到褐色CQD样品。

1.2.2 硫镉锌(Cd_{0.8}Zn_{0.2}S)的合成。称取51.0 mg Cd(NO₃)₂·4H₂O、12.3 mg Zn(NO₃)₂·6H₂O和15.7 mg 硫脲,加入到5 mL水和3.6 mL DETA的混合溶液中,搅拌60 min后超声5 min。将得到的悬浊液转移至水热反应釜内,在160 °C下水热8 h。待反应釜冷却至室温后,样品经抽滤分离后再用水与乙醇分别洗三次。最后在60 °C下烘干得到Cd_{0.8}Zn_{0.2}S样品。

1.2.3 Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/CQD的合成。首先,称取204 mg Cd(NO₃)₂·4H₂O、49.2 mg Zn(NO₃)₂·6H₂O与相应复合比例的CQD,加入20 mL水中,先超声5 min再搅拌30 min。然后,向溶液中加入62.8 mg 硫脲和14.4 mL DETA,先超声5 min再搅拌30 min。将得到的悬浊液转移至水热反应釜内,在160 °C下水热8 h。待反应釜冷却至室温后,样品经抽滤分离后再用水与乙醇分别洗三次。最后在60 °C下烘干得到Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/CQD样品,命名为Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/X% CQD,其中X%为CQD的质量分数。

1.3 样品表征

利用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8, 德国布鲁克公司)测定样品的晶型;使用扫描电子显微镜(SEM, sigma 500, 美国ZEISS公司)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 日本JEOL公司)对样品的微观形貌进行观察;利用X射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司)对样品进行元素组成及化学价态分析;利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-3600)测试样品的光吸收性能;利用电化学工作站(CHI-660E, 上海辰华)测试样品的电化学性能;利用气相色谱仪(GC7900, 上海天美科学仪器)测试样品的产氢量。

1.4 光催化性能测试

将5 mg 催化剂、5 mL水和1 mL 三乙醇胺溶液密封于反应试管内,经超声搅拌均匀后往管内通入氩气30 min,以排尽反应试管内及溶液中的其余气体,完全封闭反应试管。采用紫外截止滤波片($\lambda \geq 420$ nm),在300 W 氙灯照射下进行光催化产氢反应2 h。待光照结束后采用气相色谱仪测量试管内氢气含量。为了评价催化剂的稳定性,在测定完光催化产氢活性之后,通过离心分离出管内催化剂,经水洗三次后放入烘箱烘干,随后继续进行第二次光催化活性测试,重复六次。

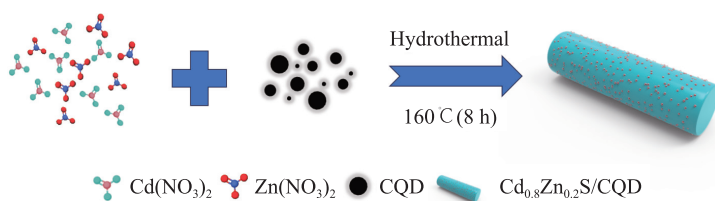


图1 Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/CQD复合样品的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/CQD composite photocatalyst

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了探究所合成光催化剂的物相组成,测试分析了Cd_{0.8}Zn_{0.2}S和Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/30% CQD的XRD图谱。如图2所示,Cd_{0.8}Zn_{0.2}S在25.4°、27.2°、28.9°、45.1°、49.2°和53.5°均出现了明显的特征峰,分别对应Cd_{0.8}Zn_{0.2}S的(100)、(002)、(101)、(110)、(103)和(112)晶面。Cd_{0.8}Zn_{0.2}S的结晶度良好,其衍射峰与标准卡片(JCPDS No. 49-1302)吻合良好^[31]。此外,Cd_{0.8}Zn_{0.2}S的特征峰与Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/30% CQD复合材料的特征峰基本一致,这表明CQD的引入并未破坏Cd_{0.8}Zn_{0.2}S的结构。值得注意的是,在Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/30%

