

# 水热法制备 VC/CdSe 光催化剂及其产氢性能研究

栗敏, 宋佳焱, 杜海星, 敬曼曼, 张倩倩, 张安超\*  
(河南理工大学机械与动力工程学院, 河南 焦作 454003)

**摘要:** 通过水热法成功制备了碳化钒 (VC) 改性硒化镉 (CdSe) 光催化剂, 采用 XRD、FT-IR、XPS、SEM、DRS 和 BET 等多种表征手段对光催化剂的物理化学性质进行分析, 探究了其光催化产氢性能。结果表明, 在氙灯照射下, 以  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  为牺牲剂, 通过优化 VC 的负载量, VC/CdSe 复合材料表现出优异的产氢性能; 其中, VC-10/CdSe 的产氢量高达 38.71 mL/h, 约为纯 CdSe 的 52 倍, 说明 VC 与 CdSe 之间存在良好的协同作用, 形成了异质结。

**关键词:** 光催化剂; VC/CdSe; 水热法; 产氢

**中图分类号:** TK91

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2025)11-0203-07

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.034

## Preparation of VC/CdSe photocatalysts via hydrothermal method and study on their hydrogen production performance

LI Min, SONG Jia-yan, DU Hai-xing, JING Man-man, ZHANG Qian-qian, ZHANG An-chao\*  
(School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** Vanadium carbide-modified cadmium selenide photocatalysts (VC/CdSe) are successfully prepared via the hydrothermal method. Multiple characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, are employed to analyze the physicochemical properties of VC/CdSe photocatalysts, while their photocatalytic hydrogen production performance is explored. Results show that VC/CdSe photocatalyst with a optimized VC loading amount exhibit excellent hydrogen production performance under the irradiation of a xenon lamp, with  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  as the sacrificial agent. The hydrogen production rate over VC-10/CdSe reaches as high as 38.71 mL/h, which is approximately 52 times that over pure CdSe, indicating that there is a good synergistic effect between VC and CdSe, and a heterojunction structure is formed between them.

**Key words:** photocatalyst; VC/CdSe; hydrothermal method; hydrogen production

随着全球能源需求持续增长以及环境污染问题日益严峻, 寻找可再生清洁能源已经成为推动人类社会可持续发展的迫切需求<sup>[1]</sup>。1972 年, Fujishima 等<sup>[2]</sup>首次提出  $\text{TiO}_2$  用于光催化分解水, 继而半导体光催化技术引起广大研究人员的兴趣。目前, 该技术面临的关键挑战是开发出既高效稳定又成本低廉的光催化剂。

在过去几十年里, 研究人员在该领域取得了显著进展, 发现并报道了多种高效光催化制氢材料, 包括金属氧化物<sup>[3]</sup>、金属硫化物<sup>[4-5]</sup>、Ag 基光催化剂<sup>[6-7]</sup>、石墨相氮化碳 ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )<sup>[8]</sup>、金属有机框架材料 (MOFs) 以及金属硒化物<sup>[9-10]</sup> 等半导体材料。特别地, CdSe 作为一种窄带隙半导体材料, 因其在可见光区域的强吸收能力、适当的带隙以及丰富的表面结合性质而被广泛应用<sup>[11-12]</sup>。然而, CdSe 光

催化剂的光生载流子复合速率较高, 这限制了其光催化活性。为克服这一难题, 研究者们尝试将 CdSe 与其他半导体或助催化剂结合, 构建异质结和核壳结构, 以提高光生载流子的分离和转移效率, 进而增强光催化产氢的性能。

Ren 等<sup>[13]</sup>通过超声-水热法合成 CdSe/WC 肖特基结光催化剂, 实验表明, 复合材料 CdSe/WC 在可见光照射下 5 h 内产氢量可达 2 711.9  $\mu\text{mol/g}$ , 是纯 CdSe 的 7.4 倍, 其高效性能得益于界面密切接触产生的协同效应, 有效促进了  $\text{H}_2\text{O}$  的还原反应。甘罗<sup>[14]</sup>采用水热法成功制备 CdSe 纳米晶和 CdSe-GO 复合材料, 实验发现, 与纯 CdSe 相比, CdSe-GO 的光致发光性能显著提高。Fan 等<sup>[15]</sup>利用超声搅拌法将 CdSe 纳米颗粒成功锚定在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米管上并合成了复合材料, 实验结果显示, 复合材料的产氢

收稿日期: 2025-02-10; 修回日期: 2025-09-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51676064); 河南省自然科学基金项目 (232300420082)

作者简介: 栗敏 (1998-), 女, 硕士生; 张安超 (1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向为清洁能源与低碳技术, 通讯联系人, anchaozhang@126.com。

