

# ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>及其改性材料在光催化领域中的发展

葛梦想, 孟凡明\*

安徽大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年1月16日; 录用日期: 2023年2月6日; 发布日期: 2023年2月20日

## 摘要

本文主要介绍ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>近些年来在光催化领域中的发展, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>带隙窄, 可见光吸收范围大, 但光生载流子易复合限制了其光催化性能, 本文通过形貌调控、元素掺杂、贵金属沉积、半导体复合、缺陷工程等一系列对ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的修饰改性, 并介绍其如何提高光催化性能, 为ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>在光催化领域中的改进及其应用提供思路。

## 关键词

三元硫化物ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 光催化剂, 可见光吸收, 修饰改性

# Development of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Its Modified Materials in the Field of Photocatalysis

Mengxiang Ge, Fanming Meng\*

School of Materials Science and Engineering, Anhui University, Hefei Anhui

Received: Jan. 16<sup>th</sup>, 2023; accepted: Feb. 6<sup>th</sup>, 2023; published: Feb. 20<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

This paper mainly introduces the development of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> in the field of photocatalysis in recent years. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> has a narrow band gap and a large visible light absorption range, but its photocatalysis performance is limited by the easy recombination of photogenerated carriers. In this paper, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> is modified through a series of modifications such as morphology regulation, element doping, precious metal deposition, semiconductor recombination, and defect engineering, and how to improve its photocatalysis performance is introduced. It provides ideas for the improvement and application of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> in the field of photocatalysis.

\*通讯作者。

## Keywords

Ternary Sulfur Compound  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , Photocatalyst, Visible Light Absorption, Modification

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

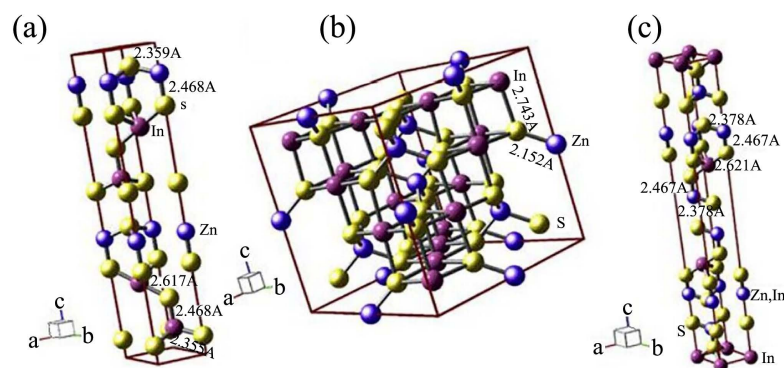
## 1. 引言

环境污染和能源短缺是目前人类发展亟待解决的问题, 新型能源的开发与利用成为当今的时代主题。光能、风能等可再生能源的转化与利用备受关注。其中, 利用光能的光催化技术引起大量科研人员的研究。自从 1972 年, Fujishima 和 Honda [1] 第一次通过  $\text{TiO}_2$  光解水产生氢气和氧气, 光催化技术就大受科研人员关注。光催化技术通常被认为是一种可再生、安全、清洁的技术, 其可通过催化分解水制备清洁的氢能源[2], 也可催化转化  $\text{CO}_2$  制备合成气(其主要成分为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ ) [3], 还可用于治理水体污染[4]等, 由于应用广泛, 因此半导体光催化剂得到深入研究。

近些年来,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  通过其自身在光催化领域中优异的物理化学性质, 深受科研人员的青睐。 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  是一种三元硫化物, 具有层状结构、窄带隙的半导体, 带隙可调节(2.06 eV~2.85 eV), 在可见光响应区域达 570 nm [5]。同时, 与传统的金属硫化物如  $\text{CdS}$  和  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [6] [7] 相比,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的毒性小, 且具有良好的化学稳定性、制备方法简单、来源丰富等优点, 但是通过不断研究发现,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  仍存在一些缺陷, 半导体  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的载流子分离效率低导致光催化效率低, 且缺乏大量活性位点也限制了  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的光催化能力[8] [9] [10]。因此, 广大科研人员对  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的修饰改性做出了许多科学研究, 取得了大量的成果。科研人员发现, 对可见光响应的半导体  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  进行形貌调控[11] [12]、离子掺杂[13] [14]、贵金属沉积[15] [16]、半导体复合[17] [18]、缺陷工程[19] [20]等修饰改性可有效提高光吸收率, 限制光生载流子复合, 大大提高了其光催化性能。

## 2. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的晶体结构及光催化作用机理

### 2.1. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的晶体结构



(a) 六方相; (b) 立方相; 和(c) 三方相 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$

**Figure 1.** Three crystal structures of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ : hexagonal (a), cubic (b), and rhombic (c) [21]

**图 1.**  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的三种晶形结构: 六方晶格(a), 立方晶格(b), 菱形晶格(c) [21]

$\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  是  $\text{AB}_2\text{X}_4$  族的三元硫化物, 具有理想的能带位置、独特的层状结构、良好的化学稳定性, 是优异的半导体光催化材料。层状结构的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  具有三种晶体结构, 如图 1 所示, 分别为六方晶格、立方晶格、菱形晶格。相较于另两种相, 六方相  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  具有更理想的带隙结构, 因此在光催化领域中更受关注。在  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的六方相中, 原子沿  $c$  轴呈层状排列,  $\text{Zn}$  原子以四面体的方式与  $\text{S}$  原子结合,  $\text{In}$  原子以四面体或八面体的方式与  $\text{S}$  原子结合。这种原子排列提高了  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的光催化性能[21] [22]。

## 2.2. 半导体光催化作用机理

如图 2 所示, 当半导体材料吸收合适的光子能量时, 价带上的电子被激发到导带上, 价带上形成对应的空穴, 即产生电子-空穴对[23]。

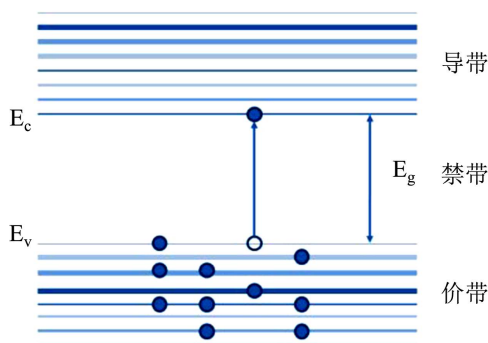


Figure 2. Schematic diagram of energy band structure of semiconductor [23]  
图 2. 半导体的能带结构示意图[23]

如图 3 所示为光催化降解机理示意图[24], 光生电子和空穴通过扩散作用由内部迁移到催化剂表面, 很大一部分光生电子和空穴在迁移过程在内部或表面发生复合, 以热能或其他形式的能量释放, 另一方面, 环境中合适的捕获剂或表面缺陷时, 光生电子和空穴会移动到催化剂表面, 由于光生电子具有强还原能力, 会在材料表面被  $\text{O}_2$  所捕获形成超氧自由基  $\cdot\text{O}_2^-$ ; 空穴 ( $\text{h}^+$ ) 具有强氧化能力, 会与半导体表面上的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  发生反应, 生成  $\cdot\text{OH}$ 。产生的这些活性自由基 ( $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ ) 具有强氧化性, 从而发生氧化还原反应。在光催化反应中, 催化制氢、降解污染物、催化转化二氧化碳的原理基本类似, 区别于最终氧化还原反应。