CQD 复合材料中并未观察到明显的 CQD 衍射峰,这主要是由 CQD 的含量较少和较差结晶度导致的^[24]。

2.2 微观形貌分析

利用 SEM 和 TEM 观察了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合材料的表面形貌和颗粒尺寸。如图 3(a)所示,CQD 的直径约为 7 nm,从图 3(b)中可以观察到 CQD 的晶格条纹约为 0.32 nm,对应于 CQD 的(200)晶面^[30],这说明成功制备了纯 CQD。从图 3(c, d)中可以看到, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 呈现棒状,长度为 60 nm 左右,图中没有看到明显 CQD 聚集成大颗粒的现象。图 3(e, f)为 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 TEM 图像,可以看到间距为 0.354 nm 的晶格条纹,这对应于 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的(002)晶面^[21]。此外,CQD 紧密地包裹着 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 纳米棒,使得 CQD 与 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 之间具有紧密的界面。上述结果表明成功制备了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合光催化剂。

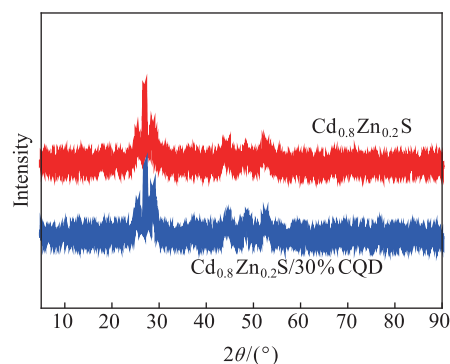
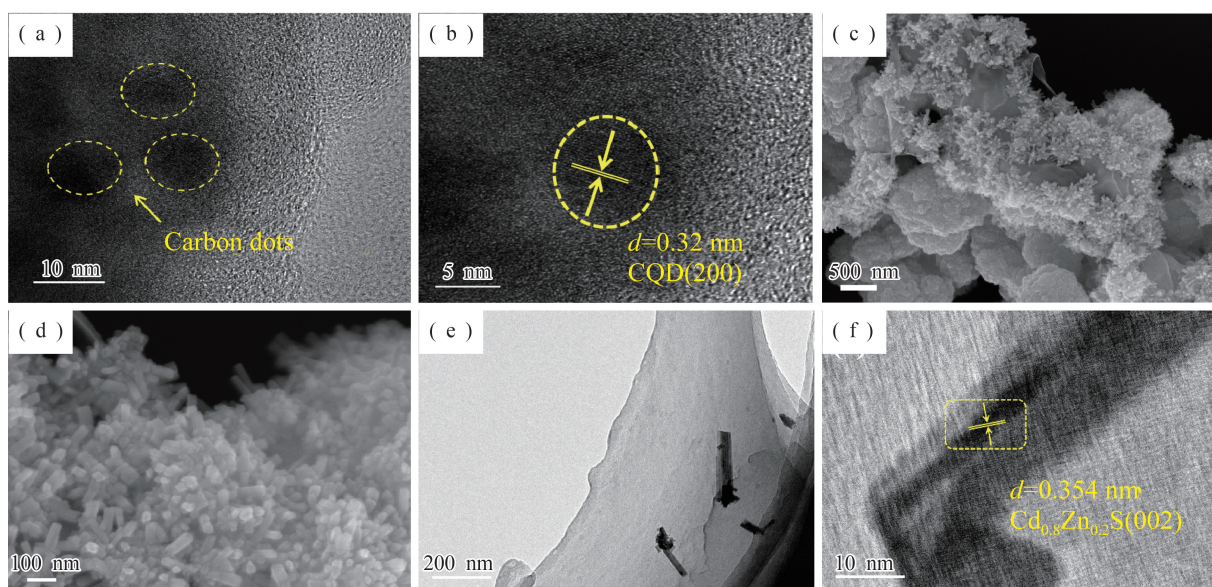


图 2 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 和 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ and $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ composite



注:(a, b) CQD 的 TEM 图;(c, d) $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 SEM 图;(e, f) $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 TEM 图。

