

文章编号 1672-6634(2023)06-0057-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023040004

ZnIn₂S₄/g-C₃N₄/MoS₂ 三元异质结的 制备及其光催化产氢性能

陆亚男, 邹晓莉, 王磊, 耿延玲

(青岛科技大学 化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要 采用水热法制备了 ZnIn₂S₄/g-C₃N₄/MoS₂ (ZGM) 三元异质结构复合光催化剂。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和紫外-可见漫反射光谱等表征了产物的物相、形貌和可见光吸收特性。结果表明, 纳米片状的 ZnIn₂S₄ 和 g-C₃N₄ 包覆在 MoS₂ 微球上构建了异质结构, 增强了光响应能力。与 ZnIn₂S₄ 相比, ZGM 的光催化分解水产氢性能明显提升; ZGM-5 的产氢速率最高为 3.26 mmol·g⁻¹·h⁻¹。光生载流子在异质结界面的快速分离降低了它们的复合率, 因此提高了光催化产氢性能。

关键词 硫化铟锌; 石墨相氮化碳; 硫化钼; 三元异质结; 光解水产氢

中图分类号 O643

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation and Hydrogen Evolution Properties of ZnIn₂S₄/g-C₃N₄/MoS₂ Ternary Heterojunctions

LU Yanan, ZOU Xiaoli, WANG Lei, GENG Yanling

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract ZnIn₂S₄/g-C₃N₄/MoS₂ (ZGM) ternary heterojunction photocatalysts were prepared by the hydrothermal method. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy were employed to characterize the phase, morphology and light absorption property of the products. ZnIn₂S₄ and g-C₃N₄ nanosheets deposited on the MoS₂ microspheres to construct heterostructure. The photocatalytic hydrogen evolution activities were obviously higher than that of ZnIn₂S₄. ZGM-5 presented the highest hydrogen evolution rate of 3.26 mmol·g⁻¹·h⁻¹. The enhancement of the photocatalytic property was due to rapid separation of photogenerated charge carriers at the interface of the heterojunctions.

Key words ZnIn₂S₄; g-C₃N₄; MoS₂; ternary heterojunction; photocatalytic hydrogen evolution via splitting water

收稿日期: 2023-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(52072197)资助

通讯作者: 耿延玲, 女, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 功能材料, E-mail: ylgeng@qust.edu.cn.

1 引言

为了早日实现碳达峰和碳中和的目标,应该将能源布局向新能源倾斜,研究开发出更多的绿色能源,如绿色、无污染、清洁的氢能源。光催化技术可以利用太阳能直接分解水制取氢气,对构建清洁低碳,安全高效的能源体系具有重要意义。然而,一些宽带隙半导体光催化剂的光吸收能力有限、光生载流子分离效率低等问题,导致光催化产氢性能不够理想^[1]。因此,探索可见光响应的性能优良的光催化剂成为研究者的关注热点。

硫化铟锌(ZnIn_2S_4)是一种窄带隙的 n 型半导体,因其能够吸收可见光、无毒、稳定性好等优点,受到光催化领域研究人员的广泛关注^[2-4]。纯的 ZnIn_2S_4 光催化剂电荷迁移率低,载流子重组速度快,光催化活性达不到实际应用的要求。通常采用金属掺杂^[4,5]、形貌控制^[6]及构建异质结^[7-9]等方法对 ZnIn_2S_4 进行改性,以改善 ZnIn_2S_4 的光催化性能。石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)作为一种非金属光催化剂,具有较好的可见光吸收性、较高的电子迁移效率、良好的稳定性以及容易制备等特点,在光催化分解水析氢领域极具应用潜力^[10,11]。把 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体光催化剂复合能够得到性能优异的复合光催化剂^[12-14]。二硫化钼(MoS_2)具有“S-Mo-S”交替排列和堆叠的夹层结构,其带隙约为 2.30 eV,具有合适的价带和导带电位,可以利用大量可见光,Mo 和 S 边缘的不饱和原子活性高,已被用于超级电容器、电催化、光催化和能量存储等领域^[15,16]。

基于以上,用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 对 ZnIn_2S_4 进行改性,有望提高其可见光光催化产氢性能。Liu 等人把二维片状的 MoS_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 生长在花球状的 ZnIn_2S_4 上,制备了 $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 三元复合材料,研究了其在模拟太阳光下的光催化产氢性能^[17]。本工作在水热法制备 ZnIn_2S_4 的过程中加入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片和 MoS_2 微米球,得到了 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ (ZGM)三元复合光催化剂;通过相关测试详细分析了 ZGM 复合材料的相结构、微观形貌、光吸收能力和光催化制氢性能等,探讨了不同含量 MoS_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的负载对催化剂性能的影响。与纯 ZnIn_2S_4 和 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比,ZGM 复合材料具有更高的光催化产氢活性。

