

硫基光催化剂在高效光催化制氢中研究进展

张晨阳¹, 顾春鹏², 韩长存³

(¹ 天津大学化工学院, 天津 300354; ² 中国石油大学(北京)新能源与材料学院, 北京 102249;

³ 湖北工业大学理学院, 湖北 武汉 430068)

摘要: 工业化的快速推进加剧了全球对能源消耗与碳排放的担忧, 氢能因其燃烧产物仅为水、来源丰富且燃烧热值高成为绿色能源体系的关键组成部分。光催化分解水制氢作为一种极具潜力的氢能生产技术, 其效率和实用性受可见光利用率低、光生电荷载流子快速复合等因素制约。硫基光催化剂凭借硫掺杂带来的优势, 在光催化领域展现出显著潜力, 可通过修饰材料能带结构来拓宽光响应范围、增强稳定性并抑制电荷复合。综述了硫基催化剂在光催化制氢中的最新研究进展, 重点探讨了CdS、In₂S₃、ZnS、ZnIn₂S₄和CdZnS等典型硫基光催化剂的特性及改性策略, 通过形貌工程、元素掺杂和负载助催化剂等手段, 可有效提升光催化剂性能。本研究为开发高效、稳定的光催化制氢催化剂提供了理论基础, 助力全球能源结构向绿色转型。

关键词: 光催化制氢; 硫基光催化剂; 催化剂优化; 异质结; 助催化剂

中图分类号: TQ 426.94

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 05-2338-21

Recent advances and perspectives on sulfide-based photocatalysts for hydrogen production

ZHANG Chenyang¹, GU Chunpeng², HAN Changcun³

(¹ College of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300354, China; ² College of New Energy and Materials, China University of Petroleum—Beijing, Beijing 102249, China; ³ College of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China)

Abstract: The accelerated industrialization has intensified global concerns over energy consumption and carbon emissions. Hydrogen energy, characterized by water-only combustion products, abundant availability, and high calorific value, constitutes a pivotal element in future energy systems. Photocatalytic water splitting represents a promising strategy for clean hydrogen production; however, its efficiency and practicality are limited by the constrained utilization of visible light and rapid recombination of photogenerated charges. Photocatalytic water splitting for hydrogen production is a highly promising hydrogen energy production technology, but its efficiency and practicality are limited by factors such as low visible light utilization and rapid recombination of photogenerated charge carriers. Sulfide-based catalysts leverage the advantages of sulfur doping to modify band structures, broadening the light response range, enhancing stability, and suppressing charge recombination. This review synthesizes recent advances in sulfide-based photocatalysts for hydrogen evolution, focusing on characteristic

收稿日期: 2025-09-28 修回日期: 2025-11-26

通信作者: 顾春鹏(1984—), 男, 博士研究生, guchunpeng@student.cup.edu.cn; 韩长存(1986—), 男, 博士, 副教授, hanchangcun@126.com

第一作者: 张晨阳(2004—), 男, 本科生, chenyang23579@tju.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103339)

引用本文: 张晨阳, 顾春鹏, 韩长存. 硫基光催化剂在高效光催化制氢中研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(5): 2338–2358

Citation: ZHANG Chenyang, GU Chunpeng, HAN Changcun. Recent advances and perspectives on sulfide-based photocatalysts for hydrogen production[J]. CIESC Journal, 2026, 77(5): 2338–2358

properties and modification approaches for representative systems including CdS, In_2S_3 , ZnS, ZnIn_2S_4 , and CdZnS. Performance enhancements are achieved through morphology engineering, elemental doping, and cocatalyst integration. Through the design of sulfur vacancies, the cyclic regeneration of sulfide-based materials is achieved, reducing reliance on precious metals, which aligns with the sustainability requirements for renewable materials. Collectively, this work establishes fundamental principles for developing efficient, stable photocatalytic systems, paving the way toward sustainable energy infrastructure transformation.

Keywords: photocatalytic hydrogen production; sulfur-based photocatalyst; catalyst optimization; heterojunctions; co-catalyst

引言

在工业化快速推进的当下,能源消耗与碳排放问题愈发严峻,全球对化石燃料的依赖导致了严重的环境问题,全球变暖进一步加剧^[1]。中国作为能源消耗大国,其节能减排政策对全球能源结构及气候变化影响深远。氢气(H_2)的燃烧产物仅为水,可实现真正零排放,来源广泛且燃烧热值极高,在全球能源结构中地位日益重要,氢能被视为未来能源体系中不可或缺的重要组成部分^[2-5]。

随着可持续发展成为时代主题,开发清洁氢气的生产方式迫在眉睫。光催化制氢是获取氢气的重要途径,然而该过程较为复杂,可见光利用率^[6]、光生电子和空穴的重组速率^[7]、光催化剂的表面活性位点以及比表面积^[7]等多种因素共同决定光催化制氢的效率与实际应用能力。作为光催化体系的核心,催化剂的核心价值在于协调捕获器到反应器的多步反应需求^[8],它不仅需要提供充足的活性位点以锚定反应物,还需通过合理的结构与电子特性,抑制载流子复合并降低反应能垒,最终实现光能到化学能的高效转化。这一多功能协同的设计逻辑,已成为多相催化领域提升反应效率的核心方向。在光催化过程中,助催化剂、染料敏化、牺牲剂、形貌调控以及元素掺杂等策略相互协同,可有效提升光催化制氢效率^[9]。

在光催化领域,金属有机框架(MOFs)^[10]材料与众多半导体材料如二氧化钛(TiO_2)^[11-14]、氧化锌(ZnO)^[15-16]、钒酸铋(BiVO_4)^[17-19]和石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)^[20-21]等虽展现出一定光催化活性,但在实际应用中仍存在光生电荷快速复合、光响应范围有限以及稳定性不足等问题^[22]。相较而言,硫基材料的优势契合高效光催化剂的核心需求,其能够改变材料的能带结构^[23],拓宽光催化剂的光响应范围,允许更多光子被吸收^[24],还有助于提高光催化剂的稳定

性,减少光生电荷复合。

尽管已有部分关于硫基光催化剂的综述发表,但这些研究多存在明显局限:或仅聚焦单一硫基体系,缺乏多个体系的系统对比;或侧重单一改性策略,未揭示形貌调控、元素掺杂、助催化剂负载的协同增效机制;或忽视硫空位缺陷的双重效应及最新研究进展,且缺乏统一标准下的性能横向对比,导致研究结论碎片化,难以指导高效催化剂的设计与产业化应用。本文将通过整合几种不同硫基催化剂体系的本征特性与改性路径,深度解析硫空位缺陷的双重效应及形貌调控、元素掺杂、助催化剂负载的协同增效逻辑,探讨硫基催化剂对光催化制氢技术未来发展的影响,为开发高活性、高选择性和高稳定性的析氢反应(HER)光催化剂,推动全球能源结构绿色转型奠定基础。

1 实验材料和方法

光催化制氢反应是将光能转化为化学能的过程,反应机理可分为如图1所示的4个主要阶段^[25]:

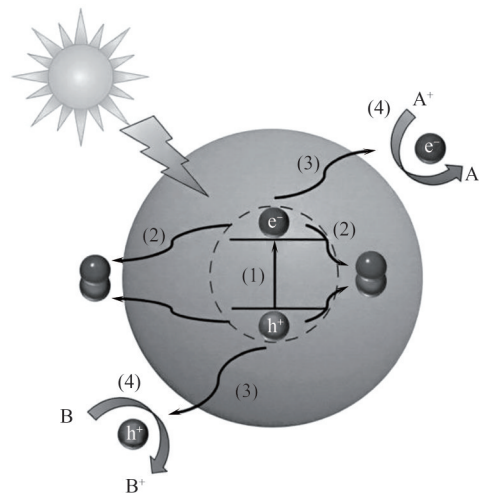


图1 光催化反应的基本步骤

Fig.1 The basic steps involved in a photocatalytic reaction

(1) 光激发使半导体价带(VB)中的电子(e^-)迁移到导带(CB), 同时在VB中留下空穴(h^+);

(2) 分离的电子和空穴通过电荷间的库仑力相互作用在半导体光催化剂表面或内部复合;

(3) 没有复合的电子和空穴迁移到光催化剂表面;

(4) 在半导体光催化剂表面, 参与氧化还原反应的光生电子和空穴形成脱附产物。

2 硫基催化剂的基本信息

硫基光催化剂因硫元素的独特作用, 有着带隙窄、可见光响应强、易形成硫空位缺陷、降能垒促电荷分离和可构建晶-非晶等界面加速电荷迁移等工业潜力优势, 在光催化领域中扮演着越来越重要的角色。

硫空位作为硫基光催化剂中典型的本征缺陷, 对载流子复合的影响呈现抑制与促进的双重效应, 核心取决于其构建的缺陷能级特性、浓度及材料体系。以 $ZnIn_2S_4$ 为例^[26], 首先, 硫空位作为 $ZnIn_2S_4$ 中典型的阴离子缺陷, 会打破晶格局部配位平衡, 在禁带中形成缺陷能级, 该能级可作为电子陷阱优先捕获导带光生电子, 避免电子与空穴直接复合。其次, 硫空位本身可作为催化活性中心, 增强反应物的吸附与活化能力, 硫空位富集的 $ZnIn_2S_4$ 对水分子的吸附能力显著提升, 加速HER的质子供给。再次, 硫空位诱导的晶格畸变与电子态重构, 可窄化 $ZnIn_2S_4$ 的带隙, 使光吸收边红移。缺陷能级的存在可作为电子跃迁的中间跳板, 降低电子从价带跃迁至导带的能垒, 进一步增强光生载流子的激发效率。然而需要注意的是, 硫空位在超薄相中形成的是深能级缺陷, 若浓度过高, 可能成为非辐射复合

中心^[27], 降低载流子迁移效率, 因此其作用依赖适度浓度与生长条件的精准调控, 并非越多越优。

2.1 硫化镉(CdS)

CdS具有极佳的可见光响应能力^[28], 在多种硫基光催化剂中展现突出的可见光捕获效率, 具备高还原能力^[29], 满足光解水析氢的热力学需求, 有利于还原反应的进行。此外, CdS的结构可调性显著, 可通过调控合成多种纳米结构来提升光生载流子分离效率与表面反应活性, 从而在光催化析氢性能方面表现卓越, 展现出优异的反应动力学和催化稳定性。

Zhao等^[30]设计了一种无贵金属的PANI/NCPP/CdS复合光催化剂, 聚苯胺(PANI)通过质子化胺基增强 H^+ 吸附, 从而与镍钴磷/镍钴磷酸(NCPP, NiCoP/NiCoPi)共同作用, 促进电荷分离, 同时PANI拓宽光吸收范围[图2(a)], 二者共同作用使PANI/NCPP/CdS复合光催化剂析氢速率较纯CdS提升426倍。研究人员创新性地使用NiCoP/NiCoPi助催化剂, 将NiCoP作为析氢助催化剂, NiCoPi作为氧化助催化剂, 形成二者共同作用的双功能异质结, 高效地促进电荷分离过程, 同时引入聚苯胺(PANI)作为导电聚合物, 利用其胺基质子化特性富集催化剂表面 H^+ 并构建快速电荷传输通道。结构表征证实NCPP与PANI均匀负载于CdS纳米棒表面[图2(b)], 形成“核-壳”协同界面。性能测试表明, PANI/NCPP/CdS在可见光照下, 析氢速率达 $170.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 在420 nm处表观量子产率(AQY)高达49%, 且连续反应32 h保持稳定, 优异的析氢速率主要归因于NiCoP/NiCoPi的电荷分离协同效应与PANI介导的质子吸附强化。该工作为设计低成本、高效稳定的光催化制氢体系提供了“双功能助催化剂+导电聚合物”的创新策略, 推动了CdS在可再生能源领域的实际应用。

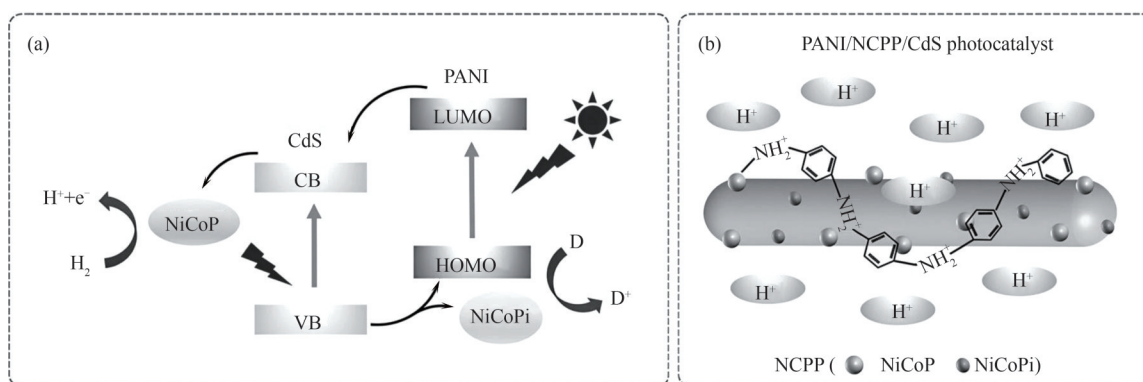


图2 (a)电荷分离及光催化机理示意图;(b)PANI和NCPP的CdS纳米棒示意图^[30]

Fig.2 (a) Diagram illustrating charge separation and photocatalytic mechanism; (b) Schematic of CdS nanorods loaded with PANI and NCPP^[30]

Zhang 等^[29]为解决 CdS 电荷复合快、析氢反应动力学迟缓的问题,开发了一种非晶态 Ni@NiS_x 与晶态 CdS 纳米棒耦合的异质结构催化剂 Ni@NiS_x-CdS [图 3(a)],通过部分还原策略精准调控界面电子结构与活性位点的化学环境,最优的 Ni@NiS-CdS 光催化剂析氢速率可达 78.7 mmol·g⁻¹·h⁻¹,约为纯 CdS 的 18.3 倍,优于许多已报道的 CdS 基光催化剂[图 3(b)].研究人员利用谷胱甘肽(GSH)的配位作用与硼氢化钠(NaBH₄)的还原能力,在 CdS 表面构建由金属 Ni 纳米簇(1~3 nm)与无定形 NiS_x 组成的双功能助催化层,通过形成 Cd-S-Ni 键桥增强界面电荷耦合。该团队创新性地通过非晶-晶态异质结的梯度功函数差异(Ni@NiS_x 的 4.8 eV 与 CdS 的 5.2 eV)驱动光生电子的定向迁移,同时利用非晶态材料的结构无序性激发更多的不饱和位点,为设计高效光催化剂提供了新的思路。

Ding 等^[31]通过模板辅助阳离子交换法,利用不同形貌(八面体、立方体、球体)的氧化亚铜(Cu₂O)为模板,经过硫化、酸刻蚀和阳离子交换,制备具有不同暴露晶面的中空 CdS 纳米结构。他们发现 CdS {101}晶面的吸附自由能较低($\Delta G_{\text{H}}=0.067$ eV),这样的特性对于载流子的分离更加有利。CdS 独特的中空结构具有多重光反射的作用,很大程度上可增强