图 3 样品的 TEM 图和 SEM 图

Fig. 3 TEM images and SEM images of samples

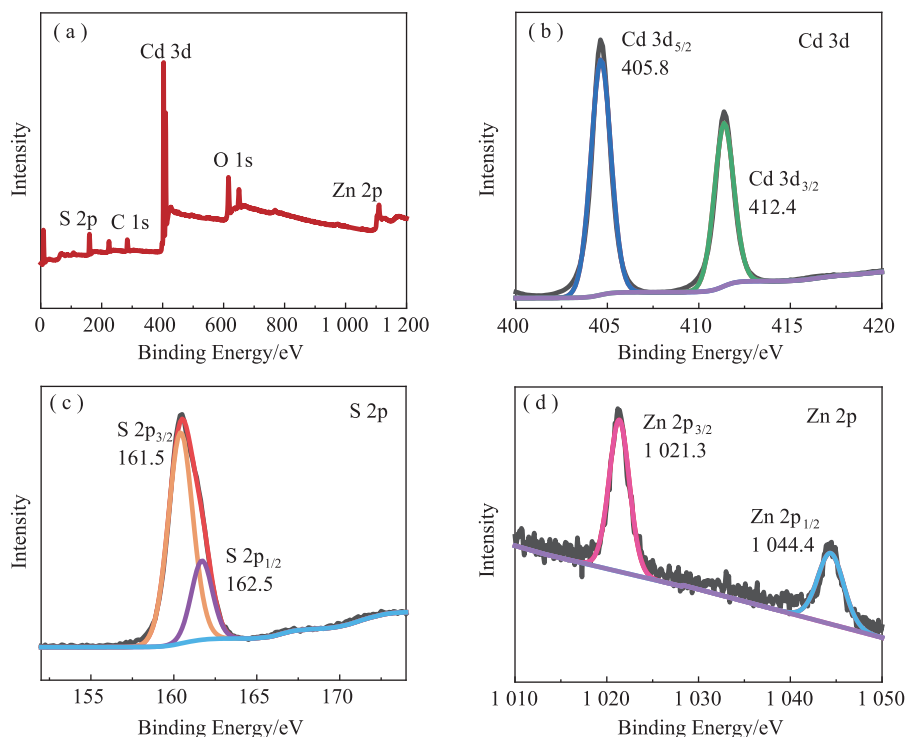
2.3 XPS 分析

通过 XPS 图谱对 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合材料进行了元素组成及价态分析。如图 4(a)所示, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 中存在 Cd、Zn、S 和 C 元素。从 Cd 3d 高分辨率 XPS 图谱[图 4(b)]可以清楚地观察到 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2} 分别位于结合能 405.8 和 412.4 eV 处,这证明了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合材料中的 Cd 处于+2 价态^[22,32]。从图 4(c)可以看出,161.5 和 162.5 eV 处的两个信号分别源于 S²⁻ 的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 轨道^[22,24,33]。图 4(d)中 Zn²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道的结合能分别位于 1 021.3 和 1 044.4 eV 处^[35-37]。

2.4 光催化产氢性能测试

从图 5(a)可以看出,纯 CQD 只有微弱的光催化产氢活性,这表明了 CQD 在 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合材料中起助催化作用^[38]。 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的产氢速率为 724 $\mu\text{Lmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。对于 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合材料,随着其中 CQD 质量分数的增加, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合体系的活性也逐步提升,其中 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合材料的光催化产氢活性最佳,其产氢速率可达到 995 $\mu\text{Lmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。然而,过多地加入 CQD,