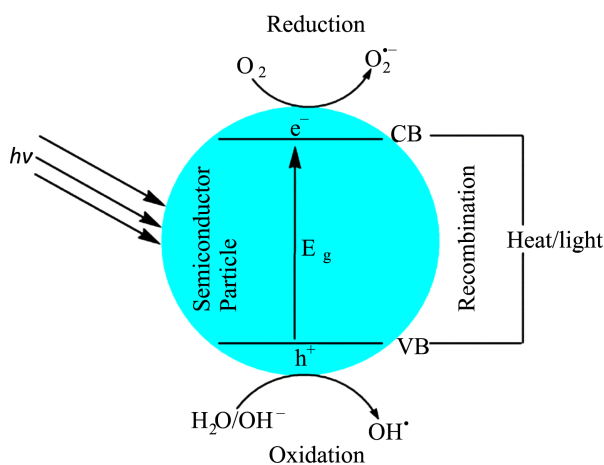


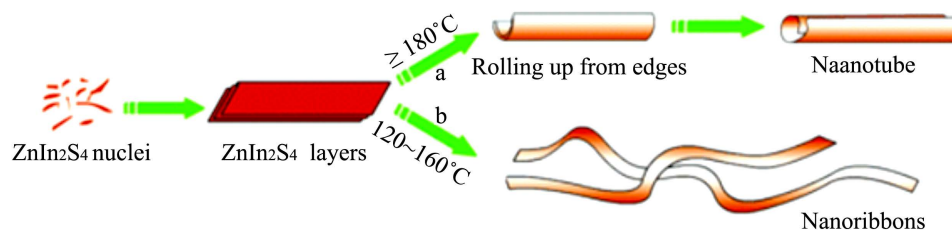
Figure 3. Mechanism of semiconductor photocatalytic reaction [24]  
图 3. 半导体光催化反应机理[24]

### 3. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 及其改性材料在光催化领域中的发展

由于 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 具有较窄的禁带宽度、独特的层状结构、良好的稳定性、无毒无污染, 且易于制备来源丰富, 有利于得到推广使用, 因此在光催化领域中大受研究者们关注。但该材料的光催化效率并不高, 限制了其大量使用, 其主要原因是光生载流子易于复合, 缺乏大量活性位点。因此, 需要对其进行修饰改性, 提高光催化性能。下面将通过形貌调控、元素掺杂、贵金属沉积、半导体复合, 缺陷工程五个方面介绍 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的修饰改性对光催化性能的影响。

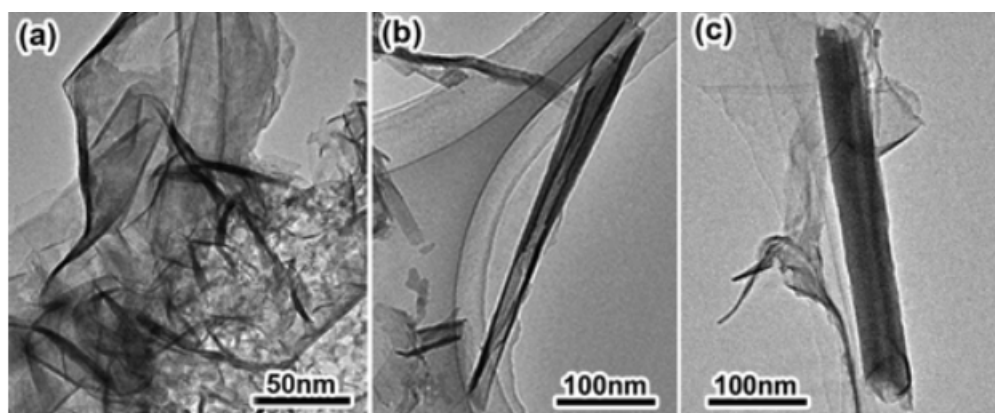
#### 3.1. 形貌调控

形貌调控是一种通过改变合成材料的方法, 在其适宜条件下得到不同形状尺寸的材料来改善其光催化性能的方法。自 2003 年, Lei 等人[5]第一次通过水热法合成 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米球以来, 关于 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 形貌调控的研究一直是科学家们研究的热点。形貌调控一方面可通过调节 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的比表面积和吸光度, 提高对光的吸收效率; 另一方面, 通过增加暴露的表面活性位点, 从而提高光催化活性。目前, 通过水热法、溶剂热法、微波辅助法等已经合成得到多种不同形貌的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 如纳米微球、微簇[25]、纳米片[26]、纳米带、纳米管[27]等。



**Figure 4.** Schematic diagram of growth mechanism for ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanotubes (a) and nanoribbons (b) [28]

**图 4.** ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米管(a)和纳米带(b)的生长机制示意图[28]



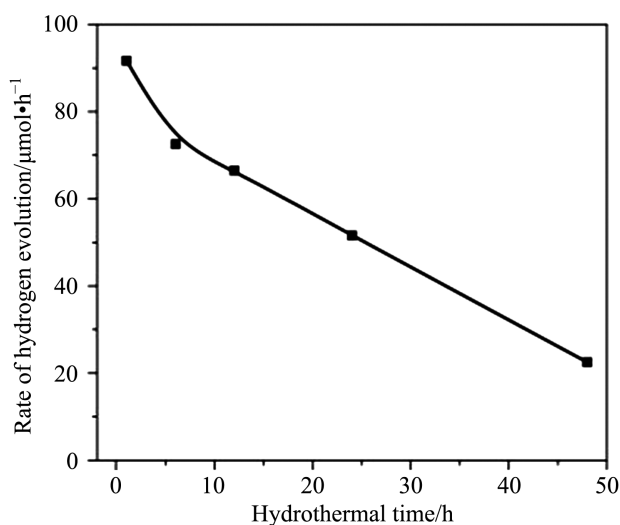
**Figure 5.** TEM images of the ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> samples obtained at 180°C after solvothermal reaction for 2 h (a), 8 h (b), and 12 h (c), respectively, confirming the rolling growth process of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanotubes from lamellar structures [28]

**图 5.** 溶剂热反应 2 h (a)、8 h (b)和 12 h (c)后在 180°C 下获得的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 样品的 TEM 照片, 证实了 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米管从层状结构的滚动生长过程[28]

Gou 等人[28]通过以吡啶为溶剂的溶剂热法合成了一维三元硫化物 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米结构。实验结果表明, 一维 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米结构包括成核和自生长两步骤, 生成的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 层状中间体可以通过在不同的条件下形成管状或纳米带(如图 4 所示)。通过受控实验和 TEM 观察结果, 我们发现温度和持续时间热处理对最终形态至关重要。当反应温在 160°C 和 120°C, 仅能形成纳米带, 在 180°C 的高温下, 溶剂热处理足够

的持续时间后可形成  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米管, 如图 5 所示。上述结果表明,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米管和纳米带可以通过控制选择性合成溶剂热反应的温度和持续时间。此外, 制备的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米管和纳米带材料在光催化反应中带来了良好的反应速率, 形貌调控不仅调节了  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的吸光度, 提高了对光的吸收效率, 而且纳米管和纳米带更有效地增加了表面活性位点提高反应速率, 从而提高光催化活性。紫外-可见吸收光谱也表明, 在从紫外光到可见光的宽范围内具有很强的吸收能力, 并且它们的带隙与尺寸和形貌有一定关系, 从而大大提高了光催化性能。由于形貌调控可与其他改性方法共同使用, 使得这种纳米管、纳米带材料的研究更加广泛。

Shen 等人[29]通过水热法合成的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (ZIS)样品在不同水热处理时间下, 其形貌各不相同。水热处理 1 h 时,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  微晶形成由许多  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  花瓣组成的微球; 6 h~12 h 时,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  表现为直径为 1 至 2  $\mu\text{m}$  的均匀微球, 也包括无数的花瓣; 24 h 时, 得到的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  产物主要表现为微团簇。48 h 时, 得到的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  产物表现为不同形态的混合物, 包括微团簇和微花。产物  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的形貌随水热处理的时间变化而变化, 然而,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  产品的这种形态差异的原因和详细机制尚不清楚。但水热处理的时间对  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  产品的结构和形貌有着重要影响, 从而影响其光催化性能。ZIS-1.8-y (y = 1 h~48 h)光催化剂上的光催化制氢速率如图 6 所示。在 15 小时的光催化反应过程中, 随着水热处理时间的延长, ZIS-1.8-y (y = 1 h~48 h)光催化剂的光催化活性降低。表明 ZIS-1.8-y (y = 1 h~48 h)光催化剂的不同形态可能是影响光催化性能的一个因素。与呈现微团簇形态的 ZIS-1.8-y (y = 24 h~48 h)光催化剂相比, 具有微球形态的 ZIS-1.8-y (y = 1 h~12 h)光催化剂增加了表面活性位点, 从而具有更高的光催化活性。也就是说, 微球形态在一定程度上有利于提高  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂的光催化活性。由于某些材料在其他改性方法中不能保持一维、二维的形态, 因此这种形貌调控的结果对三维材料中光催化反应速率的提高来说非常重要。



