

综述

ZnS/ZnO 异质结光催化剂的应用研究进展

李 合¹, 李文江²

(1. 衡水学院 化工学院, 河北 衡水 053000; 2. 天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘要: ZnS 和 ZnO 具有无毒、环境友好和制备简单等优点, 并且常温下拥有优异的物理化学特性和催化活性, 一直都是光催化领域研究的热点材料。然而, 单一的 ZnS 和 ZnO 光催化剂表现出低的太阳能利用率、量子效率和光稳定性, 极大地限制了它们的实际应用。ZnS 与 ZnO 复合形成的 ZnS/ZnO 异质结不仅可以拓宽光吸收波长范围, 而且能促进载流子的转移和空间分离, 增强光催化活性和稳定性。该文介绍了半导体异质结 (II 型异质结、Z 型异质结和 S 型异质结) 中载流子的转移路径及光催化机理; 综述了 ZnS/ZnO 异质结在降解有机污染物、分解水产氢、CO₂ 还原领域中的应用研究进展; 总结了 ZnS/ZnO 异质结光催化性能影响因素及提升策略; 最后, 提出了 ZnS/ZnO 异质结催化剂目前存在的问题, 并对未来的发展方向进行了展望。

关键词: ZnS; ZnO; 异质结; 光催化; 能源; 环境

中图分类号: O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2149-12

Research progress in application of ZnS/ZnO heterojunction photocatalysts

LI He¹, LI Wenjiang²

(1. Department of Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, Hebei, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: ZnS and ZnO have always been hot research materials in the field of photocatalysis due to their non-toxicity, environmental friendliness, simple synthesis, excellent physical/chemical properties and high catalytic activity. However, single ZnS and ZnO photocatalysts usually suffer from low solar energy utilization, poor quantum efficiency and bad photostability, which greatly limit their practical applications. ZnS/ZnO heterojunctions can effectively broaden the light-absorption wavelength range and simultaneously promote the transfer and spatial separation of carriers, leading to enhanced photocatalytic activity and stability. Herein, the carrier transfer pathways and photocatalytic mechanism of various semiconductor heterojunctions (Type II, Z-scheme and S-scheme) were summarized. The application of ZnS/ZnO heterojunctions in the degradation of organic pollutants, aquatic hydrogen decomposition and CO₂ reduction were reviewed, followed by summarization on their influencing factors and improving strategies of photocatalytic performance. Finally, the existing problems and future development directions of ZnS/ZnO heterojunction catalysts were discussed.

Key words: ZnS; ZnO; heterojunction; photocatalysis; energy; environment

随着全球工业化的高速发展和人口的迅速增长, 能源危机和环境污染已成为 21 世纪人类社会面临的两大挑战^[1]。半导体光催化技术可以通过化学反应将太阳能转化为氢能 (H₂)、甲烷 (CH₄)、甲醇 (CH₃OH) 等一系列有价值的化学能源, 或降解去除有毒有害的环境污染物, 因此得到了研究者的

广泛关注^[2-4]。如图 1 所示, 光催化过程包括光吸收、载流子转移分离和表面氧化还原反应 3 个基本步骤。当照射半导体光催化剂的光子能量 ($h\nu$, 其中, h 为普朗克常量, 6.63×10^{-34} J·s; ν 为光子频率, Hz 或 s^{-1}) \geq 禁带宽度 (E_g , eV) 时, 半导体的导带 (CB) 和价带 (VB) 分别产生光生电子 (e^-) 和光生空穴

收稿日期: 2022-11-29; 定用日期: 2023-03-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221094

基金项目: 河北省教育厅科学技术研究项目 (ZD2022152); 衡水学院高层次人才科研启动基金项目 (2021GC01); 衡水学院校级科研项目 (2021ZR01)

作者简介: 李 合 (1990—), 男, 博士, 讲师, E-mail: lhtjut@126.com。

(h^+), 其中一部分 e^- 和 h^+ 可以从半导体的内部迁移至表面, 并与吸附在半导体表面的电子受体/给体发生还原/氧化反应, 而另一部分 e^- 和 h^+ 则会在迁移过程中或者在半导体表面发生耦合湮灭^[5]。因此, 半导体中载流子的转移和分离是影响其光催化性能的决定因素, 而如何提高载流子的利用率也是光催化剂设计的重中之重。