2 实验

2.1 实验试剂

所用试剂均为分析纯,二氰二胺($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$)、氯化铟(InCl_3)、钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$)购自阿拉丁实业有限公司;乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 ZnIn_2S_4 的制备

利用水热法制备花状的 ZnIn_2S_4 ^[6]。把 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 InCl_3 和 CH_3CSNH_2 按物质的量比 1 : 2 : 8 溶解在去离子水和无水乙醇(体积比 1 : 1)的混合溶剂中。然后,转移到水热釜中,在 180 °C 反应 24 h。将产物用去离子水和无水乙醇洗涤数次,干燥后得到 ZnIn_2S_4 。

2.3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

以双氰胺为原料制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。把一定量的二氰二胺加入去离子水中,移入反应釜中在 180 °C 保持 4 h。经冷冻干燥 24 h,将得到的样品用铝箔包裹,在管式炉中加热到 550 °C 煅烧 4 h 制得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

2.4 MoS_2 的制备

利用水热法制备 MoS_2 微球。把一定量的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和硫脲依次溶解在去离子水中。然后,转移到反应釜中,在 180 °C 下反应 36 h。将产物用去离子水和无水乙醇洗涤数次,干燥后制得 MoS_2 。

2.5 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取一定量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 加入去离子水和无水乙醇(体积比 1 : 1)的混合溶剂中,超声 30 min 使其均匀分

散;随后在磁力搅拌下把 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 InCl_3 和 CH_3CSNH_2 按物质的量比 1 : 2 : 8 溶解在上述混合溶液中,转移到水热釜中在 180 °C 下反应 24 h。产物用去离子水和无水乙醇洗涤数次,干燥后制得 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 。改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的加入量,制备具有不同 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量比(1%、2.5%、5%、7.5%和 10%)的样品,并标记为 ZG-1、ZG-2.5、ZG-5、ZG-7.5 和 ZG-10。

2.6 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 的制备

$\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 的制备过程与 2.5 类似,在分散 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的同时加入一定量的 MoS_2 。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的量为制备 ZG-5 时的加入量。改变 MoS_2 的加入量,使 MoS_2 与 ZnIn_2S_4 的质量比为 1%、2.5%、5%、7.5%和 10%,得到的产物分别记为 ZGM-1、ZGM-2.5、ZGM-5、ZGM-7.5 和 ZGM-10。

2.7 样品表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, D-MAX 2500/PC)测定样品的晶体结构,扫描角度范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$;利用扫描电子显微镜型(SEM, JSM-6701F)和透射电子显微镜(TEM, Hitachi 7650)观测样品的微观形貌;利用 Lambda 750 紫外-可见分光光度计测定样品的固体漫反射(DRS)光谱;利用荧光光谱仪(PL, F-2700)测试材料的光致发光性能(激发波长为 450 nm);电化学性能测试在标准三电极系统的电化学分析仪(CHI660D, 上海辰华仪器有限公司)上测量,其中三电极分别为 Pt 电极、Ag/AgCl 电极和 ITO 导电玻璃。0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液作电解液。

2.8 光催化产氢测试

在石英反应器中加入 100 mL 体积分数为 15% 的三乙醇胺溶液和 10 mg 的光催化剂,超声处理将催化剂分散均匀。光催化反应前,打开循环氩气和气相色谱,将反应器接入在线分析系统,随后打开真空泵将反应体系抽真空。装有 420 nm 滤光片的 300 W Xe 灯为光源,距离反应器顶端约 15 cm。每隔 1 h,使用配备有热导检测器的气相色谱仪(GC-7806)自动分析并记录氢气的峰面积,根据峰面积和产氢时间计算氢气析出量和氢气析出速率。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱如图 1 所示。纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 27.4° 有一个明显的衍射峰,对应于(002)晶面,与 JCPDS No. 87-1526 卡片基本一致^[11];纯 ZnIn_2S_4 在 21.4° 、 27.6° 和 47.1° 的三个衍射峰分别对应于六方相标准卡片(JCPDS No. 65-2023)的(006)、(102)和(110)晶面^[6];纯 MoS_2 在 12.2° 、 33.1° 和 58.9° 的三个衍射峰分别对应于(002)、(100)和(110)晶面^[18]。与标准卡片(JCPDS No. 75-1539)相比, MoS_2 的特征峰出现了一定的偏移,形成了具有较大晶格间距的层状结构^[19]。复合材料 ZG-5 和 ZGM-5 的 XRD 谱图与 ZnIn_2S_4 的 XRD 图谱类似,这可能因为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 的加入量较少,而没有检测到它们的衍射峰。