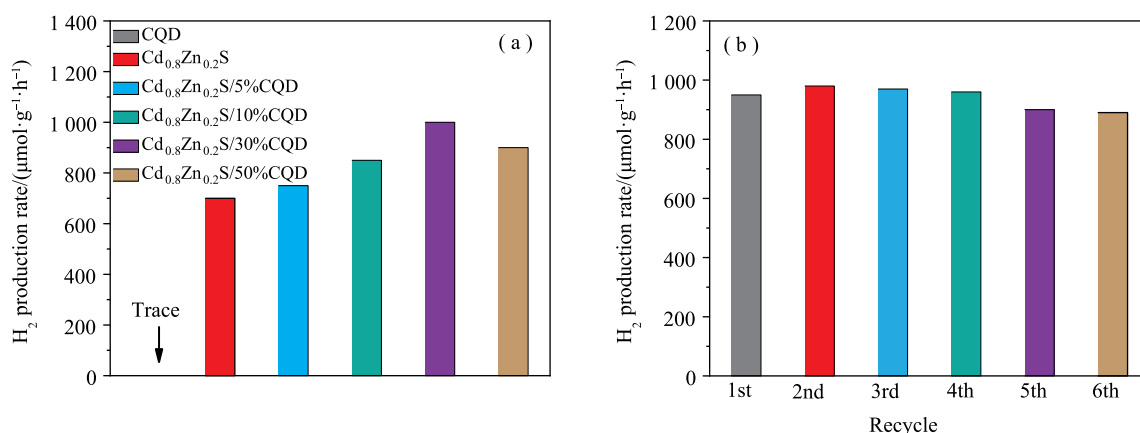
复合材料的产氢速率会有所下降,这说明过量的 CQD 会掩蔽 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 光吸收位点,抑制了复合材料的光催化产氢反应。此外,通过六次光催化循环稳定性实验探究了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合材料的稳定性,见图 5(b)。可以看到,进行了六次活性循环测试后, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 并没有表现出明显的光催化活性失活,仍然保持着相对稳定的活性,这证明了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 材料与 CQD 形成 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合材料后,明显提升了光催化稳定性。此外,对比图 3(f)和图 6,可以看出循环测试后 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的形貌没有明显变化,进一步表明 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合材料具有良好的稳定性。



注:(a)全谱;(b) Cd 3d;(c) S 2p;(d) Zn 2p。

图 4 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$



注:(a) CQD、 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 和 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 的光催化产氢性能;(b) $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的光催化产氢循环稳定性。

图 5 样品的光催化产氢性能和光催化产氢循环稳定性

Fig. 5 Photocatalytic H_2 evolution performances and stability of photocatalytic H_2 evolution performance of samples

2.5 光学性能和能带结构分析

利用紫外-可见漫反射吸收光谱和 T_{auc} 曲线分析了催化剂的光吸收能力和能带结构。如图 7(a)所示,与单独的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 相比, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 在可见光区域的吸收明显提高,这是因为 CQD 呈现黑色,增强了对可见光的吸收^[39]。通过 Kubelka-Munk 公式可得到 CQD、 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 和 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的

带隙(E_g)分别为 1.80、2.47 和 2.40 eV[图 7(b)]。引入 CQD 后 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 E_g 有所减小,这说明电子从价带(VB)跃迁至导带(CB)所需要的能量更小,使得复合材料的光利用率得到提高^[21-29]。

采用莫特-肖特基(Mott-Schottky)谱测试了材料的平带电位(E_{fb}),见图 8(c),可见 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 E_{fb} 为 -0.45 V 。其曲线斜率为正,说明 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 为 n 型半导体。一般来说,对于 n 型半导体, E_{fb} 比导带电位(E_{CB})负 $0.1 \sim 0.3\text{ V}$, 所以 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 E_{CB} 为 -0.65 V 。根据 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$, 可计算出 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 $E_{VB} = 1.75\text{ V}$ 。

2.6 电化学测试

通过电化学工作站对 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 和 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 进行了电化学测试。图 8(a)为不同样品的光电流响应曲线,可以看出 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 材料有着较低的光电流密度,这说明 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 光生电子-空穴对容易复合。然而 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 复合材料的光电流密度远高于纯 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$,这是由于 CQD 具有优异的导电性,可以捕获 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 产生的电子,从而阻碍了电子-空穴对的复合。这证明了 CQD 赋予了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合材料优异的光生载流子分离效率^[40]。从图 8(b)可以看出 CQD 的阻抗呈现出一个半圆,并且有最小的半径,证明了其导电性能最好。相对于纯 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的最大阻抗谱半径, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的阻抗谱半径有所减小,表明其阻抗有所下降,即 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 的导电性能通过与 CQD 的复合得到增强。图 8(d)为样品的线性扫描伏安(LSV)曲线,可以看出,在相同电压下, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 相对于单独的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 具有更高的电流密度,这表明 CQD 的引入对光生电子的快速转移发挥了重要的作用。