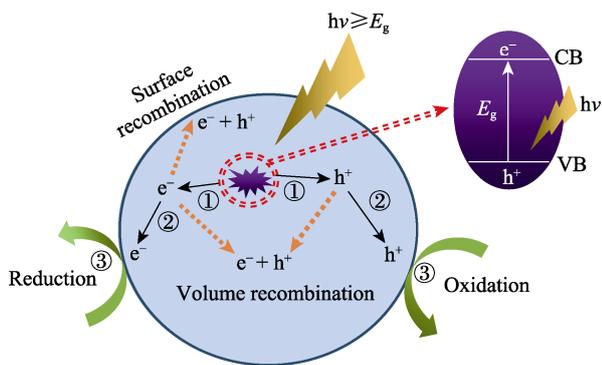


图 1 半导体光催化机理示意图

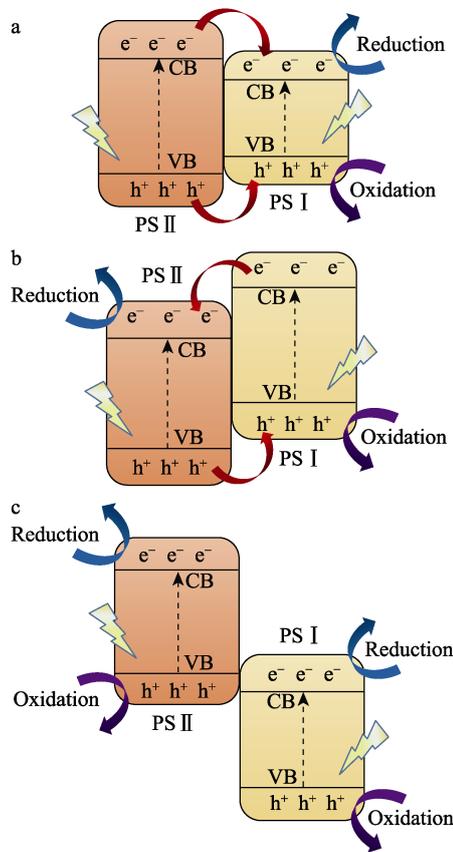
Fig. 1 Schematic illustration for semiconductor photocatalytic mechanism

ZnS 和 ZnO 作为两种典型的 II-VI 族直接带隙半导体光催化剂, 拥有丰富的形貌、高的电子迁移率以及优异的物理化学和光电性质, 并且 CB_{ZnS} 具有高负还原电位, VB_{ZnO} 具有高正氧化电位, 因此它们在能源和环境催化领域都展现出了广阔的应用前景^[6-8]。然而, ZnS 和 ZnO 的光催化性能受到以下三方面的限制: (1) 禁带宽度较大 ($E_{g,ZnS} \approx 3.67$ eV; $E_{g,ZnO} \approx 3.37$ eV), 光谱吸收范围窄, 太阳能利用率低^[9-10]; (2) 载流子的复合速率快, 量子效率低^[11-12]; (3) 固有的光腐蚀严重, 光稳定性差, 循环利用效果欠佳^[13-14]。理论上, ZnS 与 ZnO 具有交错能带结构, 两者复合可以构建有效的异质结, 从而在异质结界面的协同作用下能够充分发挥两种半导体能带结构方面的优势, 降低光催化系统的整体禁带宽度, 提高载流子的转移和空间分离。此外, ZnS 与 ZnO 具有较高的晶格匹配度和相同的 Zn^{2+} , 两者能够以化学结合的方式原位复合, 形成紧密接触的异质结界面, 这对于载流子的界面转移和分离至关重要。本文重点围绕 II 型、Z 型和 S 型半导体异质结中载流子的转移路径及其光催化作用机理, 综述了 ZnS/ZnO 异质结光催化剂在有机污染物降解、分解水产氢和 CO_2 还原领域中的应用研究进展以及 ZnS/ZnO 异质结光催化性能的影响因素和提升策略, 总结了目前 ZnS/ZnO 异质结光催化剂存在的问题与不足, 并在此基础上展望了其未来的研究重点和方向。