光吸收能力,薄壳的结构可缩短载流子迁移距离,提高析氢速率。该工作首次揭示了{101}晶面在光催化析氢中的优势,为 CdS 光催化剂设计提供了崭新的双重优化策略,推动了晶面效应从理论筛选到实际催化体系的应用转化。

Islam 等^[32]采用多种方法制备出三类 CdS 基异质结,其中 NiCoP-g-C₃N₄/CdS 复合催化剂在模拟体系下,产氢率达 55.63 mmol·g⁻¹·h⁻¹,420 nm 光下 AQY 达到 70%,较纯 CdS 提升 4.6 倍。研究人员用溶剂热法构建 MoS₂/CdS 异质结,通过 MoS₂ 纳米片与 CdS 纳米棒的界面耦合形成 type-II 电荷传输路径;用光沉积法将 0.75% (质量分数) Ti₃C₂ MXene 负载于传统 CdS 催化剂上,利用 MXene 的高导电性构建 Schottky 结;利用水热法制备 ZnS/CdS 核壳结构。他们首次系统量化了不同异质结类型的电荷分离效率差异,为 CdS 基催化剂的界面工程提供了可复制的参数。

2.2 硫化铟(In₂S₃)

In₂S₃ 具有窄带隙^[33]、对可见光响应显著的特点,属于直接带隙半导体,其独特的层状结构^[34]赋予其高载流子迁移率。因可制备成纳米球、纳米片等多维结构,可有效增大比表面积,通过缺陷调控或构建异质结优化电荷分离,其在光催化析氢等领域表现出高活性与稳定性。

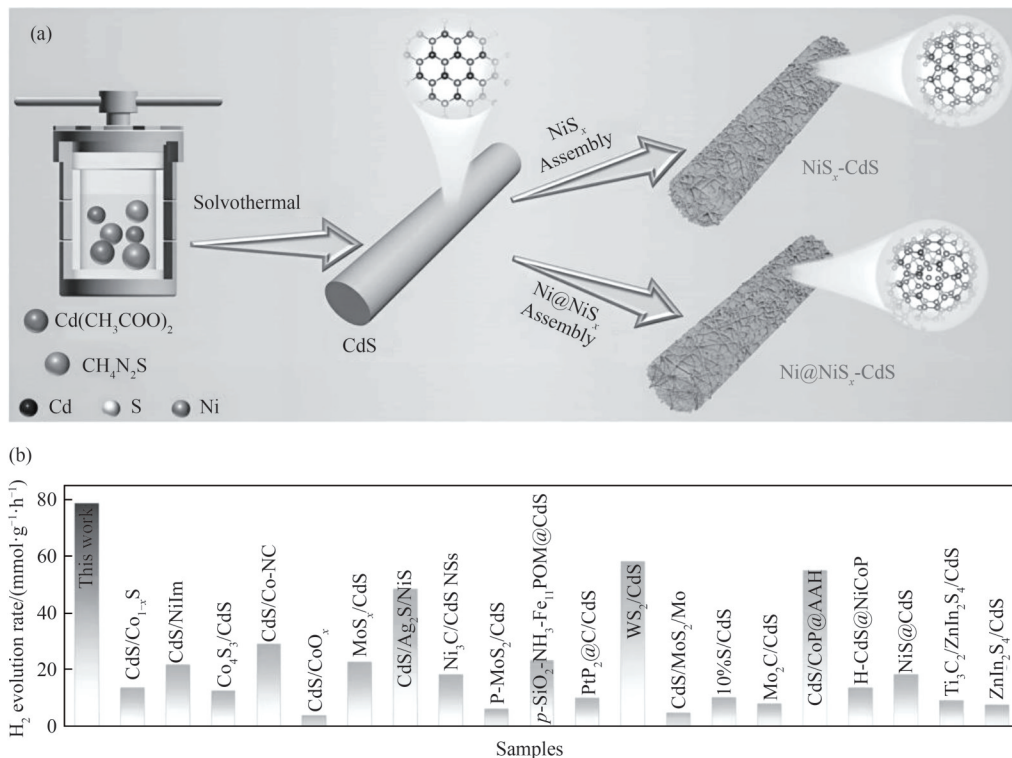


图3 (a)Ni@NiS_x-CdS 光催化剂的合成过程示意图;(b)不同 CdS 基光催化剂的析氢速率对比^[29]

Fig.3 (a) Schematic of the synthetic process; (b) Comparison of the H₂ evolution rate with other photocatalysts in recent works^[29]

Zhang 等^[35]通过光沉积法将高分散 PdS 纳米颗粒作为氧化助催化剂负载于超薄 In_2S_3 纳米片表面, 制备过程如图 4(a)所示, 利用 Pd—S—In 键构建紧密的 0D—2D 异质结界面, 借助 In_2S_3 与 PdS 的功函数差异形成由 In_2S_3 指向 PdS 的内建电场。光催化过程如图 4(b)所示, In_2S_3 产生的光生空穴通过内建电场定向迁移至 PdS, 避免其与电子复合, 同时激发的光生电子用于析氢反应。所制备的 3%(质量分数)PdS/ In_2S_3 复合材料在可见光下析氢速率达 $142.27 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$, 为纯 In_2S_3 的 149.8 倍, Pt 修饰体系的 13.3 倍[图 4(c)、(d)]。该工作以非贵金属 PdS 的空穴捕获机制突破传统电子收集模式, 不仅做到了以 PdS 替代 Pt, 达到降本提效的效果, 而且由于 PdS 的覆盖, 形成了独特的保护壳层, 在一定程度上减少 In_2S_3 的光腐蚀, 使光催化剂循环 4 次后仍保持 95% 的活性[图 4(e)], 显著优于传统的纯 In_2S_3 。

Zhang 等^[36]通过原位硫化及液相腐蚀工艺, 构建了硫空位缺陷修饰的 $\text{CoS}_x@V_s\text{-In}_2\text{S}_3$ 核-壳异质结光催化剂, 其形貌结构如图 5(a)~(c)所示。 CoS_x 核与 In_2S_3 壳的紧密界面及硫空位诱导的电子结构重构, 显著提升了光生电荷分离效率与表面反应活性。 $\text{CoS}_x@V_s\text{-In}_2\text{S}_3$ 催化剂在可见光下产氢速率达 4.136

$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是纯 In_2S_3 的 8.23 倍[图 5(d)、(e)], 且经 150 h 连续反应活性保持率超 90%[图 5(f)]。析氢活性的提升归因于 CoS_x 核的多孔空心结构增强光散射与传质效率, In_2S_3 壳层的超薄纳米片提供高密度活性位点, 硫空位的引入重构 In_2S_3 表面电子结构, 使 In 原子成为高效析氢中心, 电子通过 $\text{CoS}_x/\text{In}_2\text{S}_3$ 界面内建电场定向迁移[图 5(g)], 硫空位作为电子陷阱延长载流子寿命, 其寿命从 448 ps 提升至 946 ps, 同时降低 H^* 吸附能垒。

Guo 等^[37]开发了等离子体风辅助表面非晶化技术, 创新性地 在 In_2S_3 纳米片表面构建晶-非晶(C-A)界面[图 6(a)], 这种晶-非晶界面将带隙从 1.7 eV 降低至 1.5 eV, 可有效加速载流子的分离, 吸收边也从 650 nm 红移至 800 nm[图 6(b)、(c)]。同时, 通过等离子体风轰击来调控原子排列, 形成内层结晶、表层非晶的独特等离子体风辅助处理的 In_2S_3 (P- In_2S_3)结构[图 6(d)~(f)], 该结构通过不饱和配位环境优化电子分布, 使 S 原子作为活性中心富集电子。P- In_2S_3 在 380 nm 处 AQY 达 26.2%, 光生载流子利用率得到显著提升。在析氢性能测试中, P- In_2S_3 与 In_2S_3 均制备在氟掺杂锡氧化物(FTO)玻璃基底上, 形成均匀分布的纳米片结构, 测试时以固定面积的催化剂

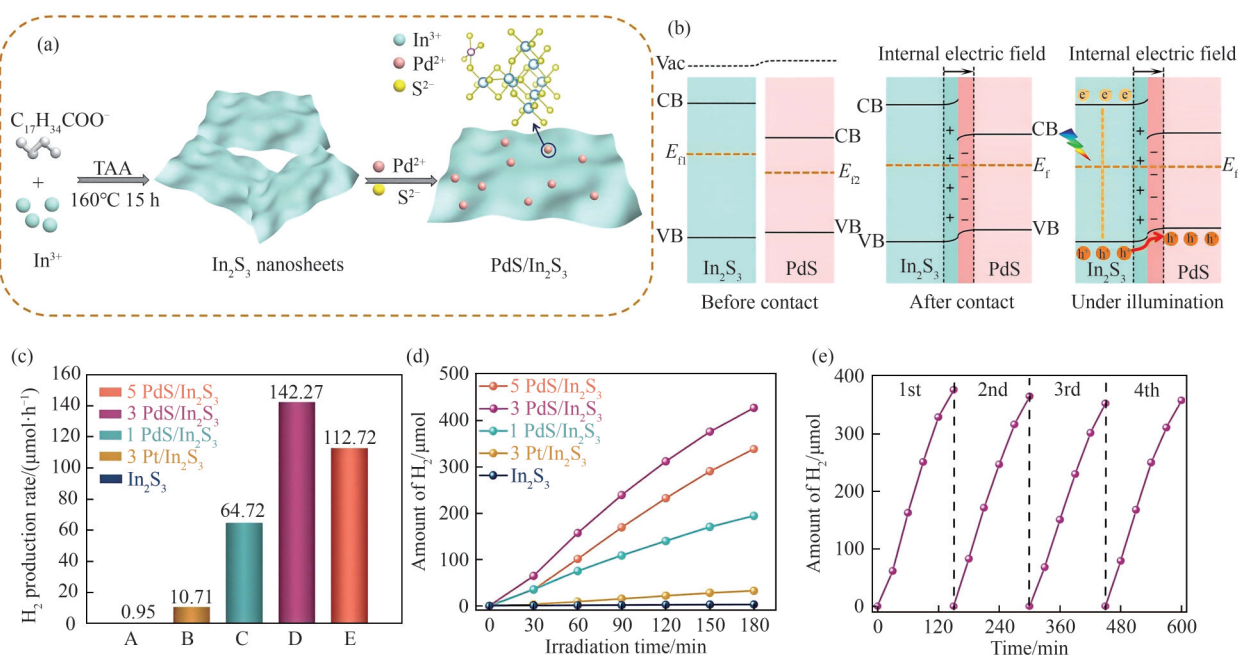


图 4 PdS/ In_2S_3 催化剂的制备流程示意图(a)和内建电场形成示意图(b); 负载不同助催化剂和不同负载量的产氢速率对比图(c)和产氢性能图(d); (e) 3PdS/ In_2S_3 产氢稳定性测试^[35]

Fig.4 Schematic illustration of the fabrication for PdS/ In_2S_3 catalyst (a) and the internal electric field formation between PdS and In_2S_3 (b); Comparison of the hydrogen evolution rate (c) and amount of H_2 generation for the as-prepared samples; (e) Stability test of H_2 generation for the 3PdS/ In_2S_3 composite^[35]

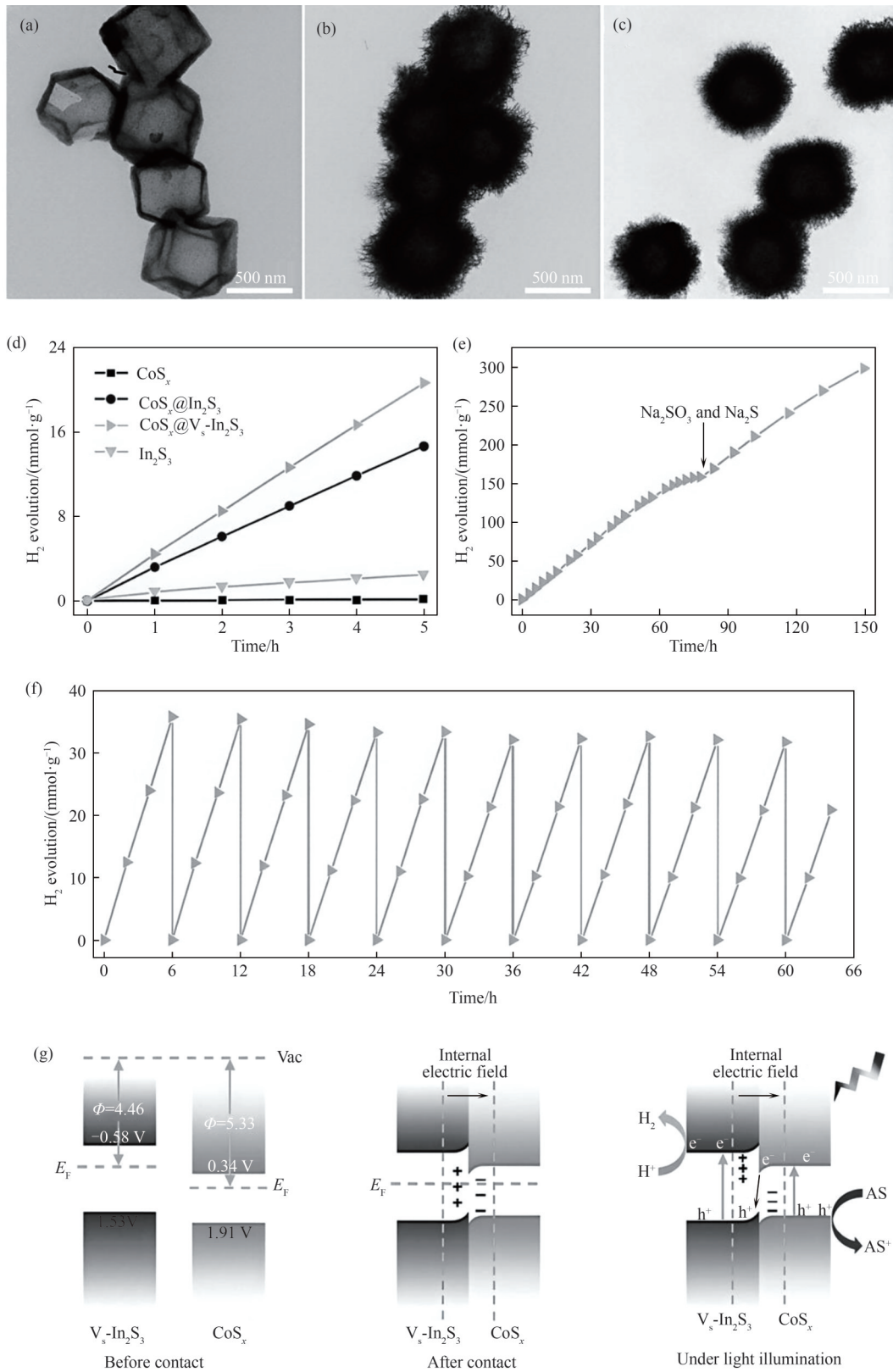


图5 (a) CoS_x 、(b) $\text{CoS}_x@\text{In}_2\text{S}_3$ 和(c) $\text{CoS}_x@V_s-\text{In}_2\text{S}_3$ 的透射电镜(TEM)图像;(d)光催化产氢性能图; $\text{CoS}_x@V_s-\text{In}_2\text{S}_3$ 核壳光催化剂的稳定性测试(e)、循环产氢测试(f)和产氢反应机制示意图(g)^[36]