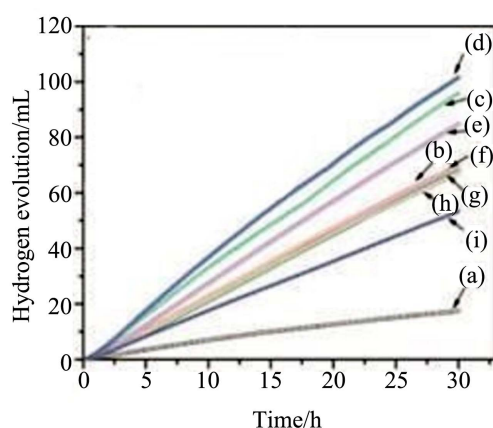
**Figure 6.** Rates of hydrogen evolution over  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  photocatalysts synthesized by hydrothermal method for different times [29]

**图 6.** 不同时间水热法合成的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂的析氢速率[29]

### 3.2. 元素掺杂

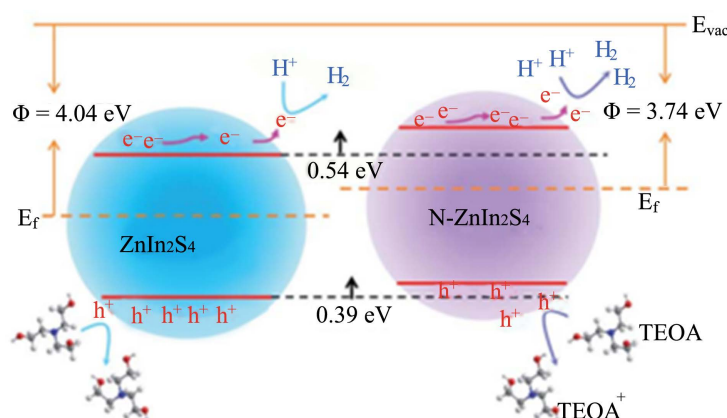
元素掺杂是光催化剂中较简单的一种改性方法, 将杂质元素引入到半导体晶格内部形成新电荷, 增加缺陷或者产生新的杂质能级来改善光催化性能。一方面, 通过改变能带结构可缩小带隙, 拓宽光吸收区域; 另一方面, 掺杂会在催化剂表面形成缺陷, 俘获电子, 且抑制光生载流子的复合, 大大提高光催化性能。

Shen 等人[30]通过简易的水热法在 CTAB 辅助下合成了一系列不同量  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂, 铜的重量含量从 0 wt% 到 2.0 wt% 不等。并通过实验详细讨论了铜掺杂对催化剂  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  形貌、光学性质、光催化活性的影响。 $\text{Cu}^{2+}$  的加入直接影响了催化剂  $\text{Cu-ZnIn}_2\text{S}_4$  的形貌, 随着铜掺杂量的不断增多,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  微球的直径不断减小, 接着微球被部分破坏, 甚至彻底破坏; 即六边形的层状结构  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , 以及微球的形状, 都逐渐被增加的  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂剂破坏。且随着  $\text{Cu}^{2+}$  量的不断增加,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂的析氢速率也在逐渐增大, 经过分析其原因为,  $\text{Cu(X)-ZnIn}_2\text{S}_4$  (X 为 Cu 的重量分数) 的可见光吸收边缘波长不断得到增加, 拓宽了可见光吸收范围, 相对应的带隙不断缩小。导致了光吸收效率增大, 因此总体增加了光析氢速率, 因此得到, 利用一定的合成方法对  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  进行元素掺杂可改变能带结构缩小带隙、拓宽光吸收区域, 这是一种非常有效的改性手段。如图 7 所示为在可见光照射下,  $\text{Cu(X)-ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂的析氢速率。未掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  上的析氢速率为  $26.1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ , 当 0.5 wt% 的  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  时, 其获得最高光催化活性, 析氢速率达到  $151.5 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这也为研究人员通过其他的合成手段进行元素掺杂时, 使  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  获得良好的光吸收范围提供了一种思路。



**Figure 7.** Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under visible light-irradiation over  $\text{Cu (X)-ZnIn}_2\text{S}_4$ ; the values of X were (a) 0.0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.15 wt%, (e) 0.17 wt%, (f) 0.9 wt%, (g) 1.2 wt%, (h) 1.6 wt%, (i) 2.0 wt% [30]

**图 7.**  $\text{Cu(X)-ZnIn}_2\text{S}_4$  可见光下光催化析氢; X 值为(a) 0.0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.15 wt%, (e) 0.17 wt%, (f) 0.9 wt%, (g) 1.2 wt%, (h) 1.6 wt%, (i) 2.0 wt% [30]



**Figure 8.** Schematic diagram of the band structure of the pristine  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  and N-doped  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  samples [31]

**图 8.** 原始  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  和 N 掺杂  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  样品的能带结构示意图[31]

Du 等人[31]通过将 0.4 mmol  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.8 mmol  $\text{InCl}_3$  和 1.6 mmol 硫代乙酰胺溶解在 30

ml 的含有不同剂量 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的水溶液中, 采用溶剂热法合成了一系列样品。根据 DMF 的不同剂量(0 ml、1 ml、6 ml、12 ml、15 ml 和 18 ml), 相应的样品分别表示为  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (ZIS)、NZIS-1、NZIS-2、NZIS-3、NZIS-4 和 NZIS-5。对这些样品的光催化活性进行了一系列实验验证, 并进行讨论。在可见光照射下分析其光催化产氢性能, 发现 NZIS-3 的活性最高, 产氢速率高达  $11,086 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 是 ZIS 的 13.8 倍( $801 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )。光催化活性得到显著提高的原因是(如图 8 所示): N 掺杂在 ZIS 后不仅增加了 VB 的宽度, 且 N 掺杂的缺陷状态促进了空穴的迁移率, 从而有效地分离了电子空穴对, 延长了光生载流子的寿命; 而且还提高了 CB 的位置, 为光催化反应提供了更多的光生电子, 且加速了光生电子的迁移。这些结果均得到了理论计算的支持。由此, 我们可采用不同的合成方法, 以及在不同的合成条件下控制不同的元素对  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  进行掺杂, 从而有效地促进光催化反应中电子空穴对的分离, 以及加快空穴的迁移, 从而使电子空穴对的利用率提高, 大大加快光催化反应的效率。

### 3.3. 贵金属沉积

通常情况, 当光催化剂  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  吸收光能激发产生电子空穴对时, 大量光生电子空穴对并不能迁移到催化剂表面发生氧化还原反应, 而是迅速复合以热能的形式释放。而引入贵金属可进行有效改善, 贵金属如 Ag、Pt、Au 等由于其费米能级一般低于半导体  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的费米能级, 光生电子会优先转移到金属中, 从而抑制光生载流子的复合, 贵金属还由于表面等离子体共振效应(SPR)增强半导体对可见光的吸收能力, 增大了  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  对可见光的吸收效率。