1 ZnS/ZnO 异质结的类型

1.1 II 型异质结

根据能带之间的相互关系, 传统的半导体异质结分为 I 型异质结 (跨接能带)、II 型异质结 (交错能带) 和 III 型异质结 (断裂能带)。当构成异质结的两种光催化剂 (用 PS I 和 PS II 表示) 受外界光辐射激发时, 分别在其 CB 和 VB 产生 e^- 和 h^+ 。进而, 在异质结界面的作用下, PS I 和 PS II 中的载流子将遵循相应的模式进行转移。在 I 型异质结 (图 2a) 中, PS II 上的 e^- 和 h^+ 最终都会转移并积累在具有较小带隙的 PS I 上, 并未实现有效的空间分离, 仍具有较高的耦合概率, 光催化性能通常不理想^[15]; 在 II 型异质结 (图 2b) 中, e^- 将从 CB_{PSI} 转移并积累到 CB_{PSII} 上, 而 h^+ 则从 VB_{PSII} 转移并积累到 VB_{PSI} 上, 此时 VB_{PSI} 和 CB_{PSII} 将成为氧化/还原反应的活性中心^[16]; 在 III 型异质结 (图 2c) 中, PS I 和 PS II 的能带没有重叠, 也就不存在载流子的转移, e^- 和 h^+ 仍然保留在原来的半导体中, 此时两种半导体实际上是分开工作的, 不会产生任何协同效应^[17]。其中, II 型异质结是实现载流子空间分离的有效结构, 受到了研究者的高度青睐。



a— I 型异质结; b— II 型异质结; c— III 型异质结

图 2 传统异质结中载流子转移过程示意图

Fig. 2 Schematic illustrations for the process of carrier transfer in traditional heterojunctions

近年来, 研究者已制备出具有优异性能的 II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂。例如: ZHU 等^[18]首先采用溶剂热法在 Zn 箔上生长 ZnS(en)_{0.5} (en 为乙二胺) 纳米片, 然后通过水热处理将 ZnS(en)_{0.5} 脱去乙二胺转化为 ZnS 纳米片, 同时该体系中的 Zn 箔和 H₂O 分别产生 Zn²⁺和 O²⁻, 一方面 Zn²⁺与 O²⁻反应生成 ZnO, 另一方面 O²⁻将 ZnS 氧化为 ZnO, 从而构建了 ZnS/ZnO 异质结光催化剂。在紫外光照射下, ZnS/ZnO 异质结光催化剂对罗丹明 B 的降解率显著提升, 反应速率常数 (*k*) 约为初始 ZnS 的 3.1 倍。此外, ZnS/ZnO 异质结光催化剂表现出优异的循环稳定性, 5 次循环后光催化降解率仍能保持在 90.8%。ZnS/ZnO 异质结光催化剂性能的提升与其 II 型异质结界面的形成紧密相关。ZnS 比 ZnO 具有更高的 CB 和 VB 位置, e⁻从 CB_{ZnS} 转移至 CB_{ZnO}, h⁺则沿相反的方向从 VB_{ZnO} 转移至 VB_{ZnS}, 实现载流子在空间上的有效分离。JIN 等^[19]通过低温固相化学法制备了 ZnS/ZnO 异质结光催化剂, 评估了其降解甲基橙、罗丹明 B 和四环素的光催化性能。与 ZnS 和 ZnO 相比, ZnS/ZnO 异质结光催化剂中载流子复合速率较低, 光催化效率显著增强。结合理论计算、自由基捕获实验和 XPS 谱图, 揭示了 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的能带结构和 II 型载流子转移机理。