Fig.5 Transmission electron microscope (TEM) images of CoS_x (a), $\text{CoS}_x@\text{In}_2\text{S}_3$ (b), and $\text{CoS}_x@V_s-\text{In}_2\text{S}_3$ (c); (d) Photocatalytic hydrogen-evolution rate of CoS_x , In_2S_3 , $\text{CoS}_x@\text{In}_2\text{S}_3$, and $\text{CoS}_x@V_s-\text{In}_2\text{S}_3$ catalysts; Stability test (e), cyclic hydrogen production test (f), and schematic diagram of the hydrogen evolution reaction mechanism (g) of the $\text{CoS}_x@V_s-\text{In}_2\text{S}_3$ core-shell photocatalyst^[36]

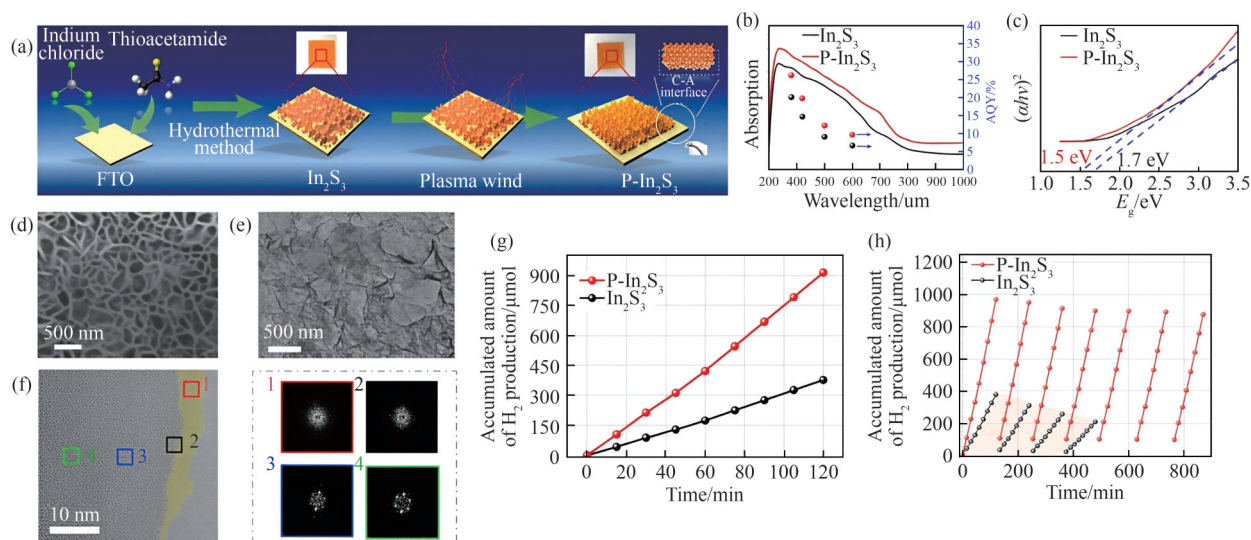


图 6 (a)P-In₂S₃样品的制备流程图;(b)AQY;(c)基于光吸收光谱的带隙计算;P-In₂S₃样品的扫描电子显微镜(SEM)图(d)、TEM图(e)、HRTEM图(f)(后方的4个方框区域显示了傅里叶变换);(g)不同样品的累积产氢量;(h)P-In₂S₃的7次光催化产氢循环与纯In₂S₃的4次循环对比^[37]

Fig.6 (a)The schematic of the fabrication process of the sample P-In₂S₃; (b) The light absorption spectra and AQY; (c) The bandgap calculation based on the light absorption spectra; The SEM image (d), TEM image (e), high-resolution SEM(HRTEM) image (f) of the P-In₂S₃ sample (the Fourier transforms of the image involving the four box areas are displayed); (g) Accumulated amount of hydrogen production of different samples; (h) Seven photocatalytic hydrogen production cycles of the P-In₂S₃ vs. four cycles of the bare In₂S₃^[37]

进行析氢反应评估。其中P-In₂S₃的析氢速率为457.35 μmol·cm⁻²·h⁻¹,是纯In₂S₃的2.7倍[图6(g)],在多次循环后,P-In₂S₃的产氢量仅下降约8%,而纯In₂S₃在4次循环后衰减超过50%[图6(h)],证明C-A层通过结构重构成功抵抗光腐蚀。这项研究颠覆了催化活性依赖异质结的传统认知,证明单一材料的表面非晶化可通过电子结构重构实现性能跃升,这种创新为设计开发不依赖贵金属的光催化剂开辟了全新的思路,为工业化设计提供了新的方向。

Kaur等^[38]通过化学气相沉积与水热法原位耦合,借助WO₃纳米棒在In₂S₃表面的定向生长,构建紧密界面的2D-1D异质结,形成In₂S₃与WO₃的Type-II能带排列,制备出2D-1D In₂S₃-WO₃ Type-II型异质结硫基光催化剂。所制备的In₂S₃-WO₃异质结在模拟太阳光照射下,光电流密度达5.7 mA·cm⁻²,为纯In₂S₃纳米薄片的6倍、纯WO₃纳米棒的8倍,产氢性能得到显著提升。该工作以非贵金属WO₃与In₂S₃构建低维异质结,一方面通过Type-II能带排列与内建电场实现高效电荷分离,另一方面借助WO₃的保护作用减少In₂S₃被光腐蚀,显著提升催化剂稳定性,为制造低成本、高稳定的硫基催化剂提供新思路。

2.3 硫化锌(ZnS)

ZnS的宽带隙具有优异的能带结构,使其易于与氧化物等材料构建异质结,通过能带匹配促进光生电荷分离,提升催化效率。同时,其晶体结构稳定,表面易形成硫空位等缺陷,耐光腐蚀性能优异,在光催化制氢领域有卓越的表现。

Bao等^[39]利用阴离子交换法制备ZnO/ZnS异质结构纳米棒阵列(HNRAs)[图7(a)-(c)],n-p异质结使ZnS的CB位于比ZnO更负的电位,VB比ZnO更负。在光照下,ZnS壳层的CB产生的电子转移到ZnO核VB,而ZnO核VB产生的空穴转移到ZnS的壳层[图7(d)]。由于ZnS的作用,有效地增加载流子的产率和寿命,阻碍了电子与空穴的复合,从而显著增加光催化的性能,0.05 g的ZnO/ZnS HNRAs在模拟太阳光照射下的最大产氢速率为19.2 mmol·h⁻¹,远高于单一ZnO NRAs和ZnS NRAs的产氢速率。

Zhang等^[40]采用热回流法合成ZnIn₂S₄/CNTs/ZnS三元异质结纳米复合材料(ZCZ-3),ZnS在与ZnIn₂S₄和CNTs构建异质结的过程中,能够保持自身的结构和化学性质稳定。通过多次测试和反应循环,ZCZ-3样品产氢能力几乎未有下降[图8(a)],通过反应前后XRD对比谱图[图8(b)]也可以看出,ZnS的晶体结构未发生明显变化,这表明其具有良好的抗分解和

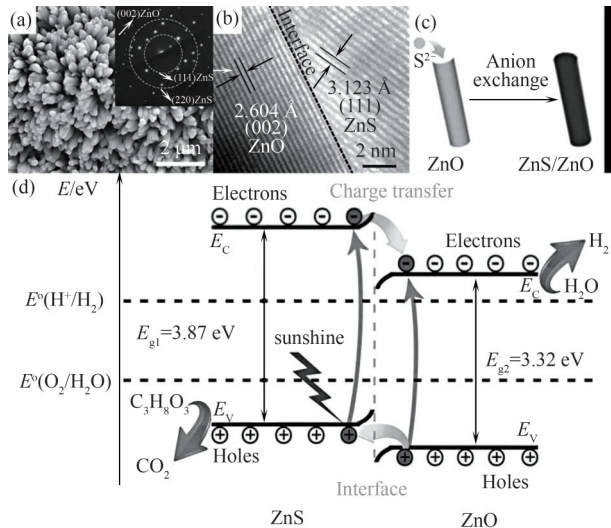


图7 ZnO/ZnS异质结构纳米棒阵列的高分辨率SEM图像(a)、HRTEM图像(b);(c) ZnO核(黑色)上ZnS(灰色)壳的阴离子交换生长反应方案;(d)电荷转移过程^[39](1 Å=0.1 nm)

Fig.7 (a)HRTEM images of ZnO/ZnS HNAs (inset: the crystallographic character of the single crystal ZnO core and the polycrystalline ZnS shell); (b) HRTEM images of a single ZnO/ZnS HNR; (c) Scheme of the anion-exchange growing reaction for ZnS (grey) shell on ZnO core (black); (d) The charge-transfer process in ZnO/ZnS HNRAs^[39]

抗变质能力,可为光催化体系提供可靠的基础,确保光催化反应能够可持续地、稳定地进行。

Kang等^[41]通过溶剂热法制备Cd-Cu共掺杂的CdS/CuS/ZnS三元异质结硫基光催化剂,表现最佳的Cd:Cu=2:5的C2C5样品产氢速率达6401.06 μmol·g⁻¹·h⁻¹,是未掺杂Cd的样品的4倍以上;425 nm波长下AQY达38.3%,远高于同类硫化物催化剂;循环20 h后产氢活性无明显衰减,仅由于牺牲剂消耗出现轻微波动,稳定性远超纯ZnS。

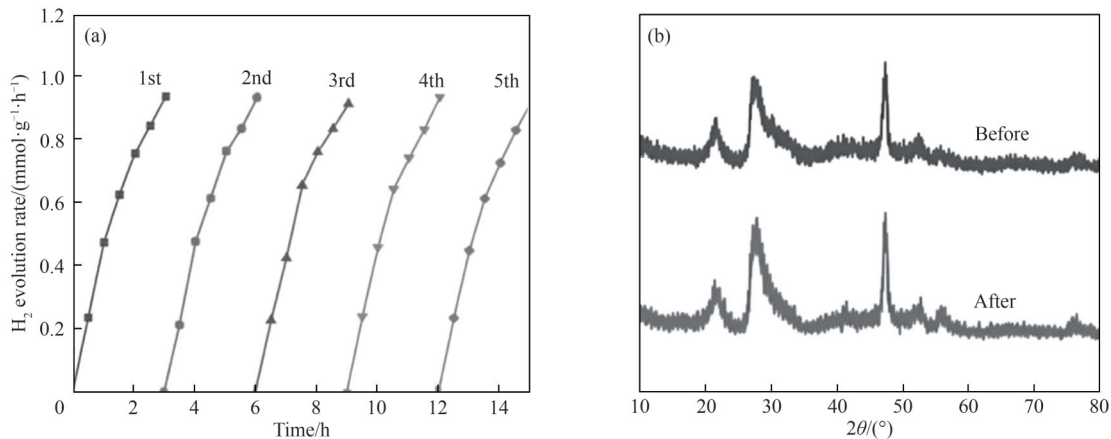


图8 (a)ZCZ-3的循环稳定性测试和(b)光催化析氢反应前后的XRD谱图^[40]

Fig.8 (a)Cycle stability test of the ZCZ-3 and (b) XRD before and after photocatalytic hydrogen evolution reaction^[40]

该团队通过引入过量硫源,原位形成以ZnS为基底、CdS和CuS均匀分散的三元晶体结构。ZnS经Cd-Cu共掺杂后带隙窄化至1.73 eV,可见光吸收显著增强;光照下,CdS作为电子捕获中心,将光生电子转移至表面用于将H⁺还原产生H₂,同时将空穴传递至CuS价带,最终由Na₂S和Na₂SO₃牺牲剂消耗空穴,显著抑制载流子复合;此外,ZnS晶格中形成的硫空位和锌空位提供中间能级陷阱,进一步抑制载流子复合。该团队无须采用贵金属助催化剂,通过不同组分比例精准调控,在提升产氢效率的同时缓解了CdS、CuS的光腐蚀问题,为生产低成本、高效硫化物光催化剂的设计提供了新路径。

如今ZnS基光催化剂的研究聚焦于新型异质构建与长效稳定性优化,可见ZnS虽因宽带隙限制其单独应用,但作为异质结组分时,其结构稳定性与能带调控兼容性可显著提升复合体系的催化效率与耐久性,为其他宽带隙硫基催化剂的创新和应用提供一种通过与其他材料形成新异质结而协同增效的思路。

2.4 硫铟锌(ZnIn₂S₄)

ZnIn₂S₄作为一种层状三元硫化物,具有优秀的可见光响应能力^[42],其独特结构可提供丰富的活性位点,同时结构可修饰性强^[43]。与碳纳米管等材料复合后,可通过强界面接触作用加速电荷转移,使产氢效率显著提升,兼具高效催化活性与低成本优势,在构建多元异质结光催化体系中有亮眼表现^[44]。

Su等^[45]采用微波辅助法和水热法制备出具有结构差异化的两种ZnIn₂S₄材料,分别为M-ZIS和H-ZIS。通过如图9所示的SEM和AC-TEM图可清晰地观察到,H-ZIS型ZnIn₂S₄具有丰富的硫空位缺陷

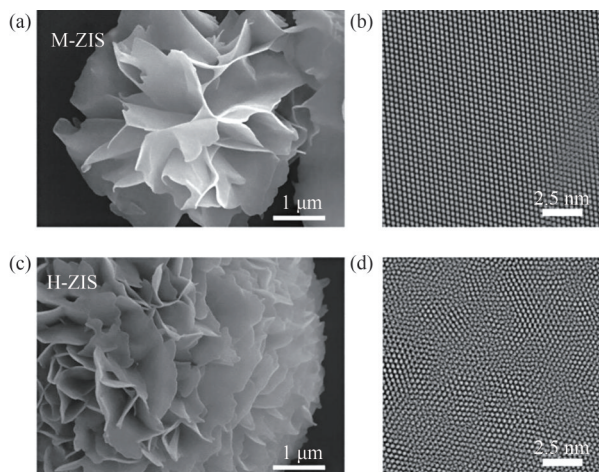


图9 M-ZIS的(a)SEM和(b)AC-TEM图;H-ZIS的(c)SEM和(d)AC-TEM图^[45]
Fig.9 (a)SEM and (b)AC-TEM of M-ZIS; (c)SEM and (d)AC-TEM of H-ZIS^[45]