3.2 微观形貌分析

图 2(a~c)是 ZnIn_2S_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 的 SEM 图。

ZnIn_2S_4 是由纳米片自组装成的微米花球结构, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为不规则的片状结构, MoS_2 是直径为几百纳米的球状结构。由 ZGM-5 的 TEM 图[图 2(d)]可以看出, ZnIn_2S_4 纳米片不再呈花球状,而是和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片一起负载在 MoS_2 微球上,形成了核-壳结构。图 2(e)是 ZGM-5 的元素分布图。由图可以看出,ZGM-5 中同时含有 C、N、S、Zn、In、Mo 六种元素。以上分析表明, MoS_2 微球被 ZnIn_2S_4 纳米片和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片包覆形成了 ZGM-5 复合材料。

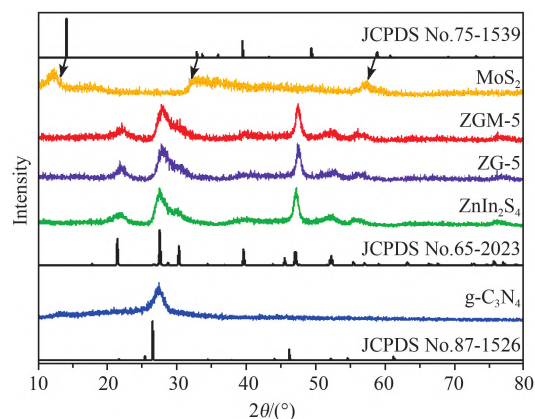


图 1 光催化剂的 XRD 谱图

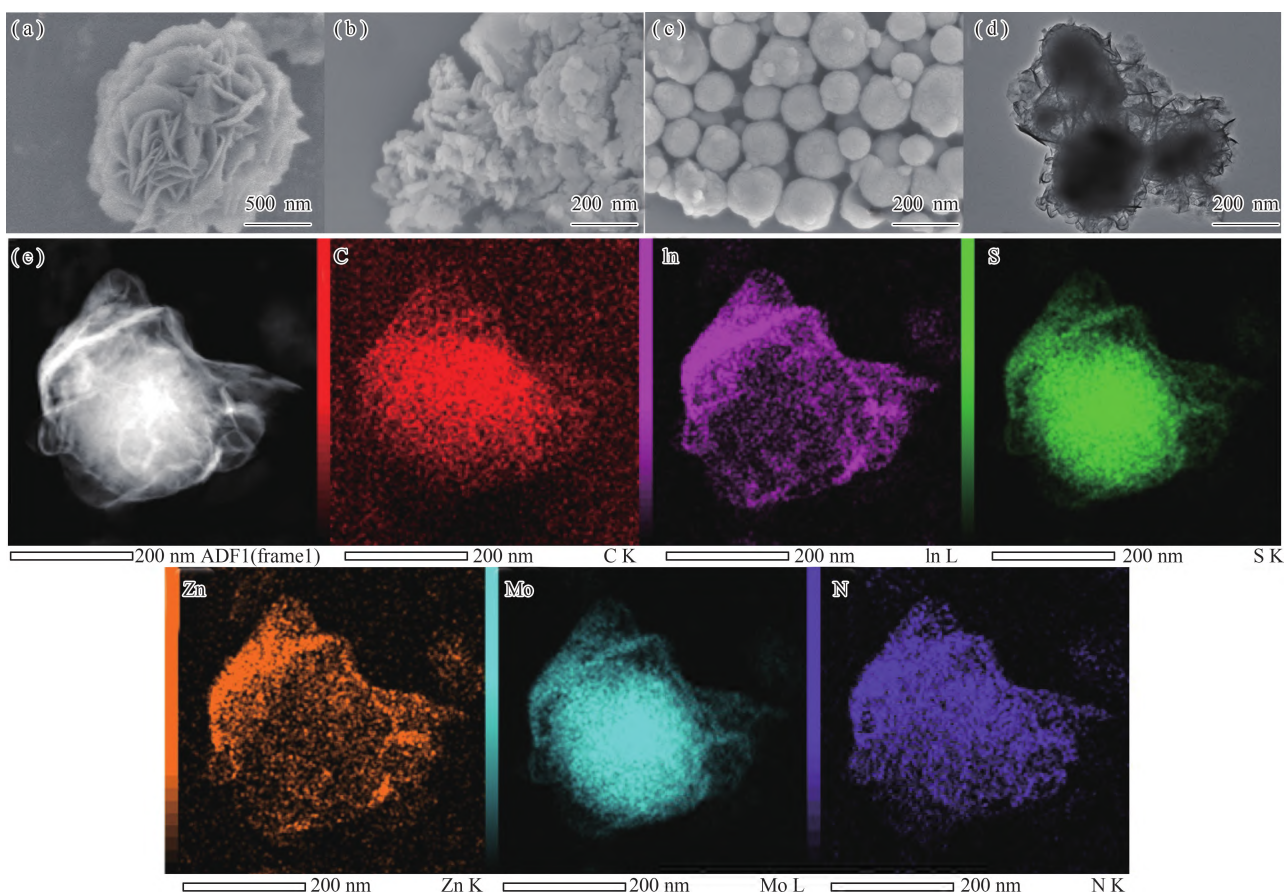


图2 (a) ZnIn_2S_4 、(b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 (c) MoS_2 的 SEM 图; ZGM-5 的 (d) TEM 图和 (e) 元素分布图