考虑到 ZnS 和 ZnO 都是宽带隙半导体, 有些 ZnS/ZnO 异质结光催化剂只能在紫外光照射下才具备光催化活性。当 ZnS 与 ZnO 复合形成 ZnS/ZnO 核壳异质结时, 界面禁带宽度降至 2.07 eV, 此时便具备了响应可见光的能力^[20]。REN 等^[21]采用水热法, 以 ZnO 纳米棒为基底、硫代乙酰胺为硫源, 通过硫化构建了 ZnO/ZnS 核壳纳米棒。在模拟太阳光照射下, ZnO/ZnS 异质结的最佳产氢效率可达 2.4 mmol/(g·h), 是初始 ZnO 的 12.6 倍, 并且展示出较高的光稳定性。YANG 等^[22]首先采用一步水热法合成了表面光滑的 ZnO 花状结构, 进而以硫脲为硫源, 在碱性条件下将 ZnS 纳米粒子均匀地锚定在 ZnO 表面, 形成 II 型 ZnO/ZnS 核壳异质结。基于肯达尔效应, 体系中硫源的用量决定了 ZnO/ZnS 核壳异质结中 ZnS 壳层的厚度, 硫源过量时便会形成 ZnS 中空结构。在模拟太阳光照射下, ZnO 花状结构无产氢活性。当 ZnS 沉积在 ZnO 表面时, ZnO/ZnS 核壳异质结的最佳产氢效率达到 126.18 μmol/(g·h), 是 ZnS 的 6.4 倍。此外, 循环利用 4 次 (24 h) 后, 产氢效率无明显改变。光催化产氢性能的增强是因为 II 型 ZnO/ZnS 异质结增强了载流子的转移和空间分离, 一方面更多的 e⁻迁移至催化剂表面参与 H⁺的还原反应, 另一方面减少了 ZnO 中 h⁺对其表面氧原子的攻击, 抑制了光腐蚀的发生。

尽管 II 型 ZnS/ZnO 异质结在能源和环境催化领

域取得了一系列瞩目的研究成果, 但其 e⁻和 h⁺最终会分别积累在具有较低能量的 CB_{ZnO} 和 VB_{ZnS} 上, 削弱了载流子的氧化还原能力。此外, 由于 e_{ZnO}⁻-h_{ZnO}⁺之间和 e_{ZnS}⁻-h_{ZnS}⁺之间的库仑引力以及 e_{ZnO}⁻-e_{ZnS}⁻之间和 h_{ZnO}⁺-h_{ZnS}⁺之间的排斥力, II 型载流子转移模式很难发生或持续进行^[23]。

1.2 Z 型异质结

当 PS I 与 PS II 之间形成交错能带结构, 并且 CB_{PS II} 与 VB_{PS I} 之间存在载流子转移时, 就会形成 Z 型异质结^[24]。虽然 Z 型异质结和 II 型异质结都具有交错能带结构, 但它们对应的载流子转移路径完全不同。如图 3 所示, Z 型模式中低能 CB_{PS II} 上的 e⁻将通过电子介质或异质结界面与低能 VB_{PS I} 上的 h⁺发生耦合湮灭, 而高能 CB_{PS I} 上的 e⁻和高能 VB_{PS II} 上的 h⁺被保留, 进而转移至催化剂表面参与光催化反应^[25-26]。

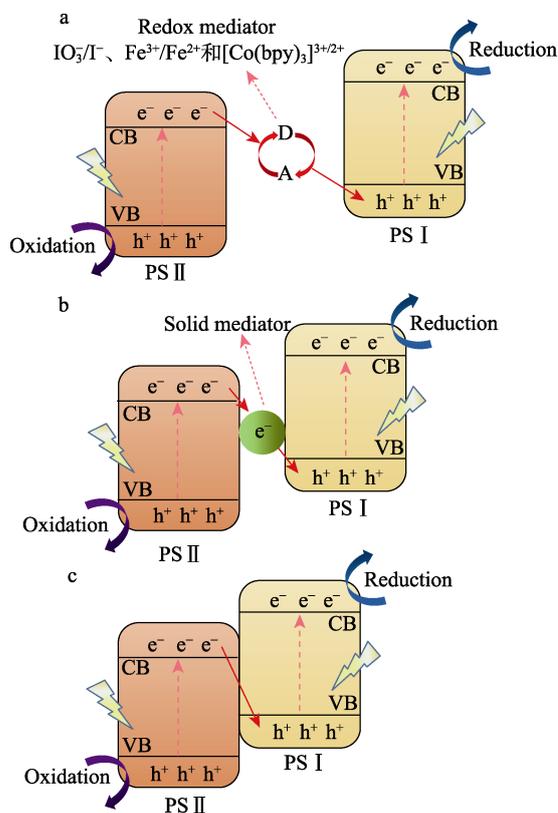


图 3 传统 Z 型异质结 (a)、全固态 Z 型异质结 (b) 和直接 Z 型异质结 (c) 中载流子的转移路径示意图

Fig. 3 Schematic illustrations for the carrier transfer pathway of traditional Z-scheme heterojunction (a), all-solid-state Z-scheme heterojunction (b) and direct Z-scheme heterojunction (c)