和相对无序的晶格结构。在性能测试中,未添加助催化剂时,晶格更有序、缺陷更少的M-ZIS在光生载流子分离方面表现更优。在4 h实验中,M-ZIS产氢量为32.9 μmol,为H-ZIS产氢量13.2 μmol的2.5倍。这归因于缺陷位点充当电子空穴复合中心,其捕获电子或空穴的行为会导致电子空穴对快速复合,从而在结果上阻碍光生载流子的分离。然

而,当引入Pt作为助催化剂时,缺陷位通过与Pt的强电子耦合,转化为高效的催化活性位点,显著地提高了光催化析氢的性能。

Du等^[46]利用水热法通过改变溶剂合成一单元层ZnIn₂S₄双层(B-ZIS)和半单元层ZnIn₂S₄单层(M-ZIS)光催化产氢催化剂,并在M-ZIS的制备过程中增加硫代乙酰胺(TAA)的用量,成功引入硫空位得到M-ZIS-S。通过紫外-可见(UV-vis)吸收光谱测试,M-ZIS-S吸收边发生红移且光吸收能力相比于B-ZIS有较大的提升(图10)。硫空位的引入使ZnIn₂S₄的带隙从2.39 eV降低为2.31 eV,从而提高光吸收能力。此外,硫空位的存在还改变了ZnIn₂S₄表面的物理性质,比表面积达到82.53 m²·g⁻¹,比M-ZIS的75.41 m²·g⁻¹和B-ZIS的61.66 m²·g⁻¹更高,从而引入了更多表面活性位点,提高了光催化性能。

Chen等^[47]通过水热法制备ZnIn₂S₄纳米材料,经原位光还原法将Ni簇沉积于ZnIn₂S₄纳米花上[图11(a)],制备出不同Ni含量的Ni/ZnIn₂S₄复合材料。其中,2%(质量分数)Ni/ZnIn₂S₄样品[图11(b)]在可见光下的产氢速率高达22.2 mmol·g⁻¹·h⁻¹,是纯ZnIn₂S₄的10.6倍,在450 nm单色光下的AQY达56.14%,同时具有良好的稳定性和可重复性。Ni团簇作为助催化剂,不仅提供了丰富的活性位点,还

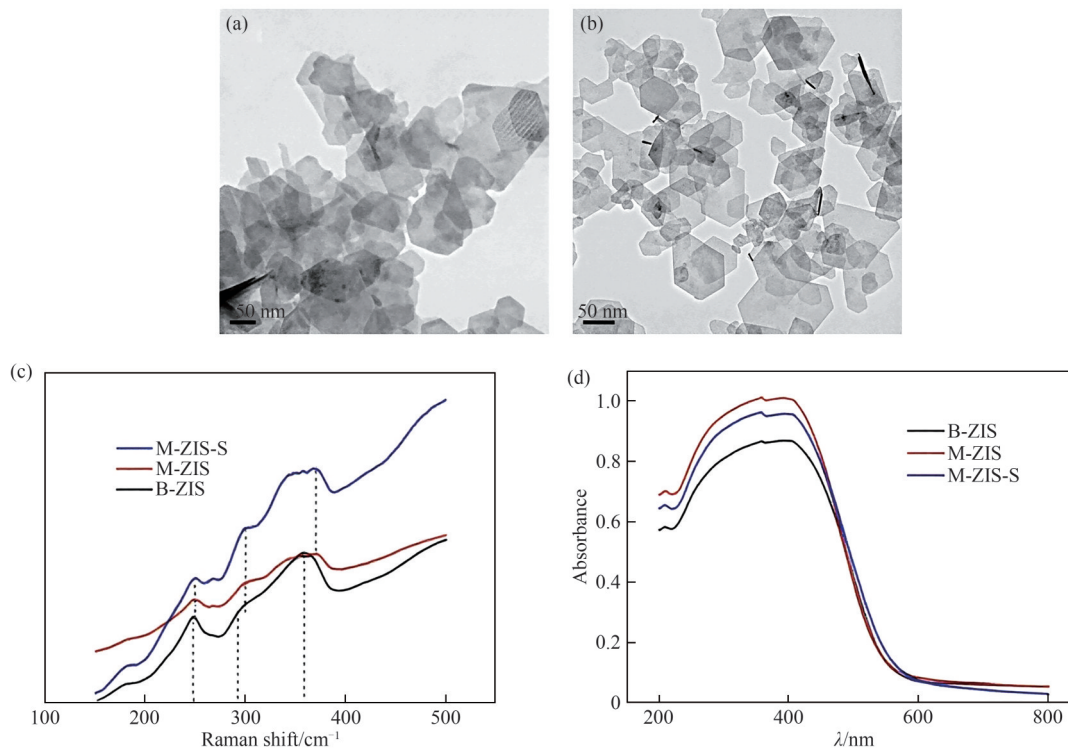


图10 B-ZIS (a)和M-ZIS (b)的TEM图像;B-ZIS、M-ZIS和M-ZIS-S的拉曼光谱(c)和UV-vis吸收光谱图(d)^[46]
Fig.10 The TEM images of B-ZIS (a) and M-ZIS (b); The Raman spectra (c) and UV-vis DRS (d) of B-ZIS, M-ZIS and M-ZIS-S^[46]

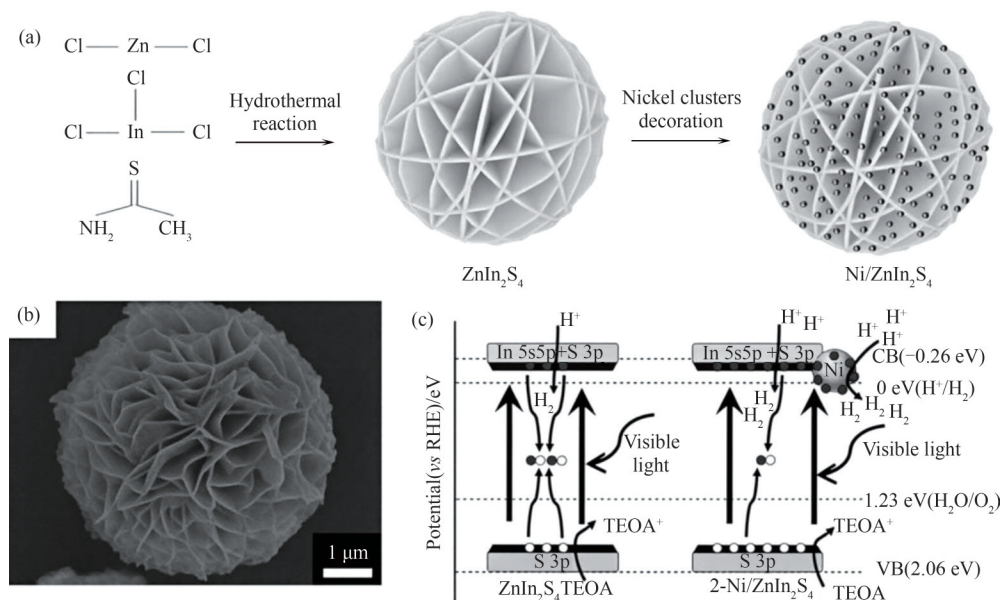


图 11 (a) Ni/ZnIn₂S₄的合成过程示意图;(b) 2%(质量分数) Ni/ZnIn₂S₄的SEM图像;(c) ZnIn₂S₄和2%(质量分数)Ni/ZnIn₂S₄的析氢反应机理示意图^[47]

Fig. 11 (a) The schematic synthetic process of Ni/ZnIn₂S₄; (b) SEM images of 2%(mass)Ni/ZnIn₂S₄; (c) The schemed mechanism of ZnIn₂S₄ and 2%(mass) Ni/ZnIn₂S₄ for H₂ evolution^[47]

能有效加速光生电子-空穴对的分离与迁移。在可见光照射下, ZnIn₂S₄的VB电子被激发至CB, 光生电子通过化学相互作用从 ZnIn₂S₄的CB转移至Ni团簇, 减少电子-空穴对的复合, 进而促进H⁺还原为H₂, 而空穴则被三乙醇胺(TEOA)消耗[图 11(c)], 最终显著提升了光催化制氢性能。

Ullah等^[48]采用两步水热法制备 ZnIn₂S₄/N-rGO S型异质结硫基光催化剂, 其可见光产氢率达 2847 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 分别是纯 ZnIn₂S₄的 9.7倍、ZnIn₂S₄/rGO的 1.6倍; 420 nm波长下AQY达 27.24%, 连续循环 20 h后活性仍保持稳定, 反应后晶体结构无明显变化, 无明显光腐蚀。该催化剂以 ZnIn₂S₄为可见光响应主体, N-rGO为电子传输与活性增强组分, 二者形成紧密界面作用, N-rGO的氮掺杂引入缺陷位点, 使材料的比表面积提升至 73.6 m²·g⁻¹, 同时窄化带隙, 使吸收边红移, 拓展了光吸收能力; 通过S型异质结能带排列, 内建电场驱动电荷定向转移, 光照下 ZnIn₂S₄导带光生电子与N-rGO价带空穴复合, 保留N-rGO导带的高还原能力用于H⁺还原, ZnIn₂S₄价带空穴则被TEOA牺牲剂消耗, 显著抑制载流子重组过程。该团队首次将异质结构建与杂原子掺杂协同, 将N-rGO既作为异质结构构建S型电荷传输路径, 又通过氮掺杂引入缺陷, 增大比表面积, 同步解决 ZnIn₂S₄载流子复合快、光吸收范围窄、活性位点不足的问题, 为低成本高效硫

基光催化剂的设计提供了协同改性的新思路。

2.5 硫锌镉(CdZnS)

CdZnS作为固溶体光催化剂, 可通过调节Zn/Cd比例来灵活调控带隙, 拓宽可见光吸收范围^[49]并优化能带结构, 其二维介孔超薄纳米片、一维纳米棒等结构具有高比表面积、短载流子迁移路径和丰富活性位点^[50]。此外, 还可以通过界面效应来加速电荷分离, 可显著提升析氢效率, 同时具有优异稳定性, 有效克服单一硫基材料如CdS易腐蚀、ZnS可见光响应弱等缺陷, 兼具高效性与经济性。

Xue等^[51]通过化学转化策略, 以无机-有机杂化材料ZnS(en)_{0.5}为模板, 经过溶剂热阳离子交换以及水热法脱去乙二胺(en)分子, 成功制备出具有六方纤锌矿结构的二维介孔超薄Cd_{0.5}Zn_{0.5}S(en)_x纳米片, 其形貌结构如图 12所示。Cd_{0.5}Zn_{0.5}S(en)_x纳米片厚度仅为 1.5 nm, 孔径仅有 20.6 nm, 比表面积为 62.4 m²·g⁻¹, 在纯水中无助催化剂时, 析氢速率达 1395 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是同类裸催化剂中的最高值。优异的光催化析氢性能归因于其短载流子迁移路径、高比表面积及丰富的活性位点。当进一步负载NiCo₂S₄形成肖特基结异质结构后, 复合材料在TEOA体系中析氢速率提升至 62.2 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 纯水中达 2436 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 这表明界面电荷转移电阻得到显著降低, 光生电子-空穴分离效率显著提高。该研究提出的模板转化法为CdZnS基催化剂的

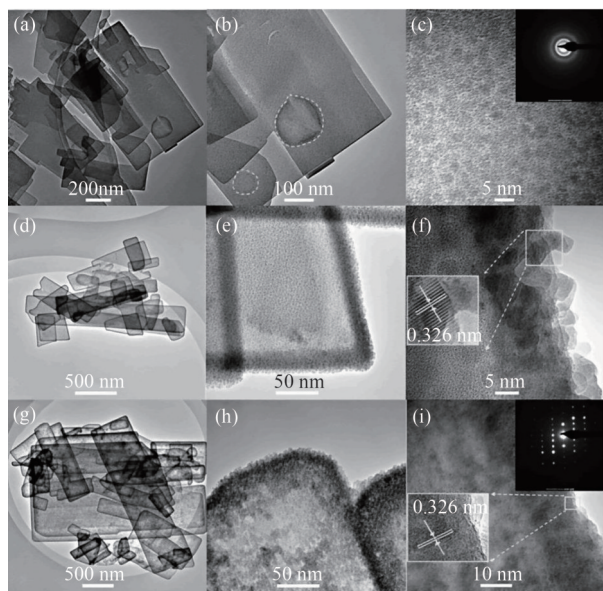


图12 TEM图像:(a)~(c)ZnS(en)_{0.5}、(d)~(f)Cd_{0.5}Zn_{0.5}S(en)_x和 (g)~(i)Cd_{0.5}Zn_{0.5}S纳米片^[51]

Fig.12 TEM images of ZnS(en)_{0.5} [(a)~(c)], Cd_{0.5}Zn_{0.5}S(en)_x [(d)~(f)], and Cd_{0.5}Zn_{0.5}S [(g)~(i)] nanosheets^[51]

二维结构设计提供了新路径,肖特基结的构建策略为高效光催化体系的开发提供了理论依据。

Yu等^[52]通过溶剂热法成功制备富含硫空位的

一维纳米棒状结构的Cd_{0.6}Zn_{0.4}S(1D CZS NR)纳米材料,其形貌结构如图13(a)、(b)所示,晶格中有明显的堆叠缺陷(SF)[图13(c)、(d)]。在测试的Na₂S/Na₂SO₃牺牲剂体系中,Cd_{0.6}Zn_{0.4}S纳米棒的析氢速率达59.3 mmol·g⁻¹·h⁻¹,是纯CdS纳米棒的20倍,负载1% Pt后进一步提升至72.8 mmol·g⁻¹·h⁻¹[图13(e)],且在25 h稳定性测试中活性保持率超90%[图13(f)],高的析氢速率主要归因于Cd_{0.6}Zn_{0.4}S中SF结构存在硫空位,可作为电子捕获位点,大幅抑制光生载流子复合,同时1D纳米棒结构提供直接电荷传输路径,共同提升光催化制氢性能,这种通过一维结构设计与硫空位缺陷工程协同提升CdZnS光催化析氢性能的策略,为硫基催化剂开发提供了新思路。

Song等^[53]利用水热法合成CdZnS固溶体,并结合程序升温还原法负载非晶态硼化镍(NiB),构建NiB/CdZnS复合光催化剂[图14(a)~(c)]。研究人员将非晶态NiB引入CdZnS固溶体体系,借助其无定形结构的高表面活性位点及更强的电子捕获能力显著提升电荷分离效率,且非晶态NiB在半稳定状态下表面大量不饱和配位原子形成高效析氢活性中心,使体系在测试中表现出卓越的析氢能力。在析氢性