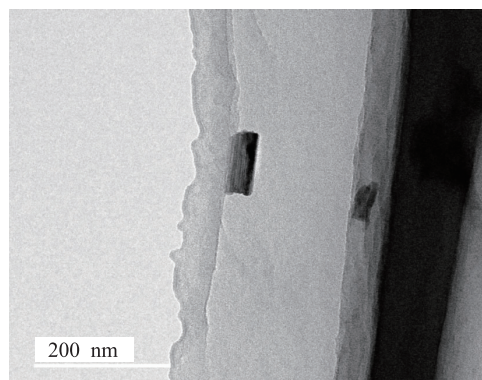
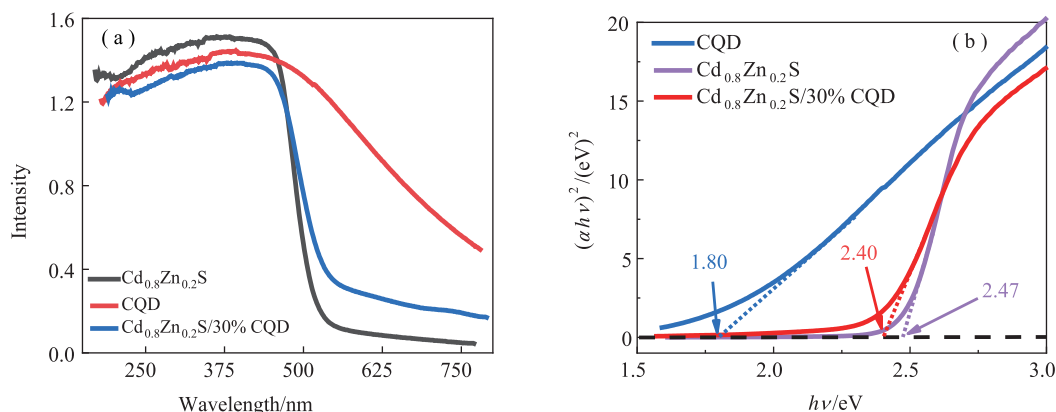


图 6 光催化反应之后的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 TEM 图

Fig. 6 TEM image of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ after photocatalysis



注:(a) UV-Vis 吸收光谱;(b) Tauc 曲线。

图 7 CQD、 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 和 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的紫外-可见漫反射吸收光谱和 Tauc 曲线

Fig. 7 UV-Vis diffuse reflection absorption spectra and Tauc curves of CQD, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$, and $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$