因此, Z 型异质结弥补了传统 II 型异质结的缺点, 主要表现在以下两个方面: (1) Z 型异质结在实现载流子空间分离的同时最大化地保持了载流子的氧化还原能力; (2) CB_{PS II} 上的 e⁻与 VB_{PS I} 上的 h⁺之间具有库仑引力, Z 型载流子转移模式比 II 型具有更高的可行性。

Z 型异质结的发展共经历了 3 个阶段，分别对应传统 Z 型异质结（液相 Z 型异质结）、全固态 Z 型异质结和直接 Z 型异质结。1979 年，BARD^[27]受仿生光合作用的启发，提出 Z 型异质结光催化系统的概念，开启了液相光催化领域的新篇章。在传统 Z 型异质结中（图 3a），PS I 和 PS II 并没有直接接触，而是通过氧化/还原电子介质作为载流子的传输通道。常用的氧化/还原电子介质包括 IO_3^-/I^- 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ （bpy 为 2,2'-联吡啶）等电子受体（A）/给体（D）对， CB_{PSII} 上的 e^- 可以将 A 还原为 D，而生成的 D 又可以被 VB_{PSI} 上的 h^+ 氧化为 A，诱导低能 e^- 与低能 h^+ 耦合湮灭^[1]。然而，这类电子介质只有在溶液中才具备高的电子迁移率，仅适用于液相反应^[28]。此外，这些氧化/还原电子介质对反应环境十分敏感，难以保持长期的稳定性，如 Fe^{2+} 极易被溶液中的 O_2 氧化，反应需在强酸条件下进行^[29]。为了解决上述问题，TADA 等^[30]于 2006 年提出了全固态 Z 型异质结（图 3b），其借助导电固体电子介质作为 PS I 与 PS II 之间的载流子转移桥梁，将应用范围从液相反应拓展到气相和固相反应，并且 PS I - 固体导电介质 - PS II 之间的固-固界面缩短了 e^- 的传输距离^[5]。虽然电子介质在 Z 型载流子转移中发挥了重要的作用，但是大部分固体电子介质会用到昂贵的金属（Au、Ag、Pt、Pd 等），这限制了全固态 Z 型异质结的实际生产和应用。此外，固体电子介质以及有颜色的氧化还原电子介质都对光具有吸收作用，降低了催化剂本身对光的利用率^[29]。考虑到电子介质的影响与限制，YU 等^[31]于 2013 年提出了直接 Z 型异质结（图 3c），无需引入任何电子介质，PS I 与 PS II 通过异质结界面直接接触，这不仅避免了光屏蔽效应，而且降低了光催化系统的制备成本。此时，在 Fermi 能级差的驱动下， CB_{PSII} 上的 e^- 通过异质结界面与 VB_{PSI} 上的 h^+ 直接耦合，避免了电子介质对载流子转移的阻力^[32-33]。

近年来，直接 Z 型异质结的设计理念也被应用于 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的构建，LI 等^[34]采用溶剂热法，以 Zn 粉和 S 粉为原料制备了 $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ 前驱体，然后通过热处理的方法合成了 Z 型 ZnS/ZnO