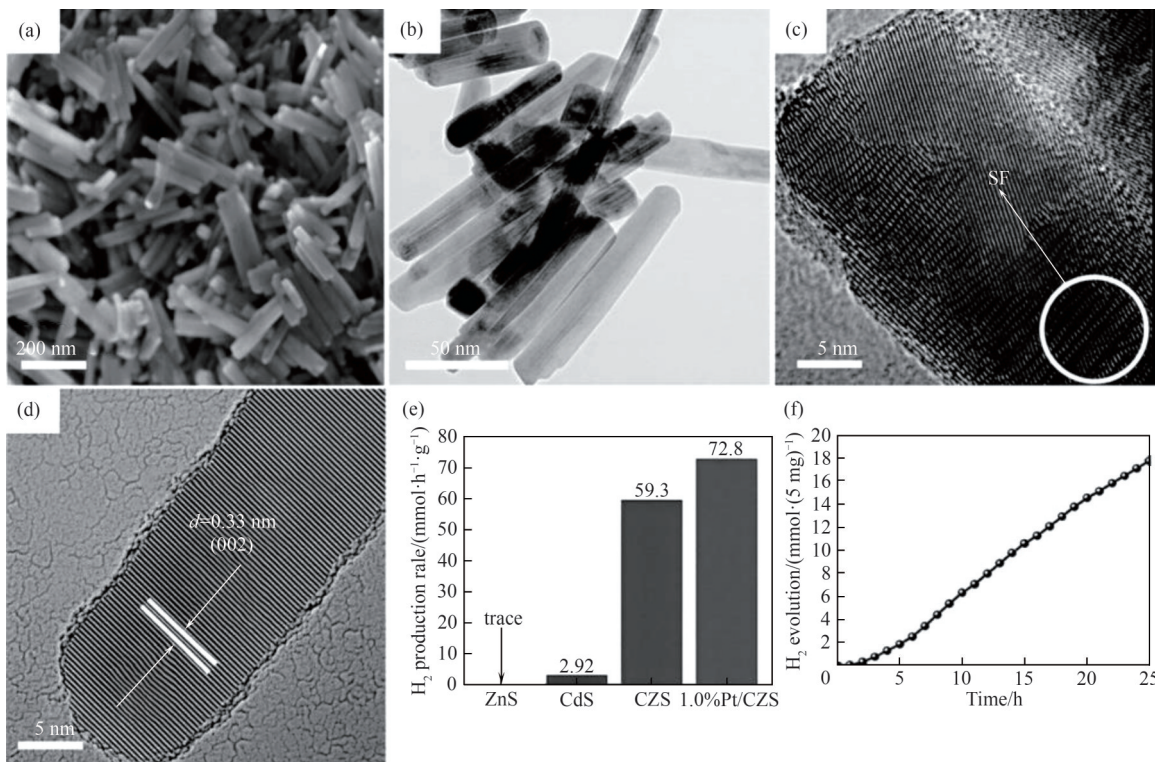


图13 CZS纳米棒的SEM (a)、TEM (b)和HRTEM [(c)、(d)]图像;(e) CdS、ZnS、CZS和1.0% (质量分数) Pt/CZS的光催化析氢速率;(f) CZS在可见光照射下25 h的光催化稳定性^[52]

Fig.13 SEM (a), TEM (b), and HRTEM [(c), (d)] images of CZS nanorods; (e) Photocatalytic hydrogen evolution rates of CdS, ZnS, CZS, and 1.0% (mass) Pt/CZS; (f) Photocatalytic stability of CZS under visible light irradiation for 25 h^[52]

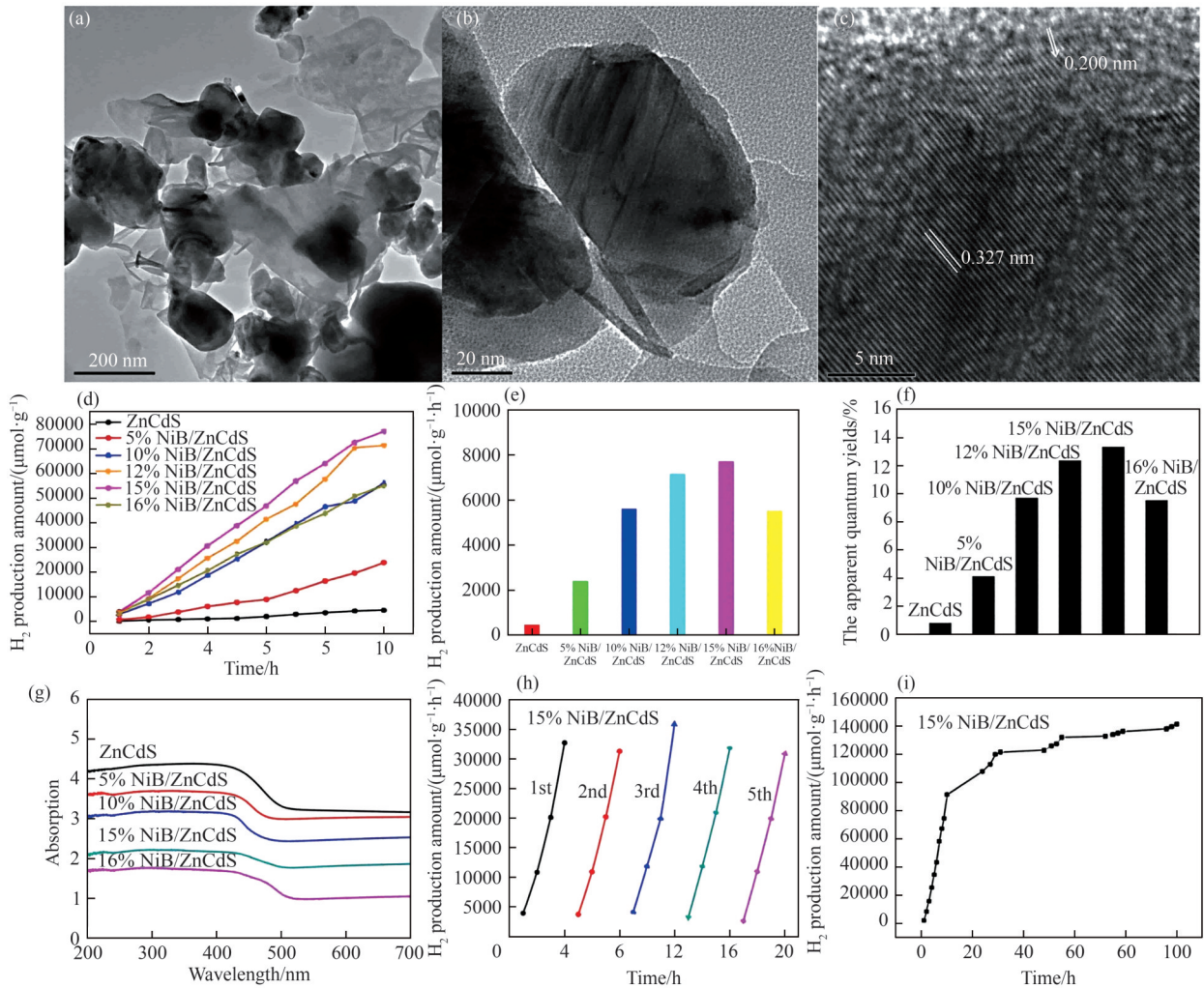


图 14 (a)~(c)15%(质量分数) NiB/ZnCdS 的 TEM 图像; x%(质量分数) NiB/ZnCdS 样品的析氢量(d)、析氢速率(e)、AQY (f)和 UV-vis 吸收光谱(g); 15%(质量分数) NiB/ZnCdS 经 5 次循环后的析氢量(h)和稳定性(i)^[53]

Fig.14 (a)~(c) TEM image of 15%(mass) NiB/ZnCdS; (d) The H₂ production amount of x%(mass) NiB/ZnCdS samples; (e) The H₂ production rate of ZnCdS and NiB/ZnCdS; (f) The apparent quantum yields of ZnCdS samples with different contents of NiB; (g) UV-vis absorption spectra of NiB/ZnCdS samples and pure ZnCdS; (h) The H₂ production amount of 15%(mass) NiB/ZnCdS after 5 cycles; (i) The stability of 15%(mass) NiB/ZnCdS^[53]

能测试中,当 NiB 负载量为 15%(质量分数)时, NiB/CdZnS 复合催化剂析氢速率达 8137 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是纯 CdZnS 的 17 倍, AQY 达 13.3%[图 14(d)~(f)], 远超同类非贵金属体系。通过 UV-vis 吸收光谱[图 14(g)]可见, 掺杂 Ni 后, 吸收边明显红移, 说明 NiB/CdZnS 复合材料能利用更多可见光, 光响应范围拓宽。此外, NiB/CdZnS 复合催化剂经 5 次循环测试后, 析氢活性保持率超过 90%[图 14(h)], 在 100 h 长期反应中性能无显著衰减[图 14(i)], 证实 NiB 与 CdZnS 界面的强相互作用可有效抑制光腐蚀和结构退化。

通过对不同硫基光催化剂的析氢性能进行对比发现(如表 1 所示), CdS 催化剂本征活性最优, 纯

相析氢速率显著高于 In_2S_3 、ZnS 及 ZnIn_2S_4 , 进行改性后, 最优 CdS 催化剂析氢速率可达 170.3 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, In_2S_3 基催化剂最高达 142.27 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 远超单一改性策略。CdZnS 与 ZnIn_2S_4 虽纯相活性较低, 但通过组分调控与缺陷工程改性后可实现一定程度上析氢效率的提高, 且稳定性表现更佳。稳定性方面, 非贵金属改性体系(如 $\text{PdS}/\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{MoS}_2$) 不仅成本低于贵金属负载体系, 还能通过界面作用抑制光腐蚀, 循环活性保留率多在 90% 以上, 更具实际应用以及工业化推广潜力。

硫基光催化剂的性能优化需以高活性基体为基础, 优先采用协同改性策略, 同时匹配适配的牺

表 1 典型硫基光催化剂析氢性能汇总表

催化剂基 体类型	具体催化剂体系	析氢速率/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	相对于纯相 的提升倍数	突出特点	光源	空穴牺牲剂	AQY	文献
CdS	PANI/NCPP/CdS	170.3	426	双功能助催化剂(NiCoP/NiCoPi)+ 导电聚合物,质子吸附强化	可见光 ($\lambda>420\text{ nm}$)	乳酸	49% (420 nm)	[30]
	Ni@NiS _x -CdS	78.7	18.3	非晶-晶态异质结+Cd-S-Ni键 桥,梯度功函数驱动电子迁移	可见光	乳酸		[29]
	中空 CdS ({101}晶面)			模板辅助阳离子交换制备,中空 结构增强光吸收、缩短载流子 迁移距离	可见光			[31]
	NiCoP-g-C ₃ N ₄ /CdS	55.63	4.6	异质结构建+双助催化协同, 量化电荷分离效率差异	可见光	乳酸	70% (420 nm)	[32]
In ₂ S ₃	Pd/In ₂ S ₃ [3%(质量分数)PdS]	142.27	149.8	0D-2D异质结+Pd-S-In键, 内建电场定向转移空穴	可见光	0.35 mol·L ⁻¹ Na ₂ S+ 0.25 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₃		[35]
	CoS _x @V _s -In ₂ S ₃	4.136	8.23	核-壳异质结+硫空位,In原子为 高效析氢中心	可见光	0.35 mol·L ⁻¹ Na ₂ S+ 0.25 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₃		[36]
	P-In ₂ S ₃ (等离子体风表面非晶化)	4.57	2.7	晶-非晶界面,S原子富集电子, 抗光腐蚀	可见光	Na ₂ SO ₃ TEOA	26.2% (380 nm)	[37]
	In ₂ S ₃ -WO ₃	5.1	5	2D-1D Type-II异质结,WO ₃ 抑制 光腐蚀、促进电荷分离	AM 1.5×10 ⁻⁴ T 模拟太阳光	0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ 无牺牲剂		[38]
ZnS	ZnO/ZnS HNRA	384	451.8	n-p异质结,电子空穴跨界面转移, 延长载流子寿命	模拟太阳光			[39]
	ZnIn ₂ S ₄ /CNTs/ZnS (ZCZ-3)	未明确		三元异质结,ZnS结构稳定, 抗分解抗变质	未明确	未明确		[40]
	CdS/CuS/ZnS(C ₂ C ₅)	6.401	4	Cd-Cu共掺杂+三元异质结+ 硫/锌空位陷阱	AM 1.5×10 ⁻⁴ T 模拟太阳光	0.35 mol·L ⁻¹ Na ₂ S+ 0.25 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₃	38.3% (425 nm)	[41]
ZnIn ₂ S ₄	M-ZIS (有序晶格)	0.0082	2.5	微波辅助制备,晶格有序,载流子 分离效率优	可见光	Na ₂ SO ₃ TEOA		[45]
	H-ZIS (硫空位缺陷)	0.0033		硫空位丰富、晶格无序,缺陷充当 复合中心	可见光	TEOA		[45]
	M-ZIS-S (硫空位修饰)	未明确		硫空位窄化带隙,比表面积提升 至 82.53 m ² ·g ⁻¹	可见光	TEOA		[46]
	Ni/ZnIn ₂ S ₄ [2%(质量分数)Ni簇]	22.2	10.6	Ni簇提供活性位点,加速电子- 空穴分离与迁移	可见光	TEOA	56.14% (450 nm)	[47]
	ZnIn ₂ S ₄ /N-rGO	2.85	9.7	S型异质结+N掺杂rGO,增强电 子传输与光吸收	可见光	TEOA	27.24% (420 nm)	[48]
CdZnS	纯相 CdZnS	1.395		固溶体,可调控带隙,高比表面积	可见光	无(纯水)		[44]
	Cd _{0.5} Zn _{0.5} (en), (二维介孔超薄)	1.395		模板转化法制备,厚度 1.5 nm, 孔径 20.6 nm,高活性位点	可见光	无(纯水)		[51]
	Cd _{0.6} Zn _{0.4} S (1D纳米棒+硫空位)	59.3	20	堆叠缺陷+硫空位,电子捕获位点 丰富,电荷传输路径短	可见光	0.35 mol·L ⁻¹ Na ₂ S+ 0.25 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₃		[52]
	NiB/CdZnS [15%(质量分数)NiB]	8.137	17	非晶态 NiB负载,不饱和配位原子 为高效析氢中心	可见光	TEOA	13.3% (AQY)	[53]
	Mo-Zn _{0.5} Cd _{0.5} S@NiCo ₂ S ₄ (双功能活性)	未明确		掺杂-异质结协同,提升析氢与 降解双功能	可见光			[49]
	CdZnS@Ti ₃ C ₂ T _x MXene (活性提升)	未明确		原位生长异质结,MXene增强 电子传输	可见光	TEOA		[50]