An 等人[32]制备  $\text{Au@Pt/ZnIn}_2\text{S}_4$  (ZIS)的过程分为三个步骤, 首先, 通过柠檬酸盐还原法合成 Au16 (NPs), 然后通过种子生长方法制备 Au16@Pt (NPs), 合成的 Au16@Pt (NPs)具有带负电荷的表面; 其次, 通过溶剂热法合成 ZIS, 并在其表面覆盖一层带有正电荷的 APTES 进行修饰, 最后, APTES 修饰的 ZIS 与 Au16@Pt (NPs)混合获得 Au16@Pt/ZIS 催化剂(如图 9 所示)。通过光催化制氢实验发现, 在 10 小时的光照下, Au16@Pt/ZIS 的产氢速率和产量分别为  $4174.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $41,747 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 约为纯 ZIS 的十倍, Au46@Pt/ZIS 的产氢速率也达到了  $2094 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 约为纯 ZIS 的五倍。其结果表明, 通过在 ZIS 上负载 Au@Pt 组件, 可显著提高其光催化性能。通过分析 Au@Pt/ZIS 的光催化制氢机制(如图 10 所示)可得出结论, Au 的 SPR 激发和 ZIS 的带隙激发在可见光照射下同时发生, 导致光生载流子增加; 同时, Pt 的引入可以有效地从 Au (NPs)和 ZIS 中分离和积累电子, 不仅可促进光生载流子复合, 还可作为  $\text{H}^+$  还原位点, 从而进一步增加  $\text{H}_2$  的产量。该研究表明, 由具有等离子体和催化作用的双金属纳米粒子组成半导体上的组件将是一种提高光催化性能的有前途且有效的方法。

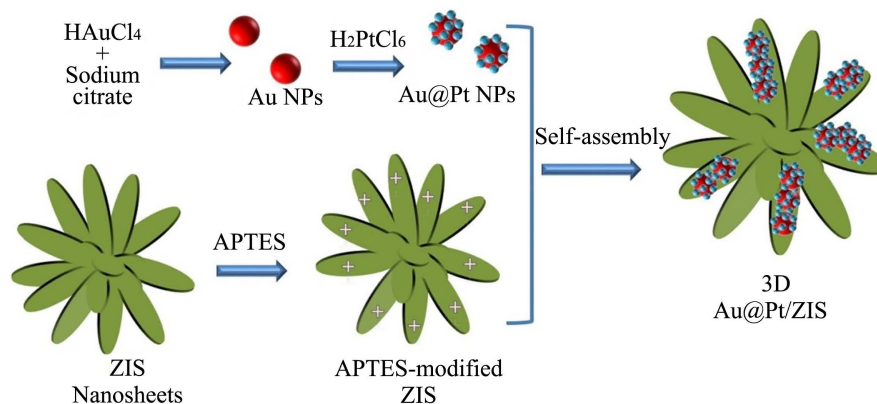
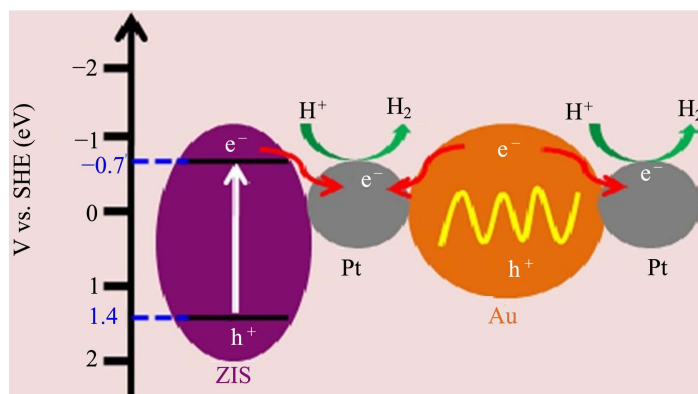
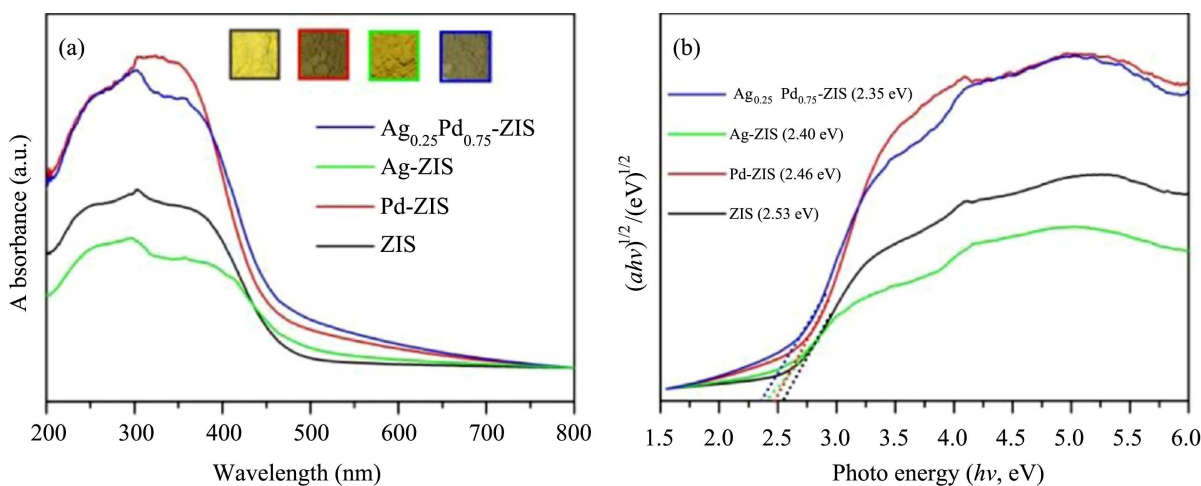


Figure 9. Schematic diagram of the formation process of Au@Pt/ZIS [32]

图 9. Au@Pt/ZIS 形成过程示意图[32]

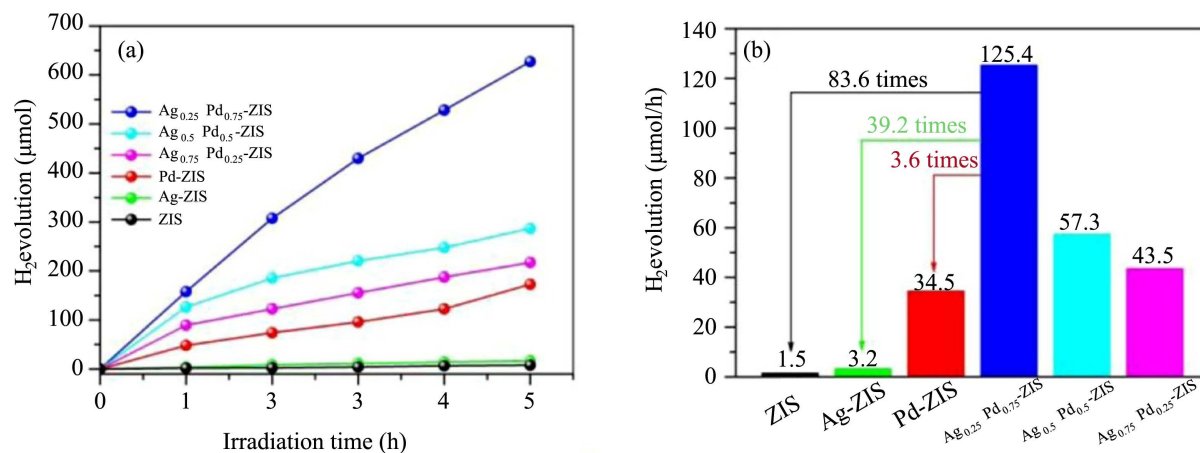


**Figure 10.** Reaction mechanism for photocatalytic H<sub>2</sub> production in Au@Pt/ZIS system [32]  
**图 10.** Au@Pt/ZIS 体系中光催化制氢的反应机理[32]



**Figure 11.** (a) UV-Vis DRS (Inset is the color images of as-prepared samples); (b) Relationship plots of transformed Kubelka-Munk function versus the light energy for pure ZIS, Ag-ZIS, Pd-ZIS and Ag<sub>0.25</sub>Pd<sub>0.75</sub>-ZIS [33]