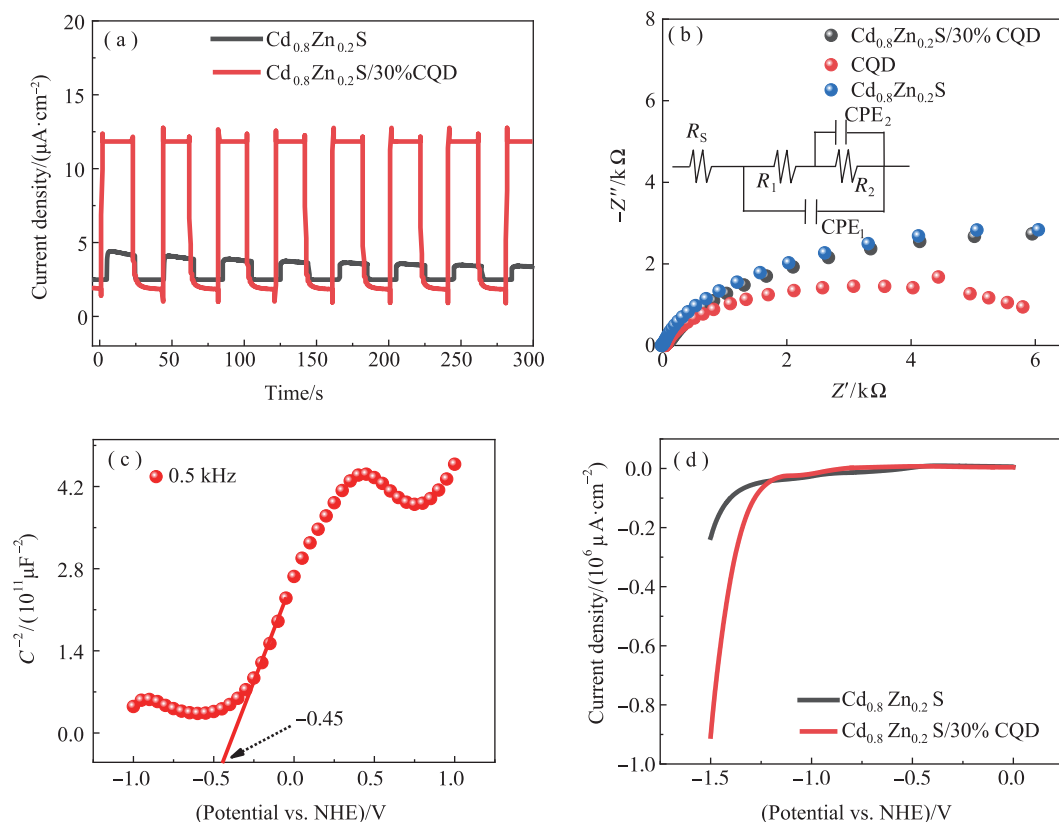
2.7 光催化机理分析

基于以上结果,可以给出 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 的光催化产氢机理,如图 9 所示。在可见光激发下, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 材料作为电子供体,其电子从 VB 跃迁至 CB。助催化剂 CQD 作为电子储存库,使得光生电子迁移至 CQD。随后,光生电子将水中的 H^+ 还原为 H_2 。与此同时,溶液中的牺牲剂 TEOA 与 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 价带上的空穴结合,消耗掉 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 价带上的光生空穴。由于助催化剂 CQD 的存在,加快了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 光生电子-空穴对的分离。因此, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合光催化剂具有优异的光催化活性。

3 结论

将作为助催化剂的 CQD 与 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 通过一步水热法,成功合成了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合光催化剂。

在可见光照射下, CQD 质量分数为 30% 时, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 的产氢速率相对于单独的 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 提升了 37.4%。循环实验结果表明 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 具有较好的光催化稳定性能。CQD 作为电子储存库可高效地捕获 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 产生的电子, 阻碍电子-空穴对的复合, 使光生电子更有效地参与光催化反应, 提高了 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 复合光催化剂的光解水产氢性能。这项工作有望对合理设计和制备 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 基复合光催化剂提供新思路。



注: (a) 样品的瞬时光电流示意图; (b) 样品的电化学阻抗分析图; (c) $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/30\%\text{CQD}$ 的 Mott-Schottky 曲线; (d) 样品的 LSV 曲线。

图 8 样品的电化学测试

Fig. 8 Electrochemical testing of samples

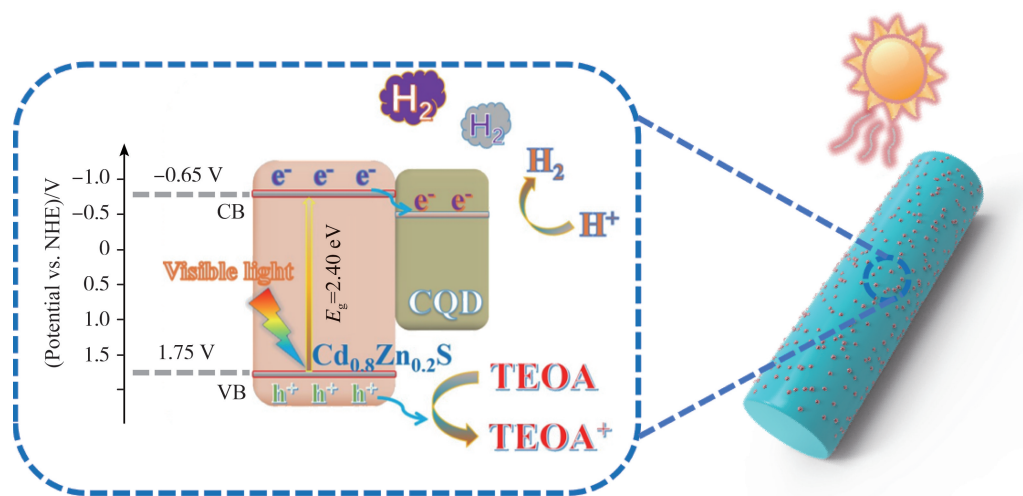


图 9 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$ 的光催化产氢机理示意图

Fig. 9 Mechanism schematic diagram of photocatalytic H_2 production reaction over $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{CQD}$