牺牲剂,兼顾活性、稳定性与成本,为规模化应用与工业化生产提供支撑。

与此同时,硫基催化剂也存在一定的缺点,如在氧化条件下易被光生空穴氧化^[54],即硫离子(S²⁻)被氧化为硫单质(S)或硫酸根(SO₄²⁻),导致结构破

坏、活性衰减,这是硫化物的共性缺陷;现有硫基催化剂异质结多需牺牲剂^[55](如 Na₂SO₃、Na₂S)消耗光生空穴达到抑制重组的目的,无法直接实现无牺牲剂的全解水同时产出 H₂ 和 O₂,限制了实际应用场景;部分硫基催化剂纯组分拥有特定的微观形貌^[33],

比表面积有限,暴露的活性位点少,制约催化反应速率;部分硫化物含毒性元素,在环保方面存在问题。CdS中的Cd为有毒重金属^[54],若催化剂泄漏可能造成环境和健康危害,限制其规模化应用。

3 提高光催化产氢性能的改性策略

为进一步提升硫基光催化剂的光催化产氢性能,研究者们开发了多种改性策略,这些策略从形貌调控、元素掺杂和助催化剂修饰等多方面入手,实现性能优化。

3.1 形貌

因硫元素的独特作用,硫基催化剂在光催化领域中扮演着越来越重要的角色,尤其是形貌和尺寸对其光催化性能有着非常重要的影响。

Chen等^[56]采用水热法制备树莓状FeS₂空心微球,并通过低温水浴法在其表面原位生长ZnIn₂S₄纳米片[图15(a)],构建一种具有核壳结构的S型异质结FeS₂@ZnIn₂S₄催化剂。FeS₂的空心球形结构由纳米颗粒堆积而成[图15(b)],为可见光在其内部多次反射提供可能,从而拓展可见光响应范围。球壳表

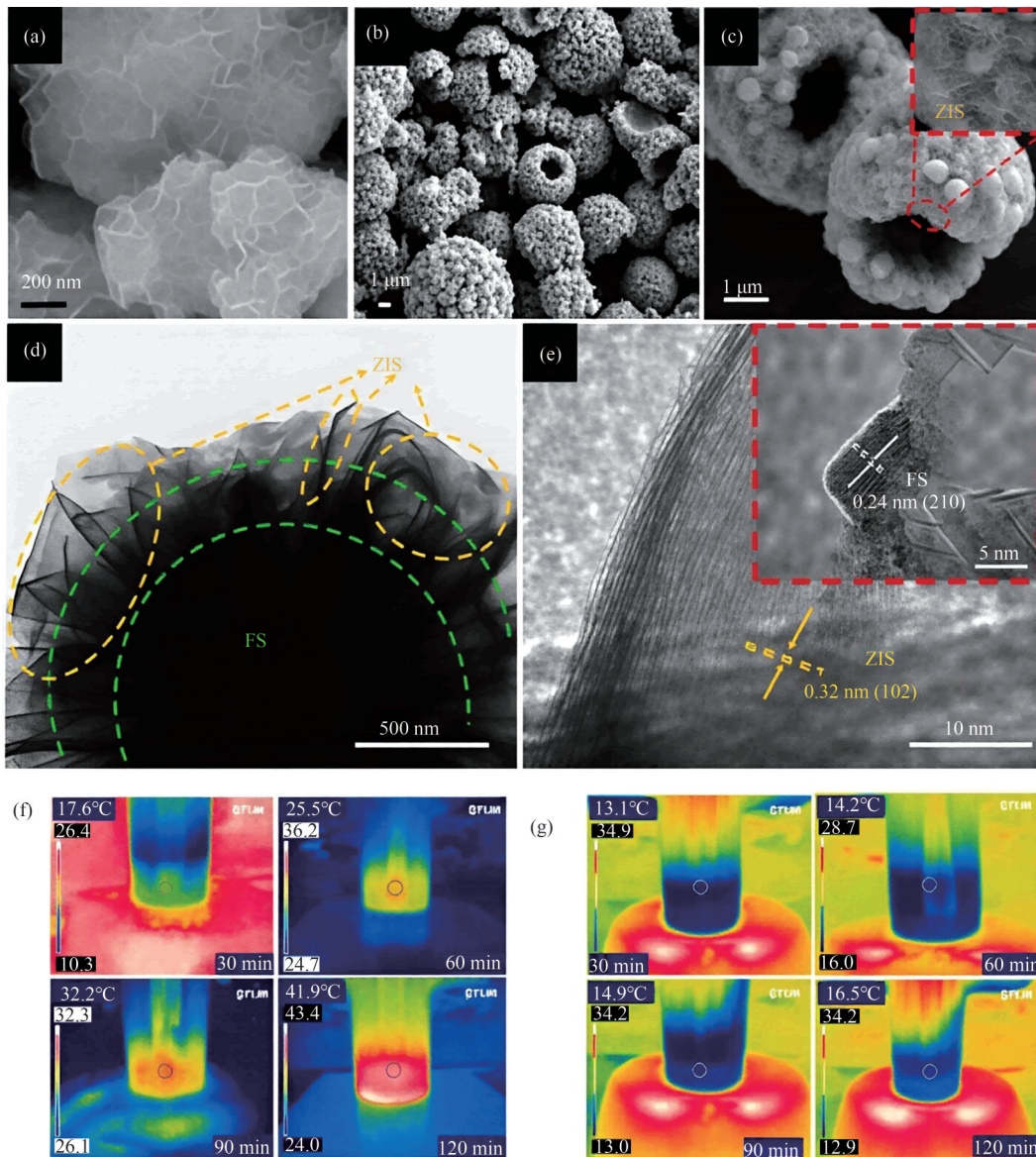


图15 ZIS (a)、FS (b)和FS@ZIS-30 (c)的SEM图像; FS@ZIS-30的TEM (d)和HRTEM (e)图像;在AM 1.5×10⁻⁴ T照射下,光热辅助光催化析氢实际反应过程中FS@ZIS-30 (f)和ZIS (g)样品的温度分布图^[56]

Fig.15 The SEM images of ZIS (a), FS (b) and FS@ZIS-30 (c); TEM (d) and HRTEM (e) images of FS@ZIS-30; The temperature mapping images under AM 1.5×10⁻⁴ T irradiation in the real reaction processes of photothermal-assisted photocatalytic H₂ evolution for FS@ZIS-30 (f) and ZIS (g) samples^[56]

面粗糙多孔,提供丰富的表面活性位点,促进气体扩散,显著提高催化效率。 ZnIn_2S_4 以超薄纳米片[图 15(c)~(e)]形式均匀包覆于 FeS_2 空心球表面。这种二维超薄结构极大程度上减少了光生载流子的迁移距离,有效降低复合概率。此外, ZnIn_2S_4 纳米片与 FeS_2 空心球形结构紧密接触形成包覆层,作为隔热层减少 FeS_2 光热效应产生的热量流失[图 15(f)、(g)],维持进行反应的体系高温环境,促进反应物分子的迁移、吸附及表面反应速率,提升质子还原生成 H_2 的效率,且 ZnIn_2S_4 的光催化活性对温度具有敏感性,高温可增强其本征催化活性。 $\text{FeS}_2@ZnIn_2S_4$ 催化剂纳米片包覆空心球的多级结构兼具增强光吸收、高效分离载流子和稳定光热效应的作用,使 $\text{FeS}_2@ZnIn_2S_4$ 催化剂在光催化析氢领域表现出优异性能,产氢速率达 $5.05 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,为纯组分的10倍以上。

Liu等^[57]通过构建新颖的0D/3D层级结构,将尺寸为30~60 nm的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 纳米颗粒[图 16(a)]原位生长于直径约3 μm 的空心微花状 MoS_2 表面[图 16(b)~(f)],形成 $\text{MoS}_2/\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 异质结[图 16(g)~(h)]。该空心微花形貌通过模板法调控,其三维开放框架不仅为 ZnCdS 纳米颗粒提供分散位点,有效抑制团聚,还通过内空腔对可见光的多次反射折射,将光吸收范围拓展至800 nm并增强光捕获效率。纳米片组装的微花结构使比表面积提升至 $34.50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,暴露更多活性位点,而层间间隙为载流子传输提供短路径,结合S型异质结的能带匹配特性,实现光生电子-空穴对的高效分离。这种形貌调控使复合材料

光催化产氢速率达 $33.8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,较纯 ZnCdS 提升约16倍,较纯 MoS_2 提升约786倍,凸显了层级结构在光吸收、载流子迁移及活性位点暴露方面的协同优势。

Fang等^[58]通过两步原位水热法和溶剂热法构建超薄2D/2D $\text{MoS}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ (ut- MoS_2/ZIS)杂化纳米片,ut- ZnIn_2S_4 纳米片与2D MoS_2 纳米片形成大尺寸紧密接触的异质结界面。制备的ZIS纳米片平均厚度仅有6 nm,呈二维超薄片层状[图 17(a)、(b)],这种超薄纳米片层结构有效缩短了载流子扩散距离,将比表面积提升至 $65.42 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,暴露更多表面活性位点用于光催化反应,可有效提高光催化效率。同时,二维 MoS_2 纳米片与超薄ZIS纳米片通过晶格匹配形成大尺寸紧密接触的异质结,这种异质结使杂化后光吸收边红移至550 nm[图 17(c)],增强可见光捕获能力,且二者界面处存在强相互作用,促进光生电子从ZIS向 MoS_2 的定向转移,有效抑制载流子复合。这种形貌设计通过超薄结构与2D/2D界面协同作用,使4%(质量分数) MoS_2/ZIS 的光催化产氢速率达 $221.71 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,较纯ZIS提升了2倍。

3.2 元素掺杂

除了形貌,元素掺杂同样在硫基催化剂的性能中扮演着举足轻重的角色。作为一种有效的材料改性手段,元素掺杂能够在原子层面上调整硫基催化剂表面的电子结构和性质^[59],从而进一步优化其光催化性能。

Feng等^[60]向硫镉锰($\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$)半导体材料中掺杂Ni,得到不同含量Ni掺杂的 $x\%$ (质量分数)

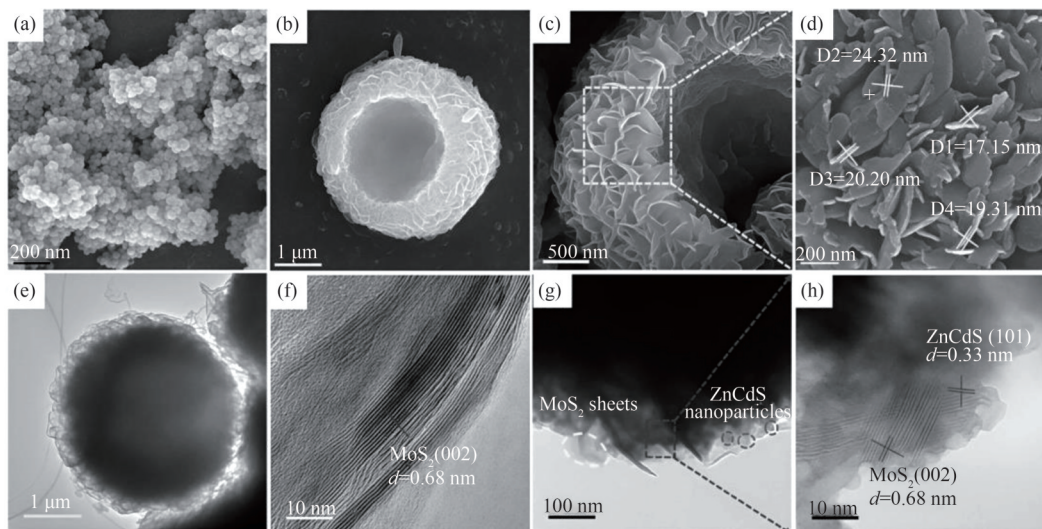
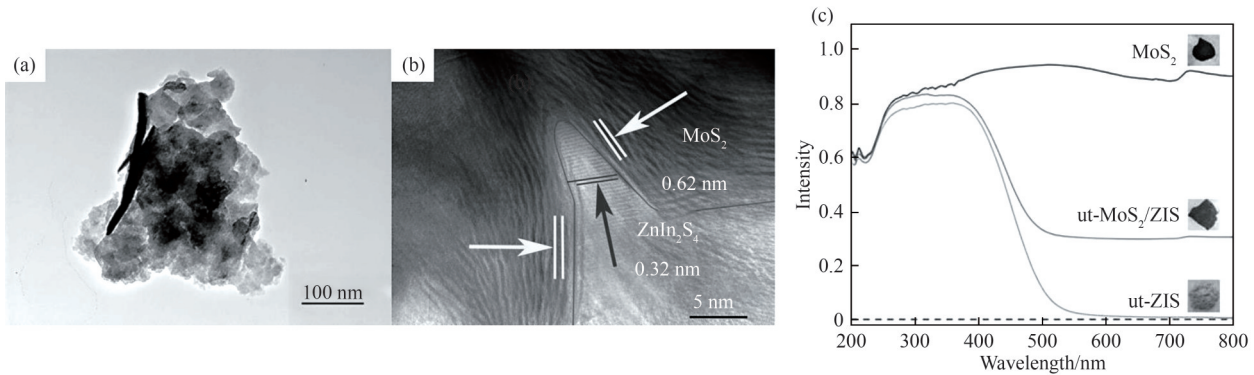
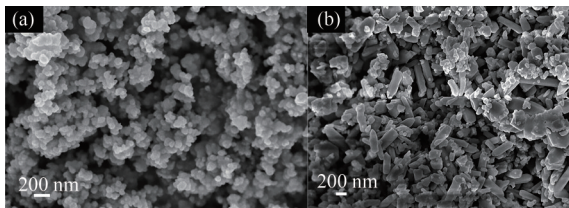


图 16 ZnCdS (a)和 MoS_2 (b)~(d)的SEM图像; MoS_2 的TEM (e)和HRTEM (f)图像;10%(质量分数)M/ZCS的TEM (g)和HRTEM (h)图像^[57]
Fig.16 SEM images of ZnCdS (a) and MoS_2 [(b)~(d)]; TEM and HRTEM images of MoS_2 [(e),(f)], 10%(mass) M/ZCS [(g),(h)]^[57]

图17 (a), (b) ut-MoS₂/ZIS的TEM图像; (c) MoS₂的UV-vis吸收光谱^[58]Fig.17 (a), (b)TEM images of ut-MoS₂/ZIS; (c)UV-vis absorption spectroscopy of MoS₂^[58]

Ni-Mn_{0.5}Cd_{0.5}S ($x=1, 3, 5, 7$)。通过SEM图像可以看出, Ni的掺杂对于Mn_{0.5}Cd_{0.5}S的结构也产生了一定的影响, 样品由纳米颗粒变成了不规则的纳米棒(图18)。经研究发现, 掺杂3% Ni的Mn_{0.5}Cd_{0.5}S, 其析氢速率达到108.3 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 是Mn_{0.5}Cd_{0.5}S的14.4倍。光催化产氢性能的提升主要归因于掺杂的Ni²⁺可以作为电子捕获中心与电子结合, 大大阻止了电子与空穴的复合; 同时, 由于掺杂Ni²⁺形成缺陷能级, 使带隙值从2.56 eV降低到2.35 eV, 有效地提高可见光吸收的范围, 从而提升光催化产氢性能。