**图 11.** (a) UV-Vis DRS (插图是所制备样品的彩色图像); (b) 转换后的 Kubelka-Munk 函数与纯 ZIS、Ag-ZIS、Pd-ZIS 和 Ag<sub>0.25</sub>Pd<sub>0.75</sub>-ZIS 的光能的关系图[33]



**Figure 12.** (a) Changing tendency of H<sub>2</sub> evolution amount with time and (b) H<sub>2</sub> evolution rate of ZIS and Ag<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> ZIS (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1.0) samples under visible light (λ > 420 nm) [33]

**图 12.** ZIS 和 Ag<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub>-ZIS (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 和 1.0) 样品在可见光(λ > 420 nm)下, (a) H<sub>2</sub> 析出量随时间变化趋势及 (b) H<sub>2</sub> 析出速率[33]

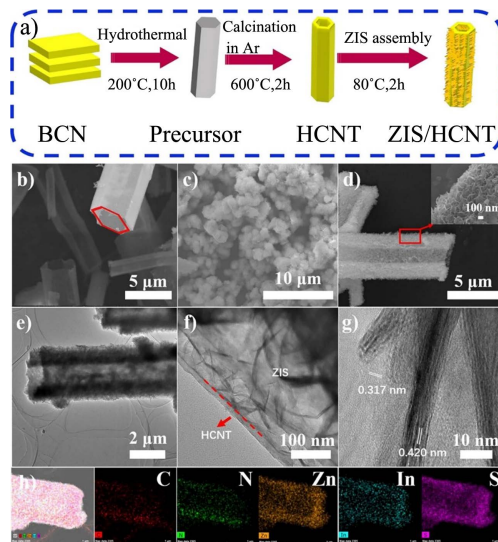


Liu 等人[33]通过化学还原法在  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  表面负载贵金属 Ag-Pd 合金制备了  $\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 。通过对纯  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、Ag- $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、Pd- $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  以及  $\text{Ag}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  的紫外可见漫反射光谱进行研究, 如图 11 所示, 贵金属 Ag、Pd 和 Ag-Pd 合金均明显提高了  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的可见光吸收能力。在光催化制氢实验中, 在  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  表面上形成的 Ag-Pd 合金由于双金属协同效应而显著增强其产氢效率。如图 12 所示,  $\text{Ag}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}\text{-ZIS}$  样品产氢速率达到  $125.4 \mu\text{mol/h}$ , 分别比 ZIS、Ag-ZIS 和 Pd-ZIS 高 83.6 倍、39.2 倍和 3.6 倍。科研人员通过一系列实验验证, 发现 Ag-Pd 合金提高光催化制氢的原因为: 在可见光照射下,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  被激发产生光生载流子。由于 Ag-Pd 合金的费米能级比  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的 CB 电位更低,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  中的光生电子会通过肖特基势垒迁移到 Ag-Pd 中, 从而促进了光生载流子的分离, 延长了光生载流子的寿命; 同时, Ag-Pd 合金也提高了其可见光吸收能力, 进而显著提高了光催化制氢的效率。

Shi 等人[34]通过采用光化学途径合成具有 Pt 单位点的 2D 的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (h-ZIS), 由于光诱导反应比传统退火方法更温和可控, 因此 h-ZIS 的结构可以很好地保留, 且不会产生空位缺陷。此种方法合成的负载 Pt 的 h-ZIS 制氢效率最高可达纯 h-ZIS 的 17.8 倍, 大大提高了其光催化性能。经探讨, 制氢速率的提高是由于原子突起状 Pt 原子在光催化中具有三重作用。1) 单个 Pt 原子调整了 h-ZIS 的能带结构, 提供了更多的光生载流子; 2) 由于分散的 Pt 原子的费米能级低于  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的 CB 电位, 可充当电子陷阱捕获光生电子, 促进了光生载流子的分离和迁移; 3) Pt 原子降低了  $\text{H}_2$  析出过电位, 加速了催化反应的速率。由于只需使用极少量的 Pt, 因此该研究为贵金属沉积降低成本提供了很好的方法, 使其可能得到推广使用。

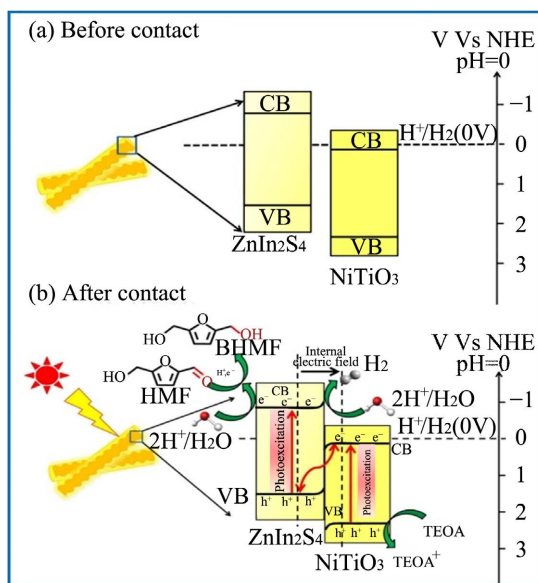
### 3.4. 构建异质结

单一的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  半导体由于光生载流子难分离, 易复合, 利用率低限制了其光催化性能, 利用构建异质结的方法可有效改善此问题。此方法通过利用两种半导体能级结构差异, 使得光生载流子分别迁移至各自的活性位点, 大大加快了光生载流子迁移的速率, 抑制了光生载流子复合, 提高了其光催化性能。



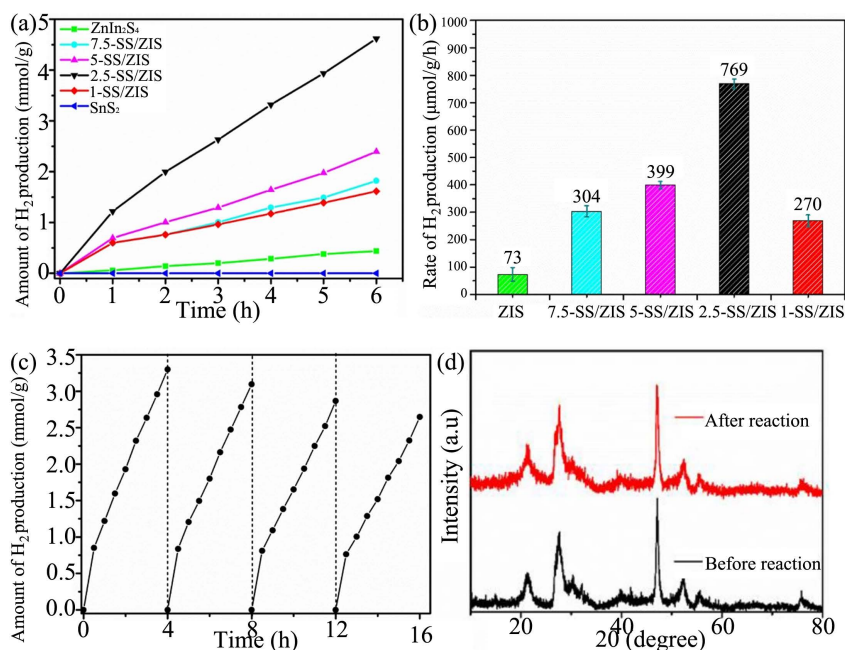
**Figure 13.** (a) The representative fabrication process of ZIS/HCNT heterostructures; SEM images of HCNT (b), ZIS (c) and ZIS/HCNT-2 (d); TEM image (e), magnified TEM image (f) and HRTEM image (g) of ZIS/HCNT-2; (h) HAADF image and the corresponding elemental mapping images of C, N, Zn, In and S for the ZIS/HCNT-2 [35]