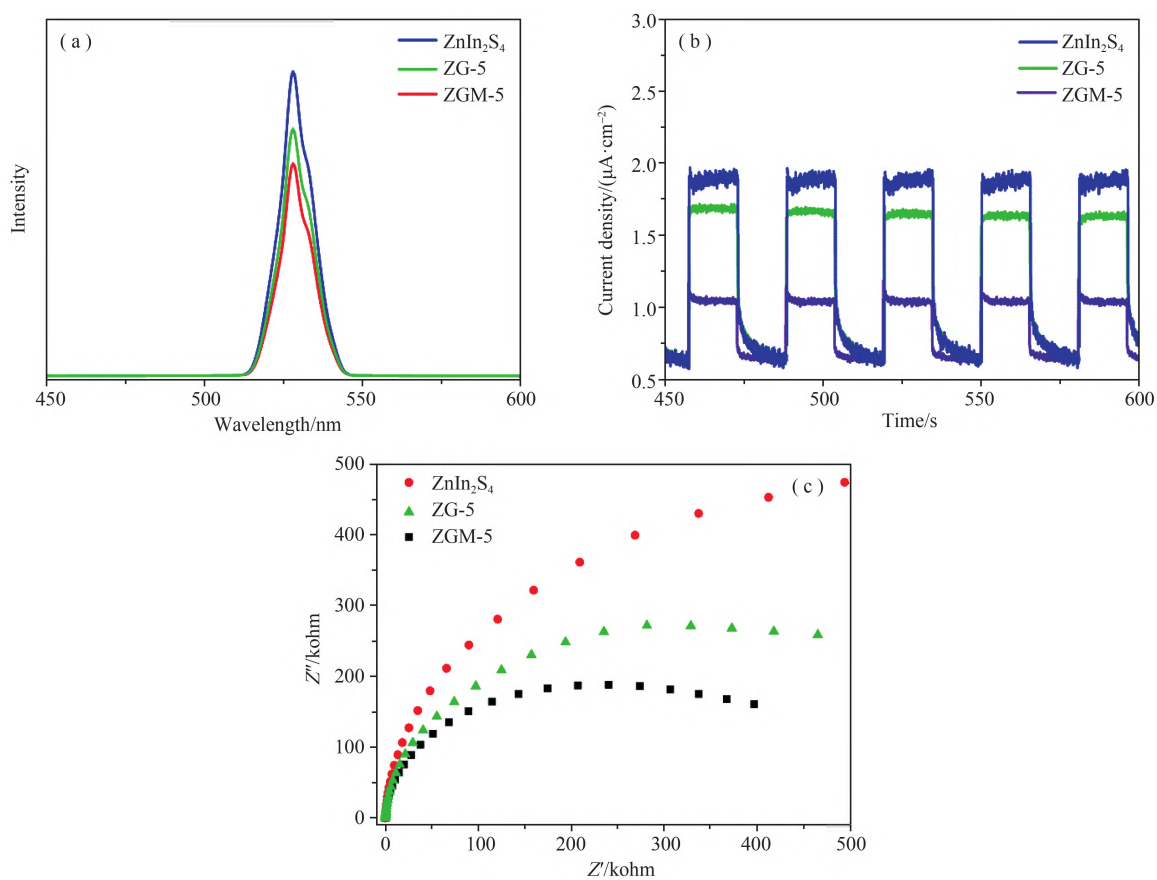


图3 ZnIn_2S_4 、ZG-5 和 ZGM-5 的 (a) PL 荧光光谱图、(b) 光电流响应曲线和 (c) 电化学阻抗谱

3.3 光电化学性能

ZnIn_2S_4 、ZG-5 和 ZGM-5 的 PL 荧光光谱见图 3(a)。荧光强度越弱,样品中光生电子和空穴的复合率就越低。可以看出,ZGM-5 的发光强度最低,说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 的加入有效抑制了载流子的复合。从图 3(b)可知,与 ZnIn_2S_4 相比,ZG-5 和 ZGM-5 光电流响应显著增强,说明复合材料能产生更多的光生载流子。图 3(c)是 ZnIn_2S_4 、ZG-5 和 ZGM-5 的电化学阻抗谱。样品中电荷传输的阻抗越小,测出来的曲率半径就越小。ZGM-5 的半径最小,因此 ZGM-5 比 ZG-5 和 ZnIn_2S_4 具有更高的电荷迁移速率。上述分析表明,ZGM-5 中电荷的传输阻力小,产生的光生载流子复合率低,从而有望表现出优异的光催化产氢性能。