图18 Mn_{0.5}Cd_{0.5}S (a)和3%(质量分数) Ni-Mn_{0.5}Cd_{0.5}S (b)的SEM图像^[60]Fig.18 SEM images of Mn_{0.5}Cd_{0.5}S (a) and 3%(mass fraction) Ni-Mn_{0.5}Cd_{0.5}S (b)^[60]

Chen等^[61]采用水热法制备Cu掺杂的Zn_{0.5}Cd_{0.5}S (Cu-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S)光催化剂, 通过Cu元素掺杂实现性能优化。10%(质量分数)Cu-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S的产氢速率获得较大提升, 为纯Zn_{0.5}Cd_{0.5}S的1.7倍, 这是由于半径较小的Cu²⁺取代部分Zn²⁺, 导致Zn_{0.5}Cd_{0.5}S晶格收缩, 引起能级缺陷, 使带隙从2.31 eV缩小至2.26 eV, 可见光吸收范围拓展至红外区域。同时, Cu²⁺的掺杂形成内建电场, 使其平带电位显著下降, 加速光生电子-空穴对的定向迁移, 有效抑制其复合。此外, Cu掺杂使颗粒粒径从5~7 nm略微减小, 比表面积增加, 暴露更多催化活性位点, 助力光催化析氢反应进行。

Wu等^[62]通过向ZnIn₂S₄中掺杂Co元素制备出Co-ZnIn₂S₄催化剂, 引入了额外的能级, 从而影响电子的迁移和与空穴的复合过程。研究人员还在Co-ZnIn₂S₄表面涂覆部分非晶态TiO₂, 成功构建了a-TiO₂/Co-ZnIn₂S₄复合光催化剂, 在该异质结构中II型能带排列有助于电子从ZnIn₂S₄向TiO₂转移, 同时有利于空穴向相反方向转移, 从而实现更快速的光生载流子分离。此外, 复合催化剂的比表面积相比于未掺杂的催化剂增加28.97%, 有效提高了光催化活性位点, 为光催化的发生提供更多的附着率。

3.3 助催化剂

助催化剂也是一类改进硫基催化剂光催化产氢性能的有效方法, 包括提供活性位点、表面吸附、形成中间体^[63]等作用, 在光催化产氢性能提升中有着举足轻重的作用。

Jia等^[64]通过热熔法合成1D CdS纳米棒, 结合高能球磨法制备ZnO/CdS异质结, 再经超声化学法将2D MoS₂纳米片作为非贵金属助催化剂修饰其上[图19(a)、(b)], 构建出ZnO/CdS/MoS₂ (ZCM)三元异质结, 其中6%(质量分数)MoS₂的ZCM-3为最优样品。ZCM-3光催化析氢速率达10247.4 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是纯CdS的31.7倍、ZnO/CdS的3.0倍, 在5次循环后活性保持在86.1%[图19(c)], 稳定性良好。MoS₂凭借强电子接受能力快速捕获CdS的CB电子, 延长了载流子的寿命。此外, MoS₂助催化剂提供丰富的活性位点, 降低析氢过电势, 因其与CdS具有相似晶体结构, 可形成紧密接触, 加速电子转移, 增强可见光吸收, 最终大幅提升析氢性能。

Tang等^[65]通过液相沉积法将非贵金属磷酸镍[Ni₃(PO₄)₂·8H₂O, NPO]修饰在CdS纳米棒表面[图20(a)、(b)], 制备了CdS-xNPO复合光催化剂。其中, 7.5%(原子分数)镍含量的CdS-7.5NPO样品表现

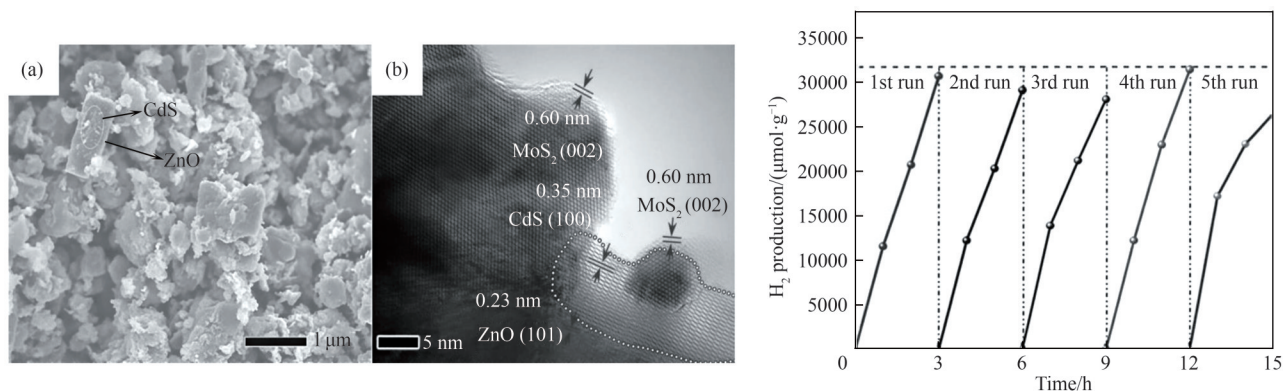


图 19 ZCM-3 样品的 SEM (a), HRTEM (b) 图像; (c) 析氢反应循环性测试^[64]

Fig.19 SEM (a) and HRTEM (b) images of ZCM-3 sample; (c) recyclability of H₂ evolution test^[64]

最佳,在可见光照射下,5 h 内的产氢速率达到 56.68 mmol·g⁻¹·h⁻¹,是纯 CdS 的 36 倍,且优于负载 3% Pt 的传统催化剂性能。NPO 以无定形层状结构均匀负载于 CdS 纳米棒表面,形成物理屏障,隔绝 O₂ 与 CdS 的直接接触,防止 S²⁻ 氧化为 SO₄²⁻。同时, Ni³⁺/Ni²⁺ 的价态转换为析氢反应提供活性位点,降低 H 中间体的吸附能垒。NPO 的引入使 CdS 的可见光吸收边从 530 nm 拓展至 800 nm[图 20(c)],增强光生载流子的激发。CdS-xNPO 的平带电位负移至 -0.83 V

(vs. Ag/AgCl)[图 20(d)],形成内建电场驱动电子从 CdS(CB -0.81 V)向 NPO(CB -0.36 V)定向迁移,提升还原反应效率。

提高光催化剂的稳定性也是助催化剂的一个重要作用。Li 等^[66]在 Zn₂In₂S₃ 表面涂覆 Ni₃P 作为助催化剂,减少因为载流子的复合而导致的能量损失和材料失活情况与电荷沉积引发的结构改变,从而提高了光催化剂的稳定性,经过 5 次循环析氢性能无明显下降。Li 等^[67]通过使用光沉积策略,在 Z 型

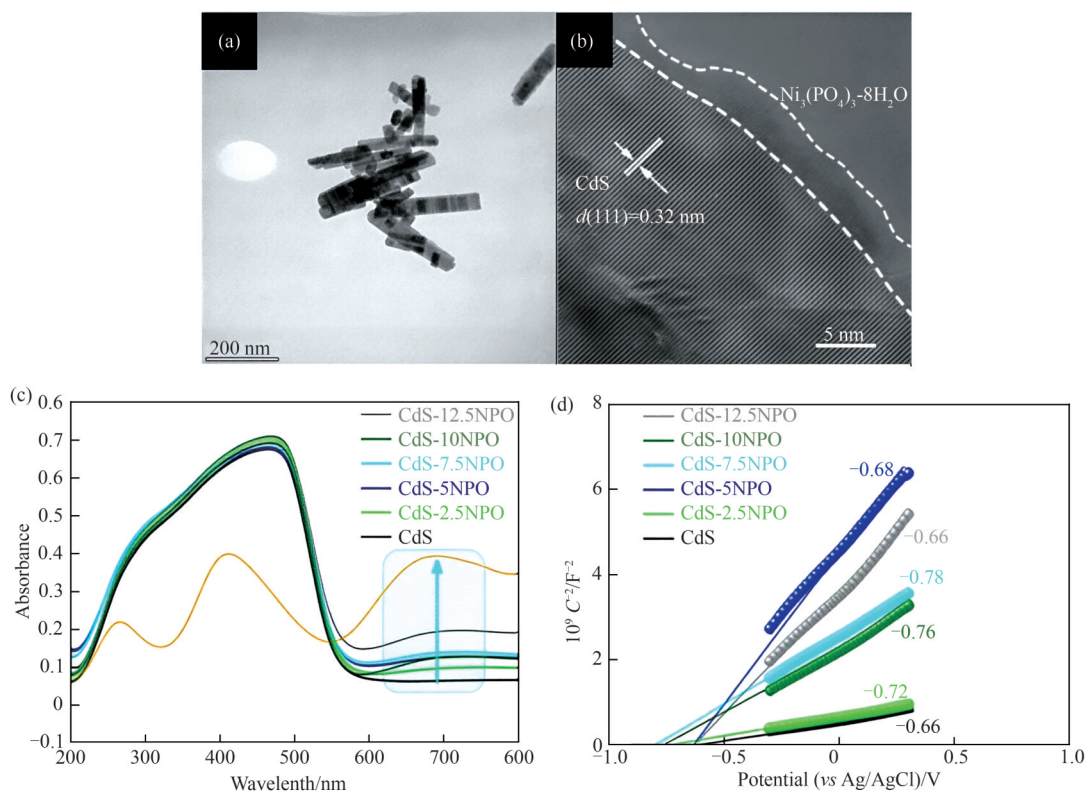


图 20 CdS-7.5NPO 的 TEM 图像(a)和 HRTEM 图像(b); CdS-xNPO 系列样品的紫外-可见吸收光谱(c)和 M-S 曲线(d)^[65]

Fig.20 TEM (a) and HRTEM (b) of CdS-7.5NPO; Spectra of UV-vis absorption (c) and M-S plots (d) of the CdS-xNPO series of samples^[65]

Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/NiTiO₃异质结上将类金属Ni₃P助催化剂较为精准地放置,形成稳定的晶体结构和表面化学性质,经4次循环后活性基本保持,仅第二次运行有轻微下降。Yin等^[68]通过控制变量的方法对样品溶剂实行精细操控,合成了核壳结构的CdS@CoS和分散分布的CdS/CoS两种不同结构的催化剂,其中前者得益于CoS壳层对CdS核的保护作用,减少了CdS上的空穴数量,从而缓解CdS的光腐蚀,经过20 h循环,析氢性能几乎无下降趋势。

综合三类核心改性的研究成果可提炼出共性规律与协同逻辑:其一,形貌调控是基础,通过各种结构形貌的设计,可实现如拓展光吸收范围、提升比表面积、缩短载流子迁移距离等目标,为性能提升提供结构支撑;其二,元素掺杂是电子调控的核心,Ni、Cu、Co等过渡金属掺杂可通过晶格收缩、缺陷能级引入调节带隙,同时构建内建电场加速电荷定向迁移,抑制载流子复合;其三,助催化剂修饰是活性强化的关键,提供高密度活性位点、降低析氢过电势、构建物理屏障抑制光腐蚀。更重要的是,三类策略的协同应用可实现“1+1+1>3”的增效效果,这表明硫基光催化剂的性能优化需突破仅关注单一策略提升的局限,多维度协同设计。

4 结语与展望

硫基光催化剂在光催化制氢领域的研究已取得显著进展,通过形貌调控、元素掺杂及助催化剂的协同作用,其光吸收能力、载流子分离效率及析氢性能均得到大幅提升。这些成果不仅为高效制氢提供了技术路径,也为深入理解光催化机理奠定了理论基础。然而,硫基光催化剂在当今时代的规模化应用仍面临一些关键挑战。首先,稳定性瓶颈仍面临不小的考验。在长期运行中,光腐蚀与化学腐蚀易导致活性位点失活。其次,规模化制备难题亟待解决。现有模板法需高价模板剂及复杂后处理,水热法依赖批次反应难以连续生产,导致成本居高不下,制约产业化落地。最后,多场景适应性不足以支撑高使用率。复杂环境中,如海水或工业废水中阴阳离子干扰^[69]、pH波动等因素都显著影响光催化的效率,甚至会导致光催化剂失活。为了解决这些挑战,未来的研究可以从以下几个方面进行推进。

(1)单原子与动态缺陷工程协同作用。Xu等^[69]

发现,氮原子通过精准配位环境调控与缺陷工程协同,能够高效吸附并直接优化硫物种的吸附强度与转化动力学,这一电子层面的调控逻辑直击硫基催化剂的核心瓶颈:光腐蚀、载流子复合快、H⁺吸附还原能垒高等。将其提出的单原子与动态缺陷协同策略迁移至光催化领域,可通过构建硫空位与单原子(Co、Ni、Fe等)的协同体系,既借助单原子调控硫基材料电子态密度、降低H⁺吸附能垒,又通过缺陷原位自愈合来缓解光腐蚀。

(2)开发低成本连续化制备技术。针对现有方法难以兼顾成本与效率的问题,可探索无模板自组装、微波辅助连续流反应等全新合成工艺,通过简化步骤、减少高价试剂消耗实现降本增效,为硫基光催化剂的规模化生产奠定工艺基础。

(3)设计抗干扰光催化剂与反应器。设计抗干扰硫基光催化分子筛修饰膜反应器时,可将Ni-Co双单原子位点精准负载于膜表面^[70],借助Ni原子对Cl⁻/SO₄²⁻的特异性吸附与分子筛膜的孔径筛分效应构建物理化学双重屏障,Co原子则维持对H⁺的高效催化活性,通过分步策略将干扰离子转化为无活性物种,在宽pH范围内稳定催化剂表面微环境,最终实现复杂水体中硫基催化剂连续运行活性衰减<10%的目标,为海水、工业废水光催化制氢的规模化应用提供支撑。

综上所述,硫基光催化剂的未来发展需以性能提升为核心,以产业化需求为导向,通过材料创新、工艺革新与系统集成,逐步解决稳定性、成本与适应性问题。随着技术的不断突破,硫基催化剂有望成为推动氢能规模化应用的关键材料,为全球能源结构转型与“双碳”目标的实现提供核心支撑。

参考文献

- [1] Aghababaei N, Pourmadadi M, Mohebolkhames E, et al. Effect of electron-transfer cascade in g-C₃N₄/γ-Al₂O₃/TiO₂ heterojunction on photocatalytic hydrogen production via water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **173**: 151395.
- [2] Zhao X W, Bai X L, Zhai R, et al. Trap engineering in violet antimony phosphorus: modulating photoelectron transfer pathways for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, **370**: 125166.
- [3] Brandon N P, Brandon J J. Hydrogen for a net-zero carbon world [J]. Engineering, 2023, **29**: 8-10.
- [4] Zhang Y J, Zhang W Y, Zhang X W, et al. Activating lattice oxygen based on energy band engineering in oxides for industrial water/saline oxidation[J]. Energy & Environmental Science, 2024, **17**(10): 3347-3357.
- [5] 孙仲顺,刘根,程春昱,等.生物质热化学转化制备绿氢研究进