**图 13.** (a) ZIS/HCNT 异质结构的合成制备过程; HCNT (b)、ZIS (c) 和 ZIS/HCNT-2 (d) 的 SEM 图像; ZIS/HCNT-2 的 TEM 图像(e)、放大的 TEM 图像(f)和 HRTEM 图像(g); (h) ZIS/HCNT-2 的 HAADF 图像和相应的 C、N、Zn、In 和 S 元素映射图像[35]



**Figure 14.** Pictorial representation of (a) before and (b) after heterojunction formation for Z-scheme mechanism for photocatalytic  $H_2$  generation and subsequent HMF reduction by  $NiTiO_3/ZnIn_2S_4$  hierarchical nanostructures [36]

**图 14.** 异质结形成之前(a)和(b)之后的图形表示, 用于光催化  $H_2$  生成和随后通过  $NiTiO_3/ZnIn_2S_4$  分级纳米结构还原 HMF 的 Z 方案机制[36]



**Figure 15.** (a)  $H_2$  production amount and (b)  $H_2$  production rate within 6 h of all the samples; Error bars represent the standard deviation for three parallel experiments; (c) Cyclic  $H_2$ -production over 2.5-SS/ZIS photocatalyst; (d) XRD patterns of 2.5-SS/ZIS before and after irradiation [38]

**图 15.** 所有样品 6 h 内(a)  $H_2$  产生量和 (b)  $H_2$  产率; 误差线代表三个平行实验的标准偏差; (c) 2.5-SS/ZIS 光催化剂上的循环产氢, (d) 辐照前后 2.5-SS/ZIS 的 XRD 图谱[38]

Li 等人[35]通过原位生长法制备了基于  $g-C_3N_4$  纳米管的 S 型异质结(ZIS/HCNT)催化  $CO_2$  还原。 $ZnIn_2S_4$  纳米片在  $g-C_3N_4$  纳米管表面原位生长, 导致  $ZnIn_2S_4$  和  $g-C_3N_4$  之间紧密作用, 其形成的核壳结构可同时拥有一维特征的形态优势和 S 型异质结电荷扩散的长处。ZIS/HCNT S 型异质结的代表制造过程如

图 13(a)所示,其通过煅烧,水热处理,热缩聚一系列过程合成。图 13(b)~(c)所示,HCNT 具有由超薄  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片(约 100 nm)组装而成的均匀六角形微管结构, ZIS 倾向于聚集成直径约  $2\ \mu\text{m}$  的花状微球结构,由许多交错的薄片组成。从图 13(d)可以看出,超薄 ZIS 纳米片在 HCNT 管表面均匀而致密地生长,形成核壳结构。图 13(e)~(f)揭示了 ZIS/HCNT 的核壳结构以及 ZIS 和 HCNT 之间的紧密界面。样品 ZIS/HCNT 独特的分层结构具有更高的比表面积,为光催化反应提供了许多活性位点。核壳对齐的接触可以大大缩短光生载流子的垂直扩散距离,从而抑制电荷复合,独特的 S 型异质结大大促进光生载流子的迁移和分离。实验数据显示, ZIS/HCNT 表现出显著提高的  $\text{CO}_2$  到  $\text{CO}$  的光催化转化率( $883\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ),分别是 HCNT 的 13 倍和 ZIS 的 2.4 倍。

Dhingre 等人[36]通过原位沉积的方法合成制备了  $\text{NiTiO}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结,即通过在  $\text{NiTiO}_3$  微棒上原位沉积  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米片制备。并通过一系列光催化制氢,光催化降低 HMF 实验探究了  $\text{NiTiO}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结的催化机理,如图 14 所示。进一步分析构成的 Z 型异质结提高光催化性能的本质,发现异质结内部电场、能带弯曲和库仑排斥等各种因素会阻止光生载流子复合,有利于光生载流子的分离,从而提高  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的催化活性。 $\text{NiTiO}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结光催化剂在高效制氢和还原衍生物 HMF 成高价值化学品 BHMf 均表现出优异的光催化活性,突出了 Z 型异质结在两半导体接口处的促进光生载流子分离和迁移中的作用。

研究者邵博宇等人[37]通过简单的溶剂热法在立方体  $\text{In}_2\text{O}_3$  六个表面上生长出不同形貌的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,成功构建了 3D/2D 的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  异质结。在光催化还原  $\text{CO}_2$  的一系列测试中,其表现出优异的光催化活性,CO 产率高达  $2064.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,超过单一的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,即使是 3D/0D 的  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的异质结,其 CO 产率也仅为  $1231.7\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。一方面,不仅提供了高速的异质结通道促进光生载流子的分离与迁移,提高了光生载流子的利用效率。另一方面,其独特的三维/二维结构提供了更多的光接触面积,增加了可见光的吸收;还有更大的界面接触面积,使得大量活性位点暴露在催化剂上。为不同形貌纳米复合结构型异质结的构建提供思路。

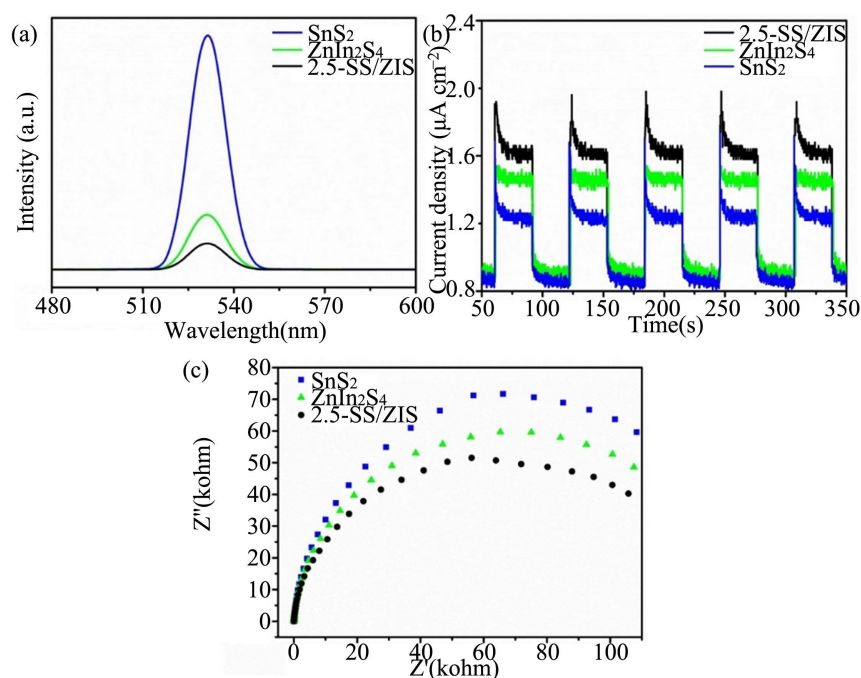


Figure 16. (a) PL spectra, (b) Photocurrent responses and (c) EIS Nyquist plots of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SnS}_2$ , 2.5-SS/ZIS [38]  
图 16. (a) PL 光谱, (b) 光电流响应和 (c)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{SnS}_2$ 、2.5-SS/ZIS 的 EIS Nyquist 图谱 [38]

Geng 等人[38]通过水热法合成了具有 Type 2 型异质结的  $\text{SnS}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光催化剂, 并通过改变  $\text{SnS}_2$  (SS) 与  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (ZIS) 的质量比, 合成了一系列  $\text{SnS}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , 其质量比分别为 1%、2.5%、5% 和 7.5% 时, 记录为 1-SS/ZIS、2.5-SS/ZIS、5-SS/ZIS 和 7.5-SS/ZIS。在可见光照射下, 对上述材料以及纯 ZIS 进行了光催化制氢性能的测试, 如图 15 所示, 产氢速率的最高的为 2.5-SS/ZIS, 达到  $769 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ , 约为纯 ZIS 的 10.5 倍(产氢速率为  $73 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )。且通过四轮循环实验评估了其稳定性, 产氢速率仅略微下降; 其衍射峰相同也表明其具有良好的稳定性。其光催化下显著提高的原因可能是由于 SS/ZIS 异质结的形成, 使得在  $\text{SnS}_2$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  界面处光生载流子迅速分离和转移, 抑制了复合。通过对材料的测试得到证明, 如图 16(a)所示, 2.5-SS/ZIS 的发射峰远弱于  $\text{SnS}_2$  和  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , 证明了光生载流子在 2.5-SS/ZIS 中复合受到显著阻碍; 如图 16(b)所示, 2.5-SS/ZIS 表现出更强的光电流密度, 表明 2.5-SS/ZIS 复合材料中激发的电子和空穴的分离效率提高; 如图 16(c)所示, EIS 中 2.5-SS/ZIS 表现出最小的圆弧半径, 意味着电荷 2.5-SS/ZIS 的转移阻力是最低的, 即电子的转移速度得到显著增加。