量分别是 Ph-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 CdSe 的 107 倍和 14 倍,表明该材料具备优异的光催化性能。近期,Gu 等<sup>[19]</sup>采用一步原位水热法构建了由 CdSe 纳米棒和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene 纳米片组成的二元异质结光催化剂,研究发现,当 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene 的负载量为质量分数 10%,光催化剂的产氢速率高达 763.2 μmol/(g·h),是纯 CdSe 的 6 倍,经过 5 次回收循环后,光催化活性并未见明显下降,表明 CdSe 和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene 的复合有效促进了光生电子和空穴的分离,增强了光催化制氢反应活性。

近年来,钒基助催化剂(例如 VSe<sub>2</sub><sup>[16]</sup>、VS<sub>2</sub><sup>[17]</sup>和 VC<sup>[18]</sup>等)在电催化析氢反应(HER)中表现了良好的活性<sup>[19]</sup>。密度泛函理论研究表明,VC 具备出色的金属导电性,且拥有与 WC 相似的性质<sup>[20]</sup>,有助于光生电子在催化剂表面快速传输,降低电子传输过程中的能量损耗,进而提升光催化制氢的量子效率。然而,目前关于制备 VC/CdSe 复合材料以及在光照条件下分解水制氢性能的研究甚少。

基于以上分析,本文中采用超声-水热法制备了 VC/CdSe 复合材料,系统考察了不同 VC 负载量、光催化剂用量以及牺牲剂浓度等对光催化产氢性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X-射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、N<sub>2</sub>-吸附脱附等表征手段深入分析了 VC/CdSe 复合材料的物相成分、形貌结构以及光学性质,以期揭示 VC/CdSe 复合材料的光催化产氢机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

制备光催化剂过程中所需的试剂如表 1 所示,实验用水均为超纯水,无需进一步提纯。

表 1 制备光催化剂所需的主要化学试剂

实际名称	分子式	纯度	生产厂家
碳化钒	VC	AR	阿达玛斯试剂有限公司
乙酸镉	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	AR	上海麦克林生化科技有限公司
亚硒酸钠	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	AR	国药集团化学试剂有限公司
氨水	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	AR	天津科茂化学试剂有限公司
水合肼	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	AR	天津红岩化学试剂厂

### 1.2 光催化剂的制备

将 1 mmol 乙酸镉 [Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] 和 1 mmol 亚硒酸钠(Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) 分别溶解在 20 mL 去离子水中,并分别标记为 A 溶液和 B 溶液。向 A 溶液中逐滴加入适量的氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O),持续搅拌下使溶液由透明变为乳白色,直到再次变成透明溶液。随后,取 0.212 6 g 的 VC 加入 B 溶液中,超声搅拌使溶液充分混合。10 min 后,将 B 混合溶液缓慢滴加至 A 混合溶液中,并同时滴加 5 mL 的水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O),标记为 C 溶液。将 C 溶液超声 3 h 后转移至 100 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中,70℃ 水热 6 h 后通过离心分离得到沉淀物,使用去离子水和无水乙醇多次洗涤,最后 80℃ 干燥 10 h,即可得到 VC-10/CdSe 复合光催化剂(其中 10 代表 VC 与 CdSe 的质量百分比)。通过调整 VC 的质量,制备出一系列 VC-x/CdSe 复合材料,其中 x 分别为 1、5、10、15、20、25 和 30。作为对照实验,不添加 VC,采用类似的方法制备出纯 CdSe 光催化剂。

### 1.3 光催化剂制氢实验

产氢实验在 250 mL 的封闭石英玻璃反应器中进行,该反应器与 Labsolar-6A 型自动在线光催化分析系统相连。实验中,采用 PLS-SXE 300D 型氙灯(北京泊菲莱科技有限公司)作为光源,其波长范围为 320~780 nm。为了测试 VC-10/CdSe 复合材料的光催化产氢性能,将 30 mg 光催化剂加入含有 100 mL 去离子水、0.075 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 0.105 mol/L Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 的混合溶液中。实验开始前,系统进行抽真空处理,以高纯氩气为载气,采用循环冷却机组使反应溶液保持在 5℃ 条件下进行光催化反应,每隔 10 min 从反应器中抽取微量气体,利用 GC9790 II 型气相色谱仪测定 H<sub>2</sub> 的产率。

### 1.4 光催化剂表征

使用日本日立公司生产的 U-4100 型紫外-可见分光光度计探究光催化剂对紫外-可见光的吸收特性;采用美国康塔公司(Quantachrome)的 Quadrasorb EVO 气体吸附分析仪测定光催化剂的比表面积及孔隙结构;通过日立公司生产的扫描电子显微镜(SEM,Regulus 8100)对光催化剂的微观形貌进行分析;利用美国赛默飞世尔公司的 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析仪表征光催化剂表面的元素组成及化学状态;利用德国布鲁克(Bruker)的 D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD)仪对样品的晶型结构进行分析;使用日本岛津(Shimadzu)的 IR Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测试