- 展[J]. 化工进展, 2025, **44**(5): 2667–2682.
- Sun Z S, Liu G, Cheng C Y, et al. Research progress on thermochemical conversion of biomass to green hydrogen[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(5): 2667–2682.
- [6] Sayago-Carro R, Jiménez-Chavarriga L J, Fernández-García E, et al. Efficiency in photocatalytic production of hydrogen: energetic and sustainability implications[J]. Energy Advances, 2024, **3**(11): 2738–2757.
- [7] Ghosh S, Nakada A, Springer M A, et al. Identification of prime factors to maximize the photocatalytic hydrogen evolution of covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, **142**(21): 9752–9762.
- [8] Gong X J, Teng W K, Liu W, et al. A sucker-reactor polyoxometalate assembled superstructures for efficient photocatalytic nitrogen fixation[J]. Advanced Materials, 2025, **37**(3): 2412924.
- [9] Hui Y Z, Wang M T, Guo S R, et al. Comprehensive review of development and applications of hydrogen energy technologies in China for carbon neutrality: technology advances and challenges [J]. Energy Conversion and Management, 2024, **315**: 118776.
- [10] 葛全倩, 徐迈, 梁铤, 等. MOFs 材料在光电催化领域应用的研究进展[J]. 化工进展, 2023, **42**(9): 4692–4705.
- Ge Q Q, Xu M, Liang X, et al. Research progress on the application of MOFs in photoelectrocatalysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(9): 4692–4705.
- [11] Gao F Y, Zhang J Y, Jiang J Y, et al. Visible light-induced photocatalytic oxidation of gaseous ammonia on C surface-coated N-TiO₂ catalyst: synthesis, properties and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **358**: 130349.
- [12] Li X X, Feng X Y, Meng D L, et al. Fabrication of TiO₂/MOF type II heterojunction by growth of TiO₂ on Cr-based MOF for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. Crystal Growth & Design, 2025, **25**(4): 1182–1189.
- [13] 张馨儿, 裴刘军, 周雨蝶, 等. 基于 TiO₂ 的光催化剂利用太阳能裂解水制氢研究进展[J]. 化工进展, 2025, **44**(3): 1298–1308.
- Zhang X E, Pei L J, Zhou Y D, et al. Progress of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen production by water splitting with solar energy[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(3): 1298–1308.
- [14] 宋粉红, 王文光, 郭亮, 等. C 元素修饰 g-C₃N₄ 对 TiO₂ 的调控及复合材料光催化产氢性能研究[J]. 化工学报, 2025, **76**(6): 2983–2994.
- Song F H, Wang W G, Guo L, et al. Modulation of TiO₂ by C-element modified g-C₃N₄ and photocatalytic hydrogen production performance of composites[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(6): 2983–2994.
- [15] Mahy J G, Lejeune L, Haynes T, et al. Crystalline ZnO photocatalysts prepared at ambient temperature: influence of morphology on *p*-nitrophenol degradation in water[J]. Catalysts, 2021, **11**(10): 1182.
- [16] Xiao X P, Li S J, Zuo L Y, et al. Twin S-scheme heterojunction ZnO/Uio-66-NH₂@ZnIn₂S₄ rhombic octahedra for efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(31): 2418778.
- [17] Mansour S, Akkari R, Soto E, et al. Pt-BiVO₄/TiO₂ composites as Z-scheme photocatalysts for hydrogen production from ethanol: the effect of BiVO₄ and Pt on the photocatalytic efficiency[J]. New Journal of Chemistry, 2021, **45**(9): 4481–4495.
- [18] Liu B Y, Wang X, Zhang Y J, et al. A standalone bismuth vanadate-silicon artificial leaf achieving 8.4% efficiency for hydrogen production[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 2792.
- [19] Wang H R, Bai Y Y, Wang R L, et al. Boosting photoelectrochemical water splitting: enhanced hole transport in BiVO₄ photoanodes *via* interfacial coupling[J]. Catalysis Science & Technology, 2025, **15**(2): 405–415.
- [20] Wang K L, Yang Y, Farhan S, et al. S-scheme p-n junction Na_{0.6}CoO₂/g-C₃N₄ heterostructure as an efficient photocatalyst for green hydrogen production: fabrication, characterization and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **490**: 151408.
- [21] Han X, Liu Q N, Qian A, et al. Transition-metal single atom anchored on MoS₂ for enhancing photocatalytic hydrogen production of g-C₃N₄ photocatalysts[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**(22): 26670–26681.
- [22] 潘金波, 申升, 周威, 等. 光催化产氢研究进展[J]. 物理化学学报, 2020, **36**(3): 1905068.
- Pan J B, Shen S, Zhou W, et al. Recent progress in photocatalytic hydrogen evolution[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, **36**(3): 1905068.
- [23] Bootz P, Frank K, Eichhorn J, et al. S-scheme interface between K-C₃N₄ and FePS₃ fosters photocatalytic H₂ evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(47): 65610–65619.
- [24] Mohammad A, Chandra P, Khan M E, et al. Sulfur-doped graphitic carbon nitride: tailored nanostructures for photocatalytic, sensing, and energy storage applications[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, **322**: 103048.
- [25] Zhang H B, Wang Z L, Zhang J F, et al. Metal-sulfide-based heterojunction photocatalysts: principles, impact, applications, and *in-situ* characterization[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, **49**: 42–67.
- [26] Zhang M Y, Hu Q Y, Ma K W, et al. Pyroelectric effect in CdS nanorods decorated with a molecular co-catalyst for hydrogen evolution[J]. Nano Energy, 2020, **73**: 104810.
- [27] Hong F Y, Jing T, Wang S, et al. Defect engineering of ZnIn₂S₄ photocatalysts for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. Coatings, 2025, **15**(9): 1061.
- [28] Rahman M H, Yang J Q, Sun Y J, et al. Defect engineering in ZnIn₂X₄ (X=S, Se, Te) semiconductors for improved photocatalysis [J]. Surfaces and Interfaces, 2023, **39**: 102960.
- [29] Zhang X L, Wu F, Li G C, et al. Modulating electronic structure and sulfur p-band center by anchoring amorphous Ni@NiS_x on crystalline CdS for expediting photocatalytic H₂ evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, **342**: 123398.
- [30] Zhao Y, Fang X, Chen L, et al. Improved proton adsorption and charge separation on cadmium sulfides for photocatalytic hydrogen production[J]. Energy Technology, 2022, **10**(12): 2200300.
- [31] 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.
- [32] Islam A, Malek A, Islam M T, et al. Next frontier in photocatalytic hydrogen production through CdS heterojunctions[J]. International

- Journal of Hydrogen Energy, 2025, **101**: 173–211.
- [33] Liu S B, Wang Y J, Zhang Y Z, et al. In-MOF-derived $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Frontiers in Energy*, 2023, **17**(5): 654–663.
- [34] Cai Y, Wang S J, Liu B, et al. Semi-transparent and stable $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdTe}$ heterojunction photoanodes for unbiased photoelectrochemical water splitting[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 5105.
- [35] Zhang R Y, Jia X W, Li Y R, et al. Oxidation co-catalyst modified In_2S_3 with efficient interfacial charge transfer for boosting photocatalytic H_2 evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(60): 25300–25308.
- [36] Zhang J, Zhao W X, Qian C H, et al. Facile construction of a sulfur vacancy defect-decorated $\text{CoS}_x/\text{In}_2\text{S}_3$ core/shell heterojunction for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Dalton Transactions*, 2023, **52**(36): 12899–12908.
- [37] Guo S H, Luo H, Duan X C, et al. Plasma-wind-assisted In_2S_3 preparation with an amorphous surface structure for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Nanomaterials*, 2022, **12**(10): 1761.
- [38] Kaur N, Kodan N, Sharma D, et al. 2D- In_2S_3 nanoflakes/1D- WO_3 nanorods heterojunction with enhanced absorption and photoresponse for photoelectrochemical water splitting[J]. *Renewable Energy*, 2025, **240**: 122229.
- [39] Bao D, Gao P, Zhu X Y, et al. ZnO/ZnS heterostructured nanorod arrays and their efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2015, **21**(36): 12728–12734.
- [40] Zhang C M, Gao K Y, Zhu H B, et al. Fast interlayer charge separation and transmission in $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CNTs}/\text{ZnS}$ heterojunctions for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ChemCatChem*, 2022, **14**(12): e202200225.
- [41] Kang E, Kim J H. Highly boosted photocatalytic H_2 production from ZnS particles assisted by Cd-Cu co-doping[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11**(3): 109833.
- [42] Ma H Q, Mao Z X, Liu W, et al. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticle-modified $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterojunction for boosting photocatalytic H_2 production[J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, **24**(11): 4312–4321.
- [43] Liu W, Ye F R, Zhao Y H, et al. Cobalt phosphate co-catalysts and boron-doped ZnIn_2S_4 nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen conversion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **79**: 106–114.
- [44] Li L L, Ma D K, Xu Q L, et al. Constructing hierarchical $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme heterojunction for boosted CO_2 photoreduction performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **437**: 135153.
- [45] Su Y H, Wei Z H, Lian Y B, et al. Defect-driven electroless deposition and activation of platinum sites on ZnIn_2S_4 nanosheets for accelerated kinetics of photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **334**: 122827.
- [46] Du C, Zhang Q, Lin Z Y, et al. Half-unit-cell ZnIn_2S_4 monolayer with sulfur vacancies for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **248**: 193–201.
- [47] Chen J, Wu S J, Cui W J, et al. Nickel clusters accelerating hierarchical zinc indium sulfide nanoflowers for unprecedented visible-light hydrogen production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **608**: 504–512.
- [48] Ullah S, Chen Y E, Javed J, et al. Engineering of visible light-activated $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{N-rGO}$ S-scheme heterojunction photocatalyst for H_2 generation[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, **54**: 105147.
- [49] 牛杰, 王亮, 孟祥超, 等. $\text{Mo-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}@/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 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.
- Niu J, Wang L, Meng X C, et al. Preparation of $\text{Mo-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}@/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ doped-heterojunction system and its bifunctional photocatalytic performance[J]. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2024, **37**(1): 36–45.
- [50] Li Z L, Zhao Y, Deng Q L, et al. *In situ* growth of $\text{CdZnS Nanoparticles}@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheet heterojunctions for boosted visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nanomaterials*, 2023, **13**(15): 2261.
- [51] Xue W H, Chang W X, Hu X Y, et al. 2D mesoporous ultrathin $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ nanosheet: fabrication mechanism and application potential for photocatalytic H_2 evolution[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, **42**(1): 152–163.
- [52] Yu K, Huang H B, Zeng X Y, et al. CdZnS nanorods with rich sulphur vacancies for highly efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Chemical Communications*, 2020, **56**(56): 7765–7768.
- [53] Song L M, Zhang S J, Liu D, et al. High-performance hydrogen evolution of NiB/ZnCdS under visible light irradiation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(15): 8234–8242.
- [54] Conesa J C. Sulfide-based photocatalysts using visible light, with special focus on In_2S_3 , SnS_2 and ZnIn_2S_4 [J]. *Catalysts*, 2022, **12**(1): 40.
- [55] Zhang D D, Gao Z Y, Yang D J, et al. Crystal-interface-mediated self-assembly of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CdS}$ S-scheme heterojunctions toward efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Carbon Energy*, 2025, **7**(6): e707.
- [56] Chen K Y, Shi Y X, Shu P, et al. Construction of core-shell $\text{FeS}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ hollow hierarchical structure S-scheme heterojunction for boosted photothermal-assisted photocatalytic H_2 production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **454**: 140053.
- [57] Liu N, Yu H, Liu Y B, et al. A novel hierarchical S-scheme heterojunction of 0D/3D $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ nanoparticles/hollow micro-flower MoS_2 for improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2023, **632**: 157579.
- [58] Fang H M, Cai J J, Li H J, et al. Fabrication of ultrathin two-dimensional/two-dimensional $\text{MoS}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ hybrid nanosheets for highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5**(7): 8232–8240.
- [59] Liu W X, Chen J M, Pan X L, et al. Ultrathin nickel-doped ZnIn_2S_4 nanosheets with sulfur vacancies for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ChemCatChem*, 2021, **13**(24): 5148–5155.
- [60] Feng K T, Wang C X, Hu X Y, et al. Highly efficient photocatalytic H_2 evolution over Ni-doped $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ nanorods under visible light[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, **46**(14): 20828–20837.
- [61] Chen H F, Zhu Y W, Wu J, et al. Cu-doped ZnCdS -based photocatalyst for efficient photocatalytic hydrogen production by photothermal assistance[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2024, **61**: 104970.

- [62] Wu K L, Shang Y H, Li H Z, et al. Synthesis and hydrogen production performance of MoP/a-TiO₂/co-ZnIn₂S₄ flower-like composite photocatalysts[J]. *Molecules*, 2023, **28**(11): 4350.
- [63] Yang J H, Wang D E, Han H X, et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**(8): 1900–1909.
- [64] Jia Y L, Wang Z Z, Qiao X Q, et al. A synergistic effect between S-scheme heterojunction and noble-metal free cocatalyst to promote the hydrogen evolution of ZnO/CdS/MoS₂ photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **424**: 130368.
- [65] Tang B L, Lv B, Yu G P, et al. Non-noble metal based nickel phosphate decorated CdS nanorods for persistent and efficient solar-to-hydrogen conversion[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, **41**: 103325.
- [66] Li S, Li Y B, Yin W Q, et al. Boosting the photocatalytic hydrogen production activity of marigold-like Zn₂In₂S₅ by using noble-metal-free Ni₂P as cocatalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **56**: 596–603.
- [67] Li B F, Guo W Y, Lu X F, et al. Position-selected cocatalyst modification on a Z-scheme Cd_{0.3}Zn_{0.5}S/NiTiO₃ photocatalyst for boosted H₂ evolution[J]. *Materials Reports: Energy*, 2023, **3**(4): 100230.
- [68] Yin X L, Jing Y N, Li L L, et al. Deposition state of CoS significantly affects the photocatalytic H₂ generation performance of CdS-CoS heterostructure[J]. *Ceramics International*, 2024, **50**(16): 28715–28723.
- [69] Xu J, Kang Q, Peng B, et al. Engineering single-atom catalysts for sulfur electrochemistry in metal-sulfur batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, **106**: 768–790.
- [70] Lian Z C, Wu H X, Yang W W, et al. Atomically dispersed metal-site electrocatalysts for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Chem Catalysis*, 2023, **3**(12): 100824.