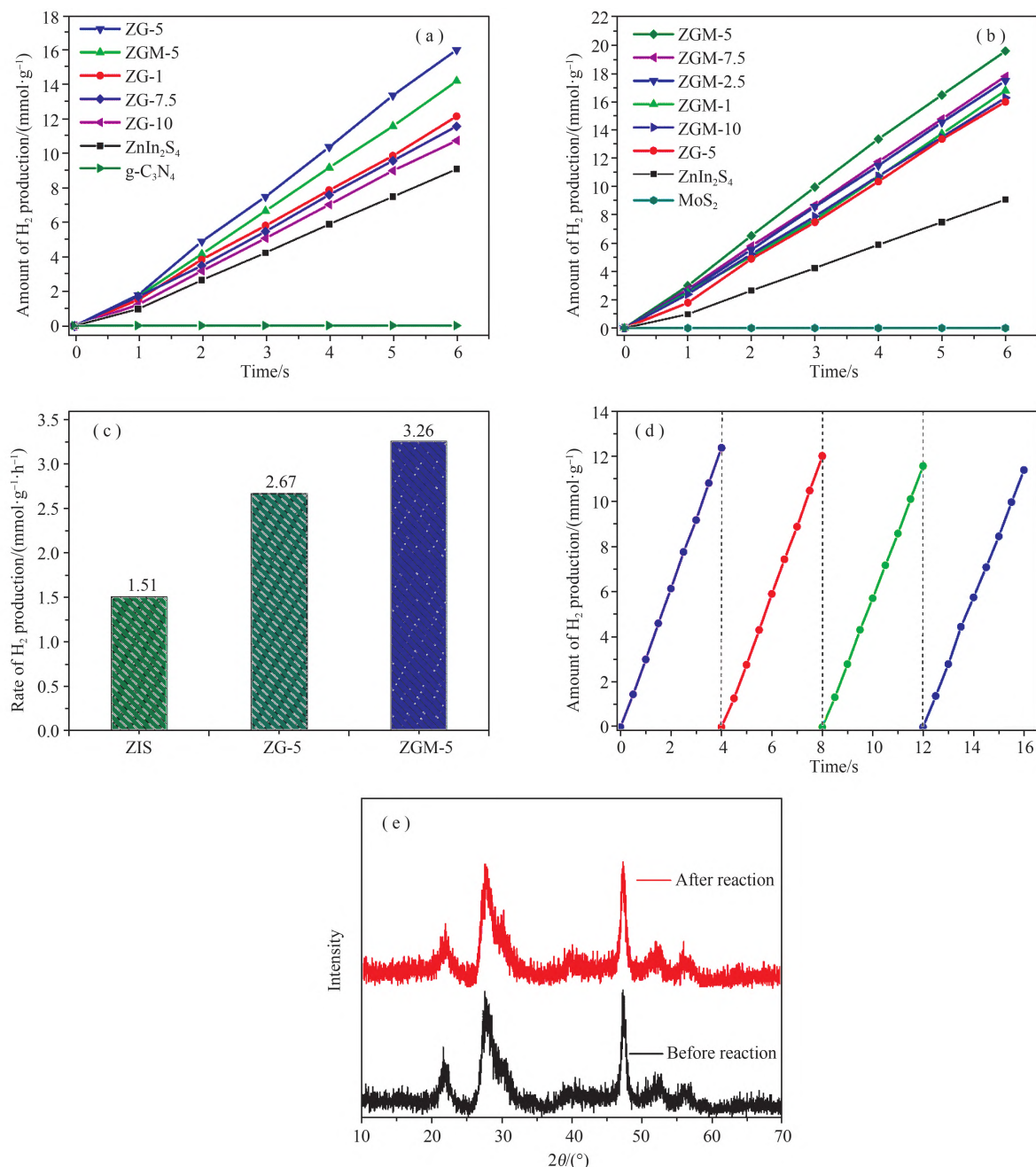


图 4 (a~c)光催化剂的产氢性能;ZGM-5 的(d)循环稳定性和(e)反应前后 XRD 对比图

3.4 光催化产氢性能

光催化剂的产氢测试结果如图 4 所示。从图 4(a)可知, ZnIn_2S_4 的产氢量为 $9.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 几乎没有产氢活性; ZnIn_2S_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合后,产氢量明显增加,ZG-5 的产氢量最高为 $16.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图 4(b), MoS_2 与 ZG-5 复合后,产氢性能显著改善,ZGM-5 的产氢量最高为 $19.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 ZnIn_2S_4 、