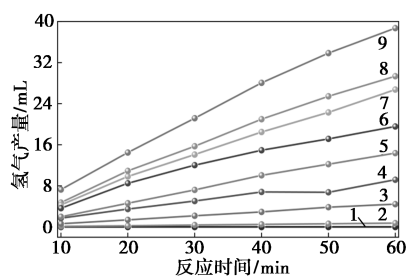
样品的官能团结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化剂产氢性能分析

#### 2.1.1 不同光催化剂的产氢性能

实验研究了不同 VC 负载量对 VC/CdSe 复合材料产氢性能的影响,结果如图 1 所示。由图可知,纯 VC 样品未表现出明显的光催化产氢活性,纯 CdSe 的产氢量为 0.74 mL/h,而经过负载 VC 后,VC-x/CdSe 复合材料的光催化产氢性能均显著提升。氢气产量随 VC 负载量的增加呈现出先增加后减少的趋势,其中,VC-10/CdSe 光催化剂产氢性能最佳,高达 38.71 mL/h,约为纯 CdSe 产氢量的 52 倍。这表明 VC 与 CdSe 之间存在显著的协同效应,有效改善了光生载流子的分离效率,进而提高了光催化产氢的效率。



1—VC;2—CdSe;3—VC-30/CdSe;4—VC-1/CdSe;  
5—VC-5/CdSe;6—VC-25/CdSe;7—VC-20/CdSe;  
8—VC-15/CdSe;9—VC-10/CdSe

图 1 不同催化剂的氢气产量

#### 2.1.2 光催化剂添加量对产氢性能的影响

实验探究了复合光催化剂添加量对产氢性能的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,添加 10、30、50、70 mg 的光催化剂,1 h 的产氢量分别为 25.27、38.71、36.08、17.95 mL。随着光催化剂用量的提升,产氢量呈现出先增加后减少的趋势,其中,30 mg 催化剂产氢量最佳。结果表明 VC-10/CdSe

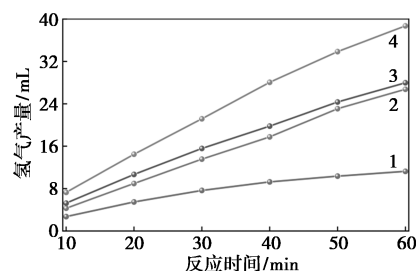
表 2 不同添加量光催化剂的氢气产量

时间/ min	添加量/mL			
	10	30	50	70
10	4.34	7.29	6.67	3.24
20	9.29	14.49	13.73	7.12
30	13.50	21.17	19.75	10.16
40	16.96	28.06	26.32	13.13
50	19.79	33.84	31.25	15.70
60	25.27	38.71	36.08	17.95

光催化体系的产氢效率与催化剂用量之间并非线性关系,原因可能是由于过高的光催化剂浓度阻碍了光线的穿透,减少了光源的有效利用率,从而抑制了光催化剂的产氢性能。

#### 2.1.3 牺牲剂浓度对产氢性能的影响

牺牲剂浓度对 VC-10/CdSe 复合材料光催化产氢性能的影响如图 2 所示。由图可知,在牺牲剂浓度为 0.18 mol/L (0.075 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和 0.105 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}$ ) 时,VC-10/CdSe 在 1 h 的氢气产量高达 38.71 mL。相比之下,在 0.09、0.36、0.72 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  浓度下,相应的产氢量分别为 27.97、26.74、11.25 mL/h。由此可见,牺牲剂浓度对 VC-10/CdSe 光催化剂的产氢性能具有显著影响。当牺牲剂浓度偏低时,光生电子-空穴对的复合率上升,导致产氢效率降低;反之,牺牲剂浓度过高时,可能与反应活性位点发生竞争,干扰电子对水分子的有效捕获,从而不利于高效产氢<sup>[13]</sup>。



1—0.09 mol/L;2—0.18 mol/L;3—0.36 mol/L;4—0.72 mol/L

图 2 牺牲剂的浓度

#### 2.1.4 复合光催化剂的稳定性能

本研究进一步深入分析了 VC-10/CdSe 复合材料在长时间光照下的产氢性能,结果如图 3 所示。在持续 6 h 的实验过程中,氢气的产量呈现出稳定的对数增长趋势,说明该复合材料具有良好的光催化稳定性和持久性。VC-10/CdSe 复合材料的累计产氢量高达 102.22 mL,对应的产氢速率为 25.35 mmol/(g·h),表明 VC-10/CdSe 复合材料展现了优异的产氢能力<sup>[21]</sup>,长时间光照下的光催化稳定性为未来潜在的实际应用提供了有力的支持。