核壳异质结。在 300 W 氙灯光源的照射下，ZnS/ZnO 异质结表现出显著增强的光催化产氢效率和 CO_2 还原活性。原因在于，ZnS/ZnO 异质结界面处可能会形成 $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ 固溶体以及空位缺陷（硫空位或氧空位），它们作为载流子的捕获位点，起到了类似于电子介质的作用，从而诱导低能 CB_{ZnO} 上的 e^- 与低能 VB_{ZnS} 上的 h^+ 发生耦合湮灭，保留了 CB_{ZnS} 上具有较强还原能力的 e^- ，保证光催化还原反应的高效进行。最近，POLIUKHOVA 等^[35]采用溶剂热法，以 ZnCl_2 和硫脲为原料制备了 $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ 前驱体。然后，在空气中煅烧 $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ 合成了 ZnS 纳米粒子/ZnO 矩形纳米片 Z 型异质结。在 300 W 氙灯光源的照射下，ZnS/ZnO 异质结的产氢效率明显提高，约为初始 ZnS 的 9 倍。原因在于，ZnS 与 ZnO 复合形成的是异质结而不是固溶体，界面处形成的氧空位缺陷会在 ZnS 和 ZnO 能带中形成深陷阱能级，捕获低能 CB_{ZnO} 上的 e^- 与低能 VB_{ZnS} 上的 h^+ ，诱导两者发生耦合湮灭，使光催化系统保持较强的氧化还原能力。

虽然直接 Z 型 ZnS/ZnO 异质结对实际光催化反应极为有利，但是目前人们对于 Z 型载流子转移路径的理解存在很多争议。此外，Z 型异质结的界面肖特基势垒导致两相接触界面能带弯曲，在一定程度上抑制了载流子的持续转移^[32,36]。在此基础上，研究者提出了 S 型异质结。

1.3 S 型异质结

2019 年，FU 等^[37]提出 S 型异质结光催化系统的概念，认为 S 型异质结由具有交错能带结构的还原型光催化剂（RP）和氧化型光催化剂（OP）紧密接触而成。如图 4 所示，还原型光催化剂中 CB 和 Fermi 能级（ E_f ）的位置较高，功函数较低，此时 e^- 具有强的还原能力，主要用于分解水产氢和 CO_2 还原，而无用的 h^+ 通常需要用牺牲剂（电子给体）去除，以保证有效载流子的持续产生；氧化型光催化剂中 VB 和 Fermi 能级的位置较低，功函数较高， h^+ 具有强的氧化能力，适用于环境污染物的降解和 O_2 的产生反应^[38-39]。

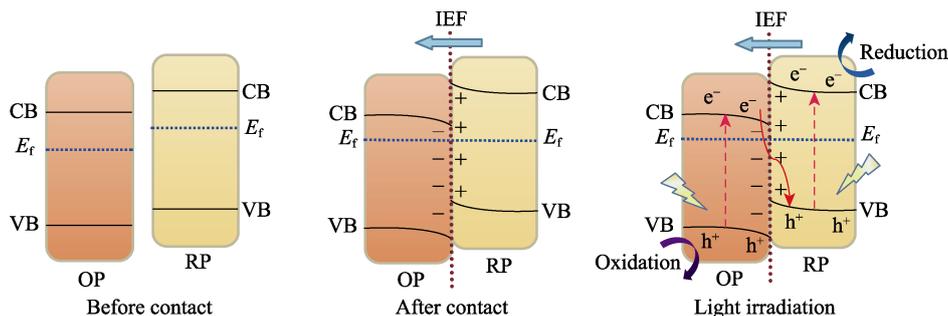


图 4 S 型异质结中电荷转移过程示意图

Fig. 4 Schematic illustrations for the process of charge transfer in S-scheme heterojunction