ZG-5 和 ZGM-5 的产氢速率分别为 1.51 、 2.67 和 $3.26 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [图 4(c)]。因此,与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 复合后, ZnIn_2S_4 的光催化活性得到了有效提升。四轮循环测试结果如图 4(d) 所示,ZGM-5 的产氢活性基本保持不变;而且由图 4(e) 可知,ZGM-5 的衍射峰在循环反应前后没有发生变化,表明材料具有优异的催化稳定性。

3.5 光催化产氢机理

图 5(a) 样品的紫外-可见 DRS 光谱, MoS_2 在测试的光谱范围内具有最优异的光吸收性能, ZnIn_2S_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收截止波长分别约为 550 和 475 nm 。相比 ZnIn_2S_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,复合材料 ZG-5 和 ZGM-5 的可见光吸收能力有所提高,特别是 ZG-5 与 MoS_2 复合形成的 ZGM-5 对可见光的吸收显著增强,光吸收边明显红移。由图 5(b) 可知, ZnIn_2S_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 的带隙值依次为 2.37 、 2.68 和 1.8 eV 。

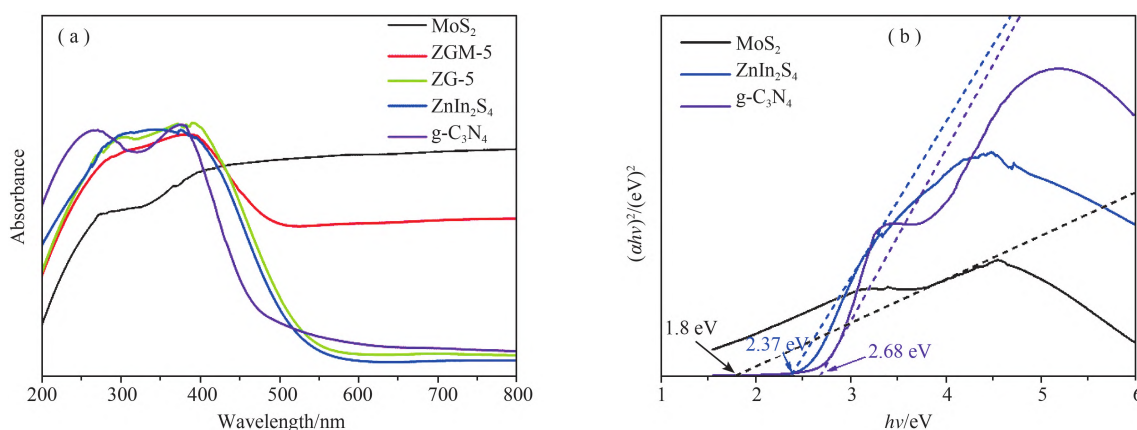


图 5 样品的(a)紫外-可见 DRS 光谱和(b)禁带宽度图谱

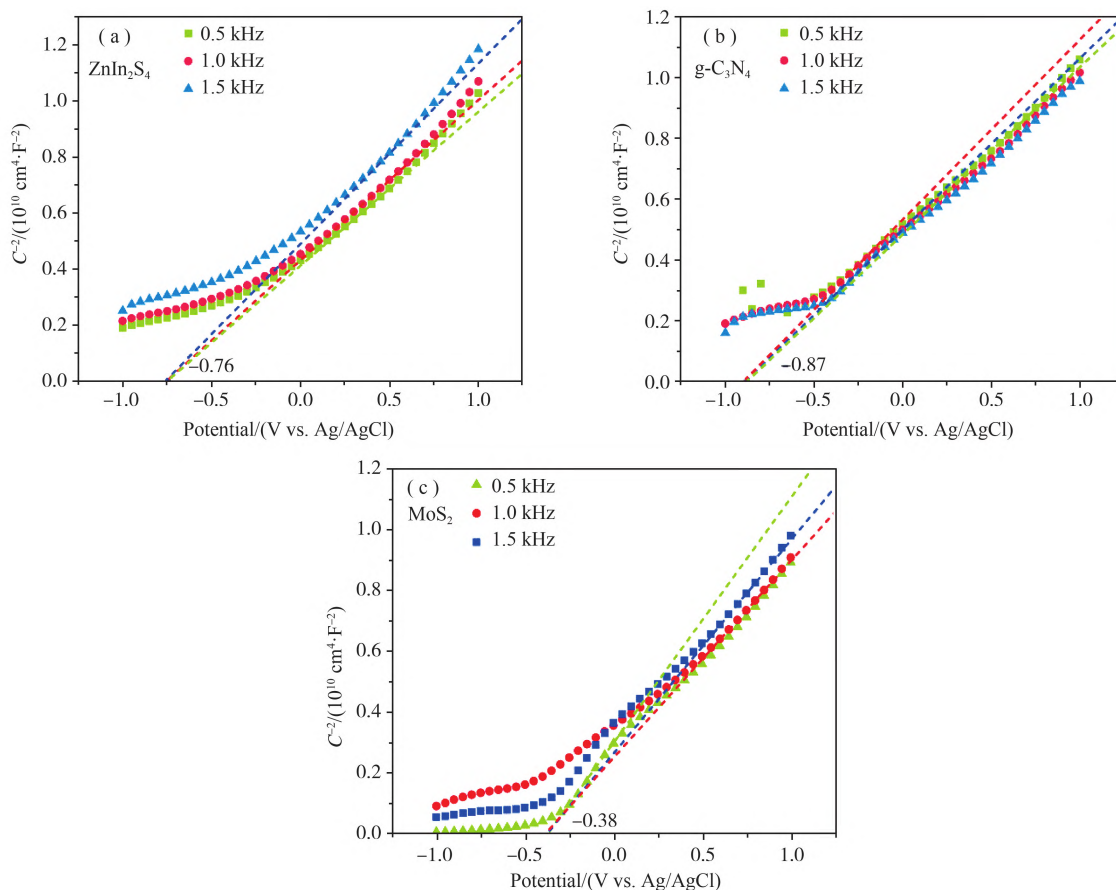


图 6 (a) ZnIn_2S_4 、(b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和(c) MoS_2 的 Mott-Schottky 曲线

采用 Mott-Schottky 测试确定了样品的半导体类型及其平带电位(E_{fb})。如图 6 所示, ZnIn_2S_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 的 E_{fb} 相对于 Ag/AgCl 电极分别为 -0.76 、 -0.87 和 -0.38 V, 而相对于标准氢电极(NHE)分别为 -0.56 、 -0.67 和 -0.18 V ($E_{\text{NHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.197$)^[20]。曲线的正斜率说明 ZnIn_2S_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 都是 n 型半导体, 且它们的导带电位比平带电位低 0.1 V^[21], 所以 ZnIn_2S_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 的导带电位分别为 -0.66 、 -0.77 和 -0.28 eV。