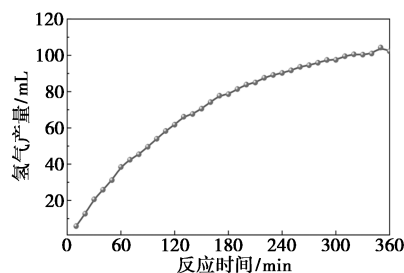
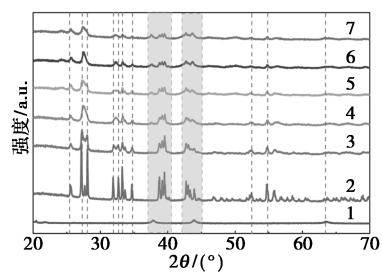


图 3 光催化剂的稳定性

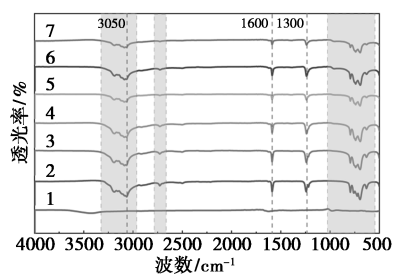
## 2.2 表征分析

### 2.2.1 成分分析

图 4(a) 为不同光催化剂样品的 XRD 谱图。从图中可以看出, CdSe 的衍射峰尖锐且强烈, 表明它具有良好的晶体结构。VC 的衍射峰为立方晶相无定型峰<sup>[22]</sup>。随着 VC 负载量的增加, VC-10/CdSe 的 XRD 图谱中能明显地观察到 VC 的特征衍射峰, 且复合材料中 CdSe 的衍射峰强度显著减弱, 这可能是由于 VC 的负载导致 CdSe 晶体部分被覆盖或晶粒尺寸发生变化引起的<sup>[23]</sup>。为探究光催化剂表面的官能团, 采用 FT-IR 对不同光催化剂进行表征分析。如图 4(b) 所示, CdSe 和 VC-10/CdSe 样品在 1 300、1 600、3 050  $\text{cm}^{-1}$  波数处均呈现出吸收峰, 分别对应  $-\text{NH}_2$  基团和  $\text{C}-\text{C}-\text{H}$  键的振动模式<sup>[24-25]</sup>。仔细观察可以发现, 随着 VC 负载量的增加, 位于 1 000  $\text{cm}^{-1}$  处的 VC 吸收峰逐渐显现, 表明 VC 存在于 VC- $x$ /CdSe 复合材料中。



(a) XRD 谱图



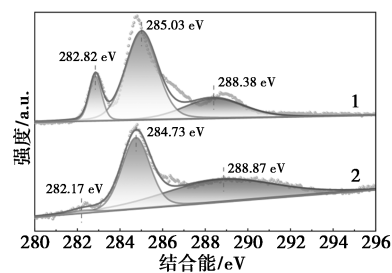
(b) FT-IR 谱图

1—VC; 2—CdSe; 3—VC-5/CdSe; 4—VC-10/CdSe;  
5—VC-15/CdSe; 6—VC-20/CdSe; 7—VC-25/CdSe

图 4 不同光催化剂的 XRD 和 FT-IR 图

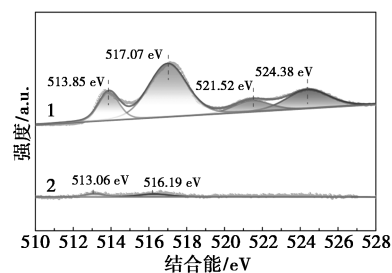
采用 XPS 分析了 VC、CdSe 和 VC-10/CdSe 3 种光催化剂的表面元素组成和化学价态, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 可知, VC 的 C 1s 存在 3 个特征峰: 282.82 eV 处的峰归属于  $\text{C}-\text{V}$  键, 285.03 eV 的峰与  $\text{C}-\text{C}$  键及光催化剂表面的  $\text{CO}_2$  污染相关, 而 288.38 eV 的峰则对应  $\text{C}=\text{O}$  键, 可能与样品表面的氧化有关<sup>[26]</sup>。VC-10/CdSe 复合材料中也观察到类似的特征峰, 包括  $\text{C}-\text{V}$  和  $\text{C}-\text{C}$  键。VC 的 V 2p

呈现出 4 个明显的峰, 如图 5(b) 所示, 513.85 eV 和 521.52 eV 分别对应 V 2p<sub>3/2</sub> 和 V 2p<sub>1/2</sub>, 属于  $\text{V}-\text{C}$  键; 517.07 eV 和 524.38 eV 的峰则归因于空气暴露后形成的  $\text{V}-\text{O}$  键<sup>[27]</sup>。由于 VC 含量较少, VC-10/CdSe 复合材料中的 V 2p 信号峰较弱。图 5(c) 为 Se 3d 的光电子能谱, 53.69 eV 和 54.51 eV 处的峰归属于 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub>, 与 CdSe 相比, VC-10/CdSe 的 2 个特征峰均轻微地朝高结合能方向移动。CdSe