ZnO 和 ZnS 分别属于氧化型光催化剂和还原型光催化剂, VB_{ZnO} 具有高正氧化电位, CB_{ZnS} 具有高负还原电位, 并且两者存在较大的 Fermi 能级差。近两年, S 型 ZnO/ZnS 异质结在光催化领域中崭露头角。JIANG 等^[40]利用离子交换策略, 以 ZnO 中空微球为基底, Na_2S 为硫源, 将 ZnS 纳米粒子原位生长在 ZnO 中空微球上, 构建了 S 型 ZnO/ZnS 异质结光催化剂。在 350 W 氙灯光源的照射下, ZnO 和 ZnS 光催化剂的产氢效率分别为 4.9 和 4.1 mmol/(g·h), 而 ZnO/ZnS 异质结光催化剂表现了显著增强的光催化性能, 最佳产氢效率可以达到 15.7 mmol/(g·h), 并且 5 次循环后其产氢效率几乎保持不变。羟基自由基 ($\cdot OH$) 捕获实验和理论模拟确定 ZnO (002) 和 ZnS (111) 对应的功函数分别为 5.17 和 4.30 eV, 证明了 S 型 ZnO/ZnS 异质结的形成, 为提高光催化性能提供了依据。当 ZnS 和 ZnO 接触形成 S 型异质结时, ZnS 与 ZnO 界面处分别形成电子耗尽层和电子积累层, 进而产生从 ZnS 到 ZnO 的内建电场 (IEF)。当两者的 Fermi 能级位置趋于相同时, ZnS 带边因失去电子向上弯曲, ZnO 带边因积累电子向下弯曲。在光的照射下, ZnS 和 ZnO 被激发并产生 e^- 和 h^+ 。在内建电场的作用下, e^- 可以快速地由 ZnO 转移至 ZnS, 同时能带弯曲以及 e^- - h^+ 之间的库仑引力驱动了 e^- 从 CB_{ZnO} 向 VB_{ZnS} 的持续转移, 无用的 e^- 与 h^+ 直接耦合湮灭, 而有效的 e^- 和 h^+ 分别积累在 CB_{ZnS} 和 VB_{ZnO} 上, 表现出较强的氧化还原能力。虽然 S 型异质结与直接 Z 型异质结都是通过内建电场加速 e^- 的转移和分离, 但 S 型异质结是在能带弯曲和库仑引力的共同作用下, 促进界面区域无效的 e^- 和 h^+ 的耦合重组以及有效的 e^- 和 h^+ 的分离, 更有利于具有高氧化还原能力的载流子持续地参与光催化反应^[32,41-42]。

目前, 研究者已经结合水 (溶剂) 热、化学沉淀、低温固相反应、高温氧化等方法构建了 II 型、Z 型和 S 型 ZnS/ZnO 异质结, 获得了显著增强的光催化活性和稳定性。在实际工作中, 研究者通常通过调节制备方法和反应参数来改变 ZnS/ZnO 异质结的形貌结构和组分比例, 或利用元素掺杂引入缺陷能级, 或借助贵金属沉积、碳材料复合等策略诱导 e^- 的定向转移, 从而调控 ZnS 和 ZnO 的能带结构, 改变界面内建电场和载流子的转移方向, 得到不同类型的异质结。

2 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的应用

2.1 降解有机污染物

有机染料、抗生素、农药等有机物的使用及排放造成了严重的水体污染^[43-44]。近年来, ZnS/ZnO

异质结光催化剂已成功用于降解水体中的有机污染物。在各种异质结中, II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂应用最为广泛, 主要降解机理如下: 受光照激发, ZnS 和 ZnO 的 CB 和 VB 均分别产生 e^- 和 h^+ , e^- 从 CB_{ZnS} 转移至 CB_{ZnO} , 同时 h^+ 从 VB_{ZnO} 转移至 VB_{ZnS} 。进而, CB_{ZnO} 上的 e^- 将溶解氧或吸附在催化剂表面的氧分子还原成超氧自由基 ($\cdot O_2^-$), 或进一步转化成 $\cdot OH$, 而 VB_{ZnS} 上的 h^+ 直接氧化降解有机污染物或者与 H_2O/OH^- 反应生成 $\cdot OH$, 产生的 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 以及 VB_{ZnS} 上的 h^+ 具有很强的氧化或还原能力, 最终将有机污染物降解成有机小分子, 甚至完全矿化为 CO_2 和 H_2O ^[45]。

崔磊等^[46]采用溶剂热和高温氧化法合成了 II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂, 并在紫外光照射下降解罗丹明 B。结果表明, 煅烧温度为 600 °C 时制备的 ZnS/ZnO 对罗丹明 B 的降解率最佳, 40 min 达到 98.5%。MA 等^[47]结合水热途径和高温氧化法构建了 II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂。与 ZnS 光催化剂相比, 该异质结对亚甲基的降解率明显增强。YU 等^[48]利用微波辅助的水热途径制备了 II 型中空 ZnO/ZnS 核壳异质结光催化剂, 通过降解甲基橙评估其光催化性能。紫外光照射 60 min 时, ZnO/ZnS 核壳异质结光催化剂对甲基橙的降解率达到 93.7%, 约为 ZnO 和 ZnS 的 4.7 倍和 1.6 倍。II 型 ZnS/ZnO 异质结的形成促进了载流子的空间分离, 使光催化活性增强, 提高了对有机染料的降解率。此外, II 型 ZnS/ZnO 异质结中 VB_{ZnO} 上的 h^+ 会转移至 VB_{ZnS} 上, 减少了 h^+ 对 ZnO 表面氧原子的攻击, 抑制了光腐蚀。因此, ZnS/ZnO 异质结光催化剂的光稳定性显著提高, 循环测试 3 次以后, ZnO 对甲基橙的降解率从 20.0% 降至 13.5%, 而 ZnO/ZnS 核壳异质结光催化剂仍可以保持在 90% 以上。