### 3.5. 缺陷工程

近年来, 在光催化剂制备过程中, 通过调控制备方法、条件等, 在光催化剂中引入空位被证明是一种可有效提高光催化活性的技术。空位的引入会在半导体中形成缺陷能级, 有利于拓宽光吸收范围, 产生更多的光生载流子, 且空位可作为俘获光生电子的电子陷阱, 促进光生载流子的分离与迁移, 同时作为活性位点, 改善了电荷密度和降低催化反应的能量势垒。

Wang 等人[39]运用低温油浴法通过控制反应时间制备了有缺陷的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  纳米片, 有 S 空缺( $V_s$ )的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (ZIS) 纳米片记为( $V_s$ -ZIS), 并证明了所制备的  $V_s$ -ZIS 材料是光催化  $\text{CO}_2$  还原成合成气(CO 和  $\text{H}_2$ ) 的理想催化剂。在光催化  $\text{CO}_2$  还原合成气实验中, 3 h 内, 原始 ZIS 气体产率仅为  $4.71 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 选择性也不理想(CO 和  $\text{H}_2$  比例为 1:4.18); 而  $V_s$ -ZIS 合成气量达到  $22.27 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 比原始 ZIS 高出约 4.73 倍, CO/ $\text{H}_2$  比约为 1:1。通过详细讨论得知, 构建的 S 空位形成缺陷能级, 拓宽了光吸收区域, 光吸收能力得到提升, 其次, S 空位还可作为捕获光生电子的电子陷阱, 有效抑制光生载流子复合, 大大加快光生电子空穴对的分离与迁移。同时, S 空位的位置位于 Zn 原子周围。负离子空位会降低锌阳离子的平均氧化状态。低配位的锌和空位均增加  $\text{CO}_2$  的吸附能力, 导致了更高的 CO 选择性, 为合成气选择性的制备提供了有力的证明。如图 17 所示。

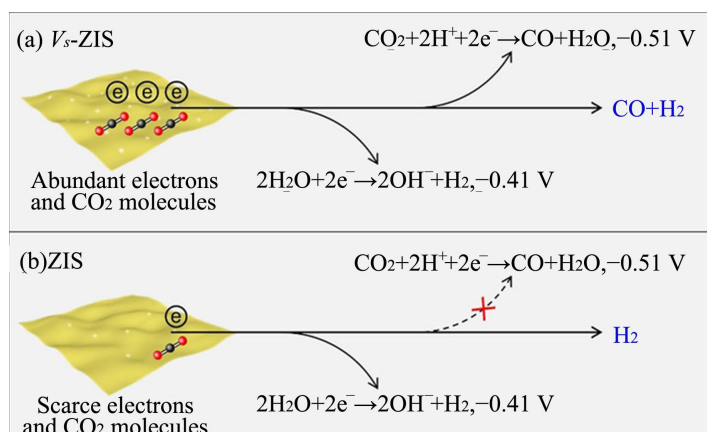


Figure 17. Schematic illustration of reaction mechanism over  $V_s$ -ZIS (a) and pristine ZIS (b) [39]

图 17.  $V_s$ -ZIS (a) 和原始 ZIS (b) 的反应机理示意图 [39]

Laponite-RD (Lap) 是一种层状硅酸盐粘土, Liu 等人[40]通过以 Laponite 为模板(如图 18 所示), 采用

胶体水热法合成具有 Zn 缺陷的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (ZIS)-Lap 异质结构纳米材料, 由于锌( $\text{Zn}^{2+}$ )和镁( $\text{Mg}^{2+}$ )离子具有相似的离子半径, 从 Lap 八面体层中浸出的  $\text{Mg}^{2+}$  可以部分替代  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  中的  $\text{Zn}^{2+}$ , 形成 Zn 缺陷。我们通过在可见光照射下甲基橙(MO)的降解被用来确定样品的光催化活性, 发现 ZIS-Lap- $\text{Mg}^{2+}$  样品的表观量子效率升高。经分析得知, 用作电子俘获中心的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  层中引入 Zn 空位提高了电荷分离效率, 电子空穴对传输能力增强。此外, 添加游离  $\text{Mg}^{2+}$  可减弱合成过程中的浸出过程, 减少  $\text{Mg}^{2+}$  的浸出, 从而减少了 Zn 缺陷的形成, 这已被证明可以提高电荷分离效率。这项工作提供了一种在二维和少层纳米材料中引入缺陷的新方法。

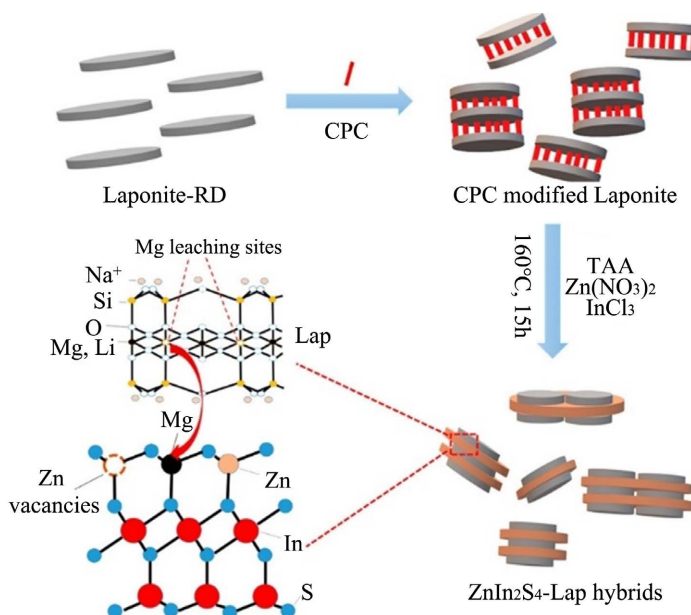


Figure 18. Synthesis of ZIS-Lap nano hybrids [40]

图 18. ZIS-Lap 纳米杂化物的合成[40]

#### 4. 总结与展望

本文从形貌调控、元素掺杂、贵金属沉积、半导体复合、缺陷工程五个方面较为详细地描述了光催化剂  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的修饰改性, 分析了改性过后的  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的优缺点。针对光生载流子复合快、利用率低、催化反应慢等都做出了相应的改性措施, 明显提高了  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的光催化性能, 使得  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  材料在光催化制氢、光催化降解污染物等大量应用。但是, 目前  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的修饰改性材料仍存在不足: 1)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的掺杂改性仍以单一离子为主, 且目前对  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  离子掺杂的研究仍十分少有。2) 在  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的修饰改性中, 可将形貌调控与其他几种方式结合提高其光催化性能, 但其他几种方式如元素掺杂与构建异质结进行结合起到协同作用, 改善  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  性能的相关报道目前较少。3) 光催化降解污染物时, 污染物种类较多, 但  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的改性材料只能处理某种或某些污染物, 功能较为单一, 在  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光降解污染物的应用中仍需更多研究。4) 对  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  缺陷工程的研究目前较少, 且该改性方法具有十分广阔的前景。

#### 参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] 王子玥. 纳米异质光催化制氢系统的设计[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2022.
- [3] 邵斌, 孙哲毅, 章云, 等. 二氧化碳转化为合成气及高附加值产品的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1136-1151.