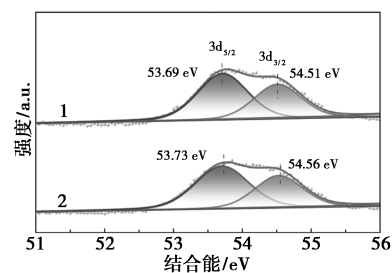
1—VC; 2—VC-10/CdSe

(a) C 1s 谱图



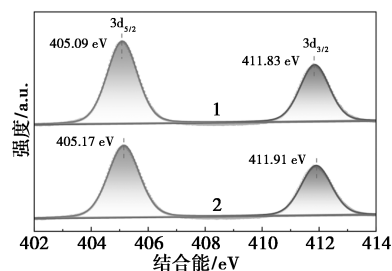
1—VC; 2—VC-10/CdSe

(b) V 2p 谱图



1—CdSe; 2—VC-10/CdSe

(c) Se 3d 谱图



1—CdSe; 2—VC-10/CdSe

(d) Cd 3d 谱图

图 5 VC、CdSe 和 VC-10/CdSe 的 XPS 谱图

的 Cd 3d XPS 图谱如图 5(d) 所示,在 405.09 eV 和 411.83 eV 处出现 2 个峰,分别对应 Cd 3d<sub>5/2</sub> 和 Cd 3d<sub>3/2</sub>。与 CdSe 相比,VC-10/CdSe 的 Cd 3d 均出现了轻微的红移。上述变化表明 VC 与 CdSe 之间存在一定的相互作用,这种相互作用可能有助于提升光催化产氢的性能。

### 2.2.2 形貌及孔隙结构分析

VC、CdSe 和 VC-10/CdSe 复合材料的 SEM 和 TEM 图像如图 6 所示。观察图 6(a) 可以发现,VC 由大小不一的颗粒聚集形成,表面展现出均匀的团簇状结构。CdSe 呈现出无规则的片状结构,且表面有较多小颗粒[图 6(b)]。相比之下,VC-10/CdSe 的表面则显得更为粗糙[图 6(c)],这是由于 VC 负载于 CdSe 表面所致。图 6(d)、(e) 分别显示出 VC 的纳米颗粒形态和 CdSe 的花状结构。值得注意的是,在 VC-10/CdSe 的 TEM 图像中[图 6(f)],可以清晰地看到 VC 纳米颗粒附着在 CdSe 表面,表明复合材料的成功制备。

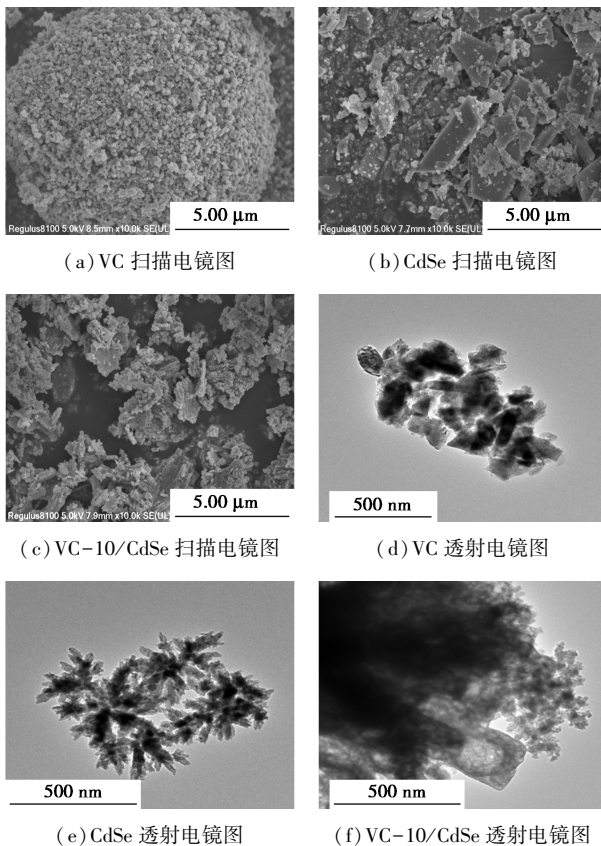
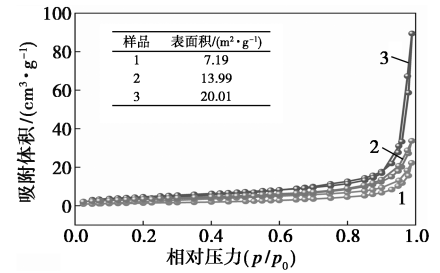