参 考 文 献

- [1] DALAL C, GARG A K, JAIN N, et al. Sunlight-assisted photocatalytic degradation of azo-dye using zinc-sulfide embedded reduced graphene oxide[J]. *Solar Energy*, 2023, 251: 315-324.
- [2] HAMDAN S, AL-ALI K, VEGA L F, et al. Zinc cadmium sulphide ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$)-based photocatalysts for hydrogen production from seawater and wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12: 113937.
- [3] CHENG L, ZHANG D N, LIAO Y L, et al. Structural engineering of 3D hierarchical $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ for selective photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42: 131-140.
- [4] SONG L M, ZHANG S J, LIU D, et al. Temperature-controlled ultra-high hydrogen evolution photocatalytic activity of cadmium sulfide without cocatalysts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 366-377.
- [5] DING M Y, CUI S S, LIN Z X, et al. Crystal facet engineering of hollow cadmium sulfide for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 357: 124333.
- [6] ZHANG X Y, WU X, CHEN R F, et al. A triazine-based covalent organic framework decorated with cadmium sulfide for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 665: 100-108.
- [7] BASAVARAJAPPA P S, PATIL S B, GANGANAGAPPA N, et al. Recent progress in metal-doped TiO_2 , non-metal doped/codoped TiO_2 and TiO_2 nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 7764-7778.
- [8] ESCALIANTE L C, PEREIRA A L D J, AFFONÇO L J, et al. Multilayered $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2$ films deposited by reactive sputtering for photocatalytic applications[J]. *Journal of Materials Research*, 2021, 36: 3096-3108.
- [9] MIAO Z M, WANG G L, LI L J, et al. Fabrication of black $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ homojunction for enhanced photocatalytic degradation[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54: 14320-14329.
- [10] ESNAWAN T C, APRIANDANU D O B, SURYA R M, et al. Synthesis, characterizations, and photocatalytic activity of $\text{ZnO}/\text{NiBi}_2\text{O}_4$ [J]. *Materials Letters*, 2024, 365: 136387.
- [11] FAN Z, LI C X, XU M J. Fabrication of ZnO/Ag photocatalyst and its photocatalytic degradation properties on trimethylamine[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2024, 21: 2121-2126.
- [12] WANG X W, ZHOU C X, WANG W Y, et al. CdSe nanoparticle-sensitized ZnO sheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution rates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747: 826-833.
- [13] GAO R H, GE Q M, LIU M, et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalytic materials for hydrogen evolution[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1048504.
- [14] HOANG T V A, NGUYEN P A SHIN E W. Effect of morphological modification over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ on photocatalytic hydrogen evolution performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Pt photocatalysts[J]. *Catalysts*, 2023, 13: 92.
- [15] SU F Y, WANG Z S, XIE H Q, et al. Structural distortion of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ induced by N-defects for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Catalysts*, 2022, 12: 1496.
- [16] SHARMA K, RAIZADA P, HASIJA V, et al. ZnS-based quantum dots as photocatalysts for water purification[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 43: 102217.
- [17] HUANG J M, CHEN J M, LIU W X, et al. Copper-doped zinc sulfide nanoframes with three-dimensional photocatalytic surfaces for enhanced solar driven H_2 production[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43: 782-792.
- [18] SHI J M, WANG W C, TENG M, et al. Biomimetic nitrogen-rich photocatalyst based on cadmium sulfide for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2022, 608: 954-962.
- [19] CAO J, XU X Q, QUE L X, et al. The $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{In}_2\text{S}_3$ porous nanotubes heterojunction towards enhanced visible light photocatalytic H_2 evolution and photodegradation via MOFs self-template and bimetallic synergism[J]. *Renewable Energy*, 2024, 224: 120212.
- [20] LI G J, DU S W, HAN Z W, et al. Metal-organic framework-derived three-dimensional $\text{CoSe}_2/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ Schottky junction for highly efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 593: 153420.
- [21] TIAN Y, XU L, NING S, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ composites constructed of Schottky heterojunction for efficient photocatalytic reduction of U(VI) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 677: 470-480.
- [22] DENG C H, PENG L L, LING X H, et al. Construction of S-scheme $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ /biochar aerogel architectures for boosting photocatalytic hydrogen production under sunlight irradiation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 414: 137616.
- [23] 苏萍, 于佳慧, 邓培新, 等. 0D/1D $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{VO}_2$ S型异质结的构建 及其可见光催化析氢性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(5): 123-131.