参考 DRS 测试得到 ZnIn_2S_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 MoS_2 的带隙值, 再由公式: $E_g = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}}$, 算出 ZnIn_2S_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 的价带电位分别为 1.71 、 1.91 和 1.52 eV。

由上述分析的能带结构推测 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 ZnIn_2S_4 和 MoS_2 可能形成了三元 I 型异质结, 光催化机理如图 7 所示。在光照下, 光催化剂价带上的电子(e^-)得到能量跃迁到导带上, 而价带上产生空穴(h^+)。由于电势差的存在, 光生电子从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带迁移到 ZnIn_2S_4 的导带, 再迁移到 MoS_2 的导带, 然后聚集的电子把水中的 H^+ 还原生成氢气; 同时空穴从 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带迁移到 ZnIn_2S_4 的价带, 再迁移到 MoS_2 的价带, 最终空穴被牺牲剂三乙醇胺消耗。虽然光生电子和空穴通过异质结界面迁移至 MoS_2 , 但由于二者传输速率的不同, 光生载流子的复合得到有效抑制, 提高了材料的光催化性能^[22]。

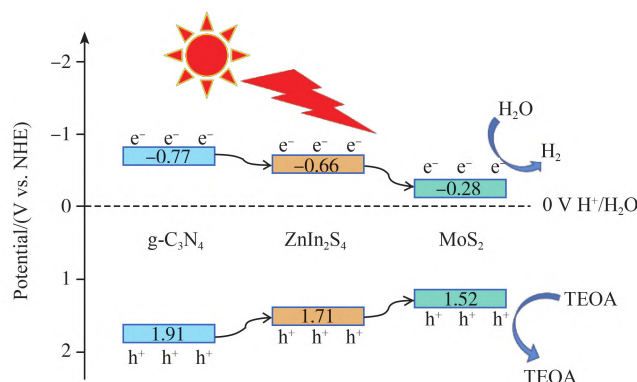


图 7 光催化反应机理图

4 结论

用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 对 ZnIn_2S_4 进行改性, 制备了新型的可用于光催化分解水产氢的 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ (ZGM) 三元复合材料。研究表明, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 MoS_2 复合后, 提高了 ZnIn_2S_4 的光催化性能; 当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 与 ZnIn_2S_4 的质量比都为 5% 时, 复合光催化剂 (ZGM-5) 的产氢活性最高。荧光光谱及光电化学测试表明, 在 ZGM-5 三元异质结界面电荷传输阻力小, 载流子能够快速分离, 复合率降低, 因此光催化活性得到有效提升。本研究对设计合成性能优良的三元复合光催化剂具有一定的借鉴意义。