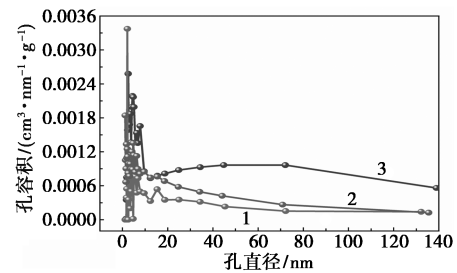
图 6 VC、CdSe 和 VC-10/CdSe 的 SEM 和 TEM 图

光催化剂的表面积及孔径是影响光催化活性的重要参数,因此,研究了 VC、CdSe 和 VC-10/CdSe 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线。由图 7(a) 可知,三者均展现出典型的 IV 型等温线特征,并伴有 H3 型迟

滞环,表明它们均具有介孔结构<sup>[22]</sup>。如图 7(b) 所示,3 种样品的孔径集中在 0~20 nm 之间,介孔结构可得到进一步证实。图 7(a) 的插图显示了 VC、CdSe 和 VC-10/CdSe 的比表面积,分别为 20.01、7.19、13.99 m<sup>2</sup>/g。与 CdSe 相比,VC-10/CdSe 的 BET 比表面积显著提高,这表明 VC 的负载可为光催化反应提供较多的活性位点,较高的比表面积有利于复合材料光催化性能的提升<sup>[28]</sup>。



(a) BET 谱图(插图为比表面积)



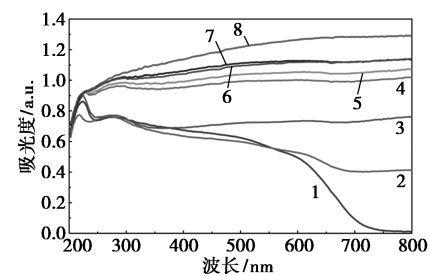
(b) 孔径分布

1—CdSe; 2—VC-10/CdSe; 3—VC

图 7 VC、CdSe 和 VC-10/CdSe 的 BET 图和孔径分布

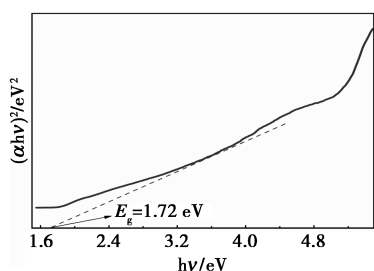
### 2.2.3 光学性能分析

采用 UV-Vis DRS 技术对不同光催化剂的光吸收性能进行测试。如图 8(a) 所示,随着 VC 负载量的增加,VC-x/CdSe 复合材料光响应强度依次增强。与 CdSe 相比,VC-x/CdSe 复合材料展现出更优异的光吸收特性。半导体光催化剂的带隙( $E_g$ )可通过如下 Tauc 公式计算得到: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ ,其中, $\alpha$  为光吸收系数, $h$  为普朗克常数, $A$  为



1—CdSe; 2—VC-1/CdSe; 3—VC-5/CdSe; 4—VC-10/CdSe; 5—VC-15/CdSe; 6—VC-20/CdSe; 7—VC-25/CdSe; 8—VC

(a) UV-Vis DRS 谱图



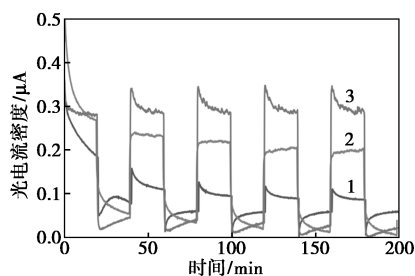
(b) CdSe 的带隙图

图 8 各催化剂的 UV-Vis DRS 谱图和 CdSe 的带隙图

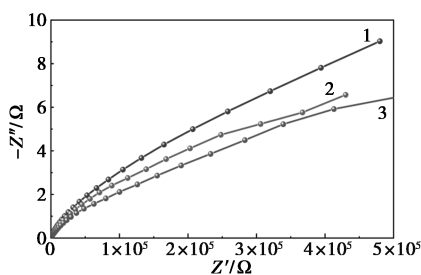
比例常数,  $\nu$  为光频率<sup>[29]</sup>。对于直接跃迁型半导体 CdSe,  $n$  的值取为 1。分别以  $h\nu$  和  $(\alpha h\nu)^2$  为横坐标和纵坐标, 绘制 Tauc 公式转换图, 并对图中数据做切线处理。由图 8(b) 可知, CdSe 的  $E_g$  为 1.72 eV。

### 2.2.4 光电化学性能分析

采用瞬态光电流响应和 EIS 探究光催化剂的光电化学特性, 结果如图 9(a) 所示。由图 9(a) 可知, VC 的光电性能响应较差, 相比 CdSe, VC-10/CdSe 表现出较强的光电流响应, 表明 VC-10/CdSe 有效抑制了电子-空穴重组, 原因可能是 VC 和 CdSe 之间构建了异质结结构, 促进了载流子迁移速率。由图 9(b) 可知, VC 的电化学阻抗半径最大, 其次是 CdSe, 而 VC-10/CdSe 则显示最小的阻抗半径, 说明其光生电子在产氢过程中具有较低的传输电阻, 意味着复合光催化剂的电子传输通道相对较宽。