- [4] 黄茂娟, 杨利. 光催化降解水环境中有机污染物的研究进展[J]. 化学工程师, 2022, 36(6): 78-81.
- [5] Lei, Z., You, W., Liu, M., *et al.* (2003) Photocatalytic Water Reduction under Visible Light on a Novel ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Catalyst Synthesized by Hydrothermal Method. *Chemical Communications*, **17**, 2142-2143. <https://doi.org/10.1039/b306813g>
- [6] Wu, Y., Wang, H., Tu, W., *et al.* (2018) Petal-Like CdS Nanostructures Coated with Exfoliated Sulfur-Doped Carbon Nitride via Chemically Activated Chain Termination for Enhanced Visible-Light-Driven Photo-Catalytic Water Purification and H<sub>2</sub> Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **229**, 181-191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.029>
- [7] Wang, H., Yuan, X., Wang, H., *et al.* (2016) Facile Synthesis of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Sheets Heterostructures Embedded with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Quantum Dots with Enhanced NIR-Light Photocatalytic Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **193**, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.075>
- [8] 熊壮, 侯乙东, 员汝胜, 丁正新, 王伟俊, 等. 空心 NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米球助催化剂负载 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片用于可见光催化制氢(英文) [J]. 物理化学学报, 2022, 38(7): 62-71.
- [9] 顾硕. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的改性及光催化制氢机理研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽建筑大学, 2022.
- [10] 梁宏业. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 基复合光催化剂的制备及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2022.
- [11] 陈亚杰, 冯清茂, 王振荣, 等. 分级花状 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 微球的可控合成及可见光分解水制氢性能研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2015, 32(1): 75-83.
- [12] 毛玫清. 介孔 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光催化剂的合成及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 云南大学, 2013.
- [13] 吴思嘉. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 半导体材料的改性及其光催化产氢性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- [14] 李锦书, 白雪峰. Mn<sup>2+</sup> 掺杂 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 多孔光催化剂催化产氢性能研究[J]. 化学与黏合, 2011, 33(2): 14-29.
- [15] 冯晨洁. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 负载贵金属光催化剂的制备及其芳香醇选择氧化反应性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛大学, 2020.
- [16] 杭州电子科技大学. 一种二维 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 负载凸起状贵金属单原子的光催化剂及其应用[P]. 中国专利, CN202111182424.0. 2022-02-08.
- [17] 张竣蛟, 李红, 姜俊超, 等. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结光催化剂的制备及可见光降解甲硝唑的研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 19-26.
- [18] 李金懋, 吴聪聪, 李矜, 董兵海, 赵丽, 王世敏. 1D/2D TiO<sub>2</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> S 型异质结光催化剂及其高效制氢性能(英文) [J]. 催化学报, 2022, 43(2): 339-349.
- [19] 刘望喜. 掺杂、缺陷与异质结工程提高 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光催化产氢性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- [20] Ran, Q., Yu, Z., Jiang, R., Hou, Y., Huang, J., Zhu, H., Yang, F., Li, M., Li, F. and Sun, Q. (2021) A Novel, Noble-Metal-Free Core-Shell Structure Ni-P@C Cocatalyst Modified Sulfur Vacancy-Rich ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 2D Ultrathin Sheets for Visible Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, **855**, Article ID: 157333. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157333>
- [21] 陈顺生, 李少珍, 罗晓婧, 王国宏. 直接 Z-型立方/六方 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 材料研究学报, 2019, 33(2): 145-154.
- [22] 杨鼎. 可见光响应 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂的产氢与固氮特性研究[D]: [硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- [23] 郭峰. 石墨相氮化碳基复合材料的制备及其降解水中抗生素的性能研究[D]: [博士学位论文]. 西安: 长安大学, 2018.
- [24] 黄凯. 类石墨相氮化碳基复合纳米光催化体系构筑及可见光降解染料性能研究[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [25] Zhao, C., Zhang, Y., Jiang, H., *et al.* (2019) Combined Effects of Octahedron NH<sub>2</sub>-UiO-66 and Flowerlike ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Microspheres for Photocatalytic Dye Degradation and Hydrogen Evolution under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 18037-18049. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03807>
- [26] 李婧宇, 祁明雨, 徐艺军. 超薄 Ni 掺杂 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片用于光催化醇裂解同时制备 C-C 耦合产物及氢气[J]. 催化学报, 2022, 43(4): 1084-1091.
- [27] 陈志伟. 三元金属硫属化合物纳米材料光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 中南民族大学, 2019.
- [28] Gou, X., Cheng, F., Shi, Y., *et al.* (2006) Shape-Controlled Synthesis of Ternary Chalcogenide ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CuIn(S,

- Se)<sub>2</sub> Nano-/Microstructures via Facile Solution Route. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 7222-7229. <https://doi.org/10.1021/ja0580845>
- [29] Shen, S., Zhao, L. and Guo, L. (2008) Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB)-Assisted Hydrothermal Synthesis of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> as an Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 4501-4510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.043>
- [30] Shen, S., Zhao, L., Zhou, Z. and Guo, L. (2008) Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution over Cu-Doped ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under Visible Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 16148-16155. <https://doi.org/10.1021/jp804525q>
- [31] Du, C., Yan, B., Lin, Z. and Yang, G. (2020) Enhanced Carrier Separation and Increased Electron Density in 2D Heavily N-Doped ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> for Photocatalytic Hydrogen Production. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 207-217. <https://doi.org/10.1039/C9TA11318E>
- [32] An, H., Lv, Z., Zhang, K., *et al.* (2021) Plasmonic Coupling Enhancement of Core-Shell Au@Pt Assemblies on ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Nanosheets towards Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *Applied Surface Science*, **536**, Article ID: 147934. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147934>
- [33] Liu, C., Zhang, Y., Wu, J., Dai, H., Ma, Q., Zhang, Q. and Zou, Z. (2022) Ag-Pd Alloy Decorated ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Microspheres with Optimal Schottky Barrier Height for Boosting Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Science & Technology*, **114**, 81-89. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.12.003>
- [34] Shi, X., Dai, C., Wang, X., *et al.* (2022) Protruding Pt Single-Sites on Hexagonal ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> to Accelerate Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Nature Communications*, **13**, Article No. 1287. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28995-1>
- [35] Li, L., Ma, D., Xu, Q. and Huang, S. (2022) Constructing Hierarchical ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-Scheme Heterojunction for Boosted CO<sub>2</sub> Photoreduction Performance. *Chemical Engineering Journal*, **437**, Article ID: 135153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135153>
- [36] Dhingra, S., Sharma, M., Krishnan, V. and Nagaraja, C.M. (2022) Design of Noble Metal-Free NiTiO<sub>3</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Heterojunction Photocatalyst for Efficient Visible-Light-Assisted Production of H<sub>2</sub> and Selective Synthesis of 2,5-Bis(Hydroxymethyl)Furan. *Journal of Colloid and Interface Science*, **615**, 346-356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.190>
- [37] 邵博宇. 3D/2D ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 异质结光催化剂的制备及 CO<sub>2</sub> 还原研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2020.
- [38] Geng, Y., Zou, X., Lu, Y. and Wang, L. (2022) Fabrication of the SnS<sub>2</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Heterojunction for Highly Efficient Visible Light Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 11520-11527. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.176>
- [39] Wang, X., Chen, J., Li, Q., Li, L., Zhuang, Z., Chen, F.F. and Yu, Y. (2021) Light-Driven Syngas Production over Defective ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Nanosheets. *Chemistry—A European Journal*, **27**, 3786-3792. <https://doi.org/10.1002/chem.202004520>
- [40] Liu, J., Jatav, S., Herber, M. and Hill, E.H. (2021) Few-Layer ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/Laponite Heterostructures: Role of Mg<sup>2+</sup> Leaching in Zn Defect Formation. *Langmuir*, **37**, 4727-4735. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00684>