参 考 文 献

- [1] KUANG X Y, DENG X Y, MA Y W, et al. Type II heterojunction promotes photoinduced effects of TiO_2 for enhancing photocatalytic performance[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 16(10): 6341-6347.
- [2] WANG J, SUN S J, ZHOU R, et al. A review: synthesis, modification and photocatalytic applications of ZnIn_2S_4 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 78: 1-19.
- [3] 王兰, 史航, 张丹, 等. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 复合光催化剂的制备及分解水产氢性能[J]. 无机化学学报, 2021, 37(9): 1571-1578.
- [4] ZHOU D X, XUE X D, WANG X, et al. Ni, In co-doped ZnIn_2S_4 for efficient hydrogen evolution: Modulating charge flow and balancing H adsorption/desorption[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 310: 121337.
- [5] AN H Q, LV Z T, ZHANG K, et al. Plasmonic coupling enhancement of core-shell Au@Pt assemblies on ZnIn_2S_4 nanosheets towards

- photocatalytic H_2 production[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536: 147934.
- [6] LIU B B, LIU X J, LIU J Y, et al. Efficient charge separation between UiO-66 and $ZnIn_2S_4$ flowerlike 3D microspheres for photoelectrochemical properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 234-241.
- [7] 李艳,李卓,刘恩周. $NiMoO_4/ZnIn_2S_4$ S-scheme 异质结的制备及光催化产氢性能增强机制[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(2): 1-10.
- [8] GENG Y L, ZHOU X L, LU Y N, et al. Fabrication of the $SnS_2/ZnIn_2S_4$ heterojunction for highly efficient visible light photocatalytic H_2 evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47: 11520-11527.
- [9] LI J M, WU C C, LI J, et al. 1D/2D $TiO_2/ZnIn_2S_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst for efficient hydrogen evolution[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43: 339-349.
- [10] 贾永豪,崔康平,黄千里. $WO_3/g-C_3N_4$ 异质结光催化剂的制备和光催化活性探究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(12): 4852-4861.
- [11] CHE Y P, LU B X, CHEN H X, et al. Enhancement of the efficiency of $g-C_3N_4$ for hydrogen evolution by bifunctionality of $RuSe_2$ [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5: 6080-6090.
- [12] JIAO Y Y, HUANG Q Z, WANG J S, et al. A novel MoS_2 quantum dots (QDs) decorated Z-scheme $g-C_3N_4$ nanosheet/N-doped carbon dots heterostructure photocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 124-132.
- [13] WANG H Y, NIU R R, LIU J H, et al. Electrostatic self-assembly of 2D/2D $CoWO_4/g-C_3N_4$ p-n heterojunction for improved photocatalytic hydrogen evolution: Built-in electric field modulated charge separation and mechanism unveiling[J]. *Nano Research*, 2022, 15(8): 6987-6998.
- [14] CHEN Y L, SU F Y, XIE H Q, et al. One-step construction of S-scheme heterojunctions of N-doped MoS_2 and S-doped $g-C_3N_4$ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126498.
- [15] JIA J, ZHENG L S, LI K K, et al. Two-electron transfer mechanism from 3D/3D nickel selenide/ MoS_2 heterostructure accelerates photocatalytic hydrogen evolution and tetracycline hydrochloride removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132432.
- [16] 常文雅,刘纯希,陈金超,等. 金属相 MoS_2 及复合材料的结构调控及光催化应用进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 194-203.
- [17] NI T J, YANG Z B, CAO Y F, et al. Rational design of $MoS_2/g-C_3N_4/ZnIn_2S_4$ hierarchical heterostructures with efficient charge transfer for significantly enhanced photocatalytic H_2 production[J]. *Ceramics International*, 2021, 47: 22985-22993.
- [18] PATTENGAL B, HUANG Y C, YAN X X, et al. Dynamic evolution and reversibility of single-atom Ni(II) active site in 1T- MoS_2 electrocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 4114-4123.
- [19] WANG D Z, SU B Y, JIANG Y, et al. Polytype 1T/2H MoS_2 heterostructures for efficient photoelectrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330(15): 102-108.
- [20] XU J X, YAN X M, QI Y H, et al. Novel phosphidated MoS_2 nanosheets modified CdS semiconductor for an efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122053.
- [21] LIN R, WAN J W, XIONG Y, et al. A quantitative study of charge carrier dynamics in well-defined WO_3 nanowires and nanosheets: insight into the crystal facet effect in photocatalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 9078e82.
- [22] DAI F X, WANG Y, ZHAO R Y, et al. $ZnIn_2S_4$ modified $CaTiO_3$ nanocubes with enhanced photocatalytic hydrogen performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 28783-28791.

(责任编辑:蒲锡鹏)