(a) 瞬态光电流响应



(b) EIS 图

1—VC; 2—CdSe; 3—VC-10/CdSe

图 9 VC、CdSe 和 VC-10/CdSe 的瞬态光电流响应和 EIS 谱图

### 2.3 产氢机理分析

基于上述分析, 可以推知 VC/CdSe 光催化剂的产氢机理。如图 10 所示, 在模拟阳光(300 W 氙灯)的照射下, VC/CdSe 由于独特的形貌和较大的比表面积, 能够高效地吸收光子并被激发。由于 VC 与 CdSe 之间形成了紧密的异质结, CdSe 导带(CB)中的光生电子能够迅速通过异质结界面传输到 VC, 在 VC 表面聚集的电子具有足够的还原能力, 能够将  $H^+/H_2O$  还原为  $H_2$ 。而在 CdSe 价带(VB)留下的空穴则被牺牲剂所消耗, 生成氧化产物, 避免了电子与空穴的复合, 进一步提高了光催化效率。此外, VC 与 CdSe 之间的紧密接触提供了丰富的活性位点, 这些活性位点有利于吸附反应物(如  $H^+/H_2O$ ) 并促进表面催化反应的发生。同时, 更宽的电子传输通道进一步降低了电子在传输过程中的阻力, 提高了电子的迁移速率。总的来说, 该体系能够提高载流子的分离和迁移效率, 从而增强光催化制氢性能。

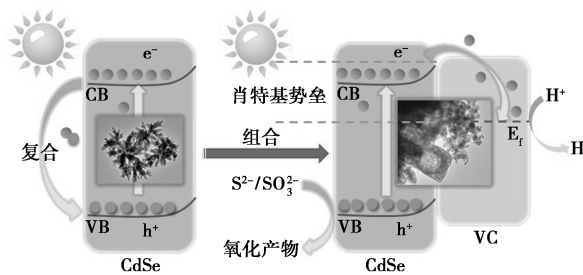


图 10 VC/CdSe 光催化剂的产氢机理

### 3 结论

(1) 当 VC 的负载量达到质量分数 10% 时, VC-10/CdSe 复合材料展现出最佳的产氢活性, 1 h 的产氢量高达 38.71 mL, 是 CdSe 产氢量的 52 倍。此外, 在连续 6 h 的产氢实验中, VC-10/CdSe 的累计产氢量高达 102.22 mL, 产氢速率为 25.35 mmol/(g·h), 显示出优异的稳定性。

(2) 采用 XRD、FT-IR 和 XPS 对 VC-10/CdSe 的表面化学成分和官能团进行了研究, 验证了 VC 与 CdSe 的成功结合。与 CdSe 相比, VC-10/CdSe 的 XPS 峰出现了不同程度的红移现象, 表明 VC 与 CdSe 之间存在强烈的相互作用, 这种相互作用有助于提升光催化产氢性能。BET 测试显示, VC-10/CdSe 光催化剂的比表面积相较于 CdSe 增加了近 1 倍。SEM 和 TEM 结果显示, VC 纳米颗粒均匀地分布在 CdSe 表面, 形成了紧密的异质结结构。

(3) UV-Vis DRS 结果表明, VC-10/CdSe 的光

吸收能力明显优于 CdSe。VC-10/CdSe 表现出较强的光电流响应且阻抗最小,具有良好的导电性。在氙灯的辐照下,VC 和 CdSe 结合形成的异质结有效地促进了光生电子从 CdSe 导带向 VC 的传输,电子在 VC 表面参与还原反应,生成氢气,而 CdSe 价带中的空穴则被牺牲剂消耗,从而避免了电子-空穴复合,进一步提升了光催化产氢的效率。