- [24] HAN W Y, ZHANG H, LI D G, et al. Surface engineered carbon quantum dots for efficient photocatalytic hydrogen peroxide production[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 350: 123918.
- [25] LI F H, LIU Y H, MAO B D, et al. Carbon-dots-mediated highly efficient hole transfer in I-III-VI quantum dots for photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120154.
- [26] SONG L M, HAN W, SFENG S H. Carbon quantum dots/BiVO₄ S-scheme piezo-photocatalysts improved carrier separation for efficient antibiotic removal[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 201: 21-31.
- [27] MARTINSA N C T, ÂNGELOA J, GIRAOB A V, et al. N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 67-74.
- [28] YAO Q J, SHI B F. Quantum-dot-photocatalyzed production of allylic C-C products with hydrogen evolution[J]. *Chem*, 2021, 7: 1405-1406.
- [29] MENG X, ZHANG C, DONG C, et al. Carbon quantum dots assisted strategy to synthesize Co@NC for boosting photocatalytic hydrogen evolution performance of CdS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124432.
- [30] ZHANG P, SONG T, WANG T, et al. In-situ synthesis of Cu nanoparticles hybridized with carbon quantum dots as a broad spectrum photocatalyst for improvement of photocatalytic H₂ evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 328-335.
- [31] HU Q Q, YIN H Y, LIU Y F, et al. Tailoring the morphology and charge transfer pathways of ultrathin Cd_{0.8}Zn_{0.2}S nanosheets via ionic liquid-modified Ti₃C₂ MXenes towards remarkable photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 204: 47-59.
- [32] TAYYAB M, LIU Y, LIU Z, et al. A new breakthrough in photocatalytic hydrogen evolution by amorphous and chalcogenide enriched cocatalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140601.
- [33] LUO Y, ZHANG X H, HUANG C, et al. Zn_{0.8}Cd_{0.2}S hollow spheres with a highly dispersed Ni dopant for boosting photocatalytic hydrogen generation[J]. *ACS Omega*, 2021, 6: 13544-13553.
- [34] 于佳慧, 姚欣彤, 苏萍, 等. Cu₃Mo₂O₉/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S S型异质结的构筑及其光解水产氢性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 52-61.
- [35] LI Y H, TANG Z R, XU Y J. Multifunctional graphene-based composite photocatalysts oriented by multifaced roles of graphene in photocatalysis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43: 708-730.
- [36] YIN L X, ZHANG F, FENG L L, et al. Constructing 3D hierarchical Zn_{0.2}Cd_{0.8}S microspheres for the improved visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44: 23868-23879.
- [37] 牛杰, 王亮, 孟祥超, 等. Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 掺杂-异质结体系的制备及其双功能光催化性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 36-45.
- [38] CHANG C Y, KUNG C W, VENKATESANA S, et al. Synthesis of the composites of carbon quantum dots and metal organic framework and their application in hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 68: 321-330.
- [39] 徐杨, 刘成宝, 金涛, 等. MoS₂/CQDs/g-C₃N₄三相复合材料的合成及其光催化性能[J]. *稀有金属*, 2024, 48(5): 682-694.
- [40] 袁浩, 孙鑫海, 李瑞广, 等. 碳点/钛酸镍复合光催化剂的宽光谱芬顿降解四环素研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(2): 69-79.

(责任编辑:蒲锡鹏)