### 参考文献

- [1] 薛楠楠,王志坚,张文琴,等.NiCoP/CdS 复合光催化剂的制备及其光催化产氢活性[J].现代化工,2019,39(10):56-60,65.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J].Nature,1972,238:37-38.
- [3] Yang L, Hong Y, Liu E, et al. Significant enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> production simultaneous with dye degradation over Ni<sub>2</sub>P modified In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 263: 118366.
- [4] 朱泉雯,任华娟,刘学方,等.Pt NPs 增强 ZnO@ZnS 核-壳异质纳米棒光催化产氢性能研究[J].现代化工,2024,44(11):215-222.
- [5] Di T, Cheng B, Ho W, et al. Hierarchically CdS-Ag<sub>2</sub>S nanocomposites for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production [J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 196-204.
- [6] Hao P, Cao Y, Ning X, et al. Rational design of CdS/BiOCl S-scheme heterojunction for effective boosting piezocatalytic H<sub>2</sub> evolution and pollutants degradation performances [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 639: 343-354.
- [7] Shang Y, Fan H, Lei L, et al. Boosting photocatalytic H<sub>2</sub> generation by effective proton shuttle and hydrogen activation on AgBr-loaded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(100):39854-39865.
- [8] 曾丹丹,许第发,周艺,等.CdTe-QDs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的合成及其高效可见光光催化产氢研究[J].现代化工,2019,39(8):110-114,119.
- [9] Gu H, Zhang H, Wang X, et al. Robust construction of CdSe nanorods@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene nanosheet for superior photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 328: 122537.
- [10] Zeng Q, Zheng L, Wang L, et al. In-situ preparation of Co<sub>2</sub>P decorated ZnSe photocatalysts for boosting photocatalytic H<sub>2</sub> generation under visible light [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 942: 169006.
- [11] Zhong Y, Shao Y, Ma F, et al. Band-gap-matched CdSe QD/WS<sub>2</sub> nanosheet composite: Size-controlled photocatalyst for high-efficiency water splitting [J]. Nano Energy, 2017, 31: 84-89.
- [12] Wang Y, Zhao J, Chen Z, et al. Construction of Z-scheme MoSe<sub>2</sub>/CdSe hollow nanostructure with enhanced full spectrum photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 76-86.
- [13] Ren C, Li W, Li H, et al. Fabrication of chrysanthemum-like CdSe/Bulk WC: A novel Schottky-junction photocatalyst for improving photocatalytic hydrogen production [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 872: 159691.
- [14] 甘罗. 硒化镉基复合材料的制备、微结构及光学性质 [D]. 成都: 电子科技大学, 2021.
- [15] Fan Z, Liu Y, Guo X, et al. Construct organic/inorganic heterojunction photocatalyst of benzene-ring-grafted g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdSe for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(50):19137-19152.
- [16] Yan M, Pan X, Wang P, et al. Field-effect tuned adsorption dynamics of VSe<sub>2</sub> nanosheets for enhanced hydrogen evolution reaction [J]. Nano Letters, 2017, 17(7):4109-4115.
- [17] Yuan J, Wu J, Hardy W, et al. Facile Synthesis of single-crystal vanadium disulfide nanosheets by chemical vapor deposition for efficient hydrogen evolution reaction [J]. Advanced Materials, 2015, 27(37):5605-5609.
- [18] 田磊. 过渡金属钒基助催化剂在光催化制氢中的应用研究 [D]. 银川: 北方民族大学, 2021.
- [19] Peng X, Hu L, Wang L, et al. Vanadium carbide nanoparticles encapsulated in graphitic carbon network nanosheets: A high-efficiency electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. Nano Energy, 2016, 26: 603-609.
- [20] Meunier F, Delporte P, Heinrich B, et al. Synthesis and characterization of high-specific-surface-area vanadium carbide: Application to catalytic oxidation [J]. Journal of Catalysis, 1997, 169(1):33-44.
- [21] Chen X, Ke X, Zhang J, et al. Insight into the synergy of amine-modified S-scheme Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Se/porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and noble-metal-free Ni<sub>2</sub>P for boosting photocatalytic hydrogen generation [J]. Ceramics International, 2021, 47(10):13488-13499.
- [22] Lei Y, Ng K, Zhu Y, et al. Mo-activated VC as effective cocatalyst for an enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity of CdS [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139325.
- [23] Tian L, Min S, Wang F. Integrating noble-metal-free metallic vanadium carbide cocatalyst with CdS for efficient visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: 118029.
- [24] Hu T, Li Z, Lu L, et al. Inorganic-organic CdSe-diethylenetriamine nanobelts for enhanced visible photocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 555: 166-173.
- [25] Pu Y, Ma H, Sajben N, et al. Dependence of interfacial charge transfer on bifunctional aromatic molecular linkers in CdSe quantum dot sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes [J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(6):2907-2917.
- [26] Peng X, Huang C, Zhang B, et al. Vanadium carbide nanodots anchored on N-doped carbon nanosheets fabricated by spatially confined synthesis as a high-efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Power Sources, 2021, 490: 229551.
- [27] Ma W, Wan J, Fu W, et al. Heterostructures induced between platinum nanoparticles and vanadium carbide boosting hydrogen evolution reaction [J]. Applied Catalysis A, General, 2022, 633: 118512.
- [28] Li Z, Jin D, Wang Z. Synthesis of step-scheme In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdSe nanocomposite photocatalysts for hydrogen production [J]. Composites Communications, 2021, 24: 100618.
- [29] Du H, Liu Y, Shen C, et al. Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(8):1295-1306. ■