除了有机染料之外, 水环境中残留的抗生素也难以自分解, 对动植物造成了严重的威胁^[49]。ZHANG 等^[50]采用一步水热法制备了红细胞状的 ZnS/ZnO 异质结光催化剂, 并将其应用于四环素的降解。可见光照射 150 min 时, ZnS/ZnO 异质结光催化剂对四环素的降解率达到 77.2%, 约为 ZnS 和 ZnO 的 6.0 倍和 18.0 倍, 并且该异质结表现出了较高的循环稳定性。ZOU 等^[51]首先采用高温氧化方法, 以蔗糖水热碳球为硬模板制备了含有痕量碳的 ZnO 中空微球, 然后通过硫化将部分 ZnO 转化为 ZnS, 构建了 II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂。在可见光照射下, ZnS/ZnO 异质结光催化剂对四环素的降解率最佳, 降解率达到 81%。与 ZnO 和 ZnS 相比, ZnS/ZnO 异质结光催化剂的光催化性能得到了很大的提升, 这主要归因于 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的

II 型异质结构，有效地促进了载流子的空间分离。同时，碳起到电子受体的作用，持续地接受来自 CB_{ZnO} 上的 e^- ，进一步增强载流子的转移和分离。

2.2 分解水产氢

氢能 (H_2) 是一种具有高能量密度的绿色能源，被视为 21 世纪最具发展潜力的新型能源，其有效的开发和利用可以降低对石油、煤炭和天然气等化石燃料的依赖，能够有效缓解当今世界所面临的环境污染、能源短缺和温室效应等问题^[52-54]。

HONG 等^[55]结合化学沉淀法和高温热处理，构建了组成可控的 II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂，并将其用于分解水产氢反应。在模拟太阳光照射下，ZnS 的产氢效率为 $13.5 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ，而 ZnS/ZnO 异质结的产氢效率提升至 $494.8 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。BAO 等^[56]利用离子交换法构建了 II 型 ZnS/ZnO 异质结纳米棒阵列，并探究了其光催化分解水产氢性能，该异质结光催化剂在模拟太阳光照射下的产氢效率和量子产率均约为 ZnO 和 ZnS 的 10.1 倍和 1.7 倍。以上两种光催化剂产氢活性的增强都要归因于 II 型异质结的构建，ZnO 与 ZnS 紧密的界面接触促进了 e^- 和 h^+ 的空间分离，水被催化剂表面的 e^- 还原为 H_2 。LUAN 等^[57]采用水热方法，利用离子交换方式将无序的 ZnS 壳沉积在有序的 ZnO 核上，同时在 ZnO 中引入 Zn 间隙缺陷 (I_{Zn})，构建了二维 Z 型 ZnS/ZnO 核壳异质结光催化剂，并通过分解水产氢性能评估其光催化活性。理论上，ZnO 的导带电势比 H^+/H_2 的氧化还原电势更正，所以不具备光催化产氢活性。当用 Na_2S/Na_2SO_3 作牺牲剂时，ZnO 与 S^{2-} 反应并在 ZnO 表面形成少量的 ZnS，从而具备了产氢活性。相比而言，ZnS/ZnO 核壳异质结光催化剂的最佳产氢效率和反应速率常数分别是初始 ZnO 的 23.2 倍和 10.4 倍，这主要是因为 Z 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂中高度有序的 ZnO 和 I_{Zn} 诱导了载流子的转移，而无序的 ZnS 促进了载流子的分离，最终提高了 e^- 的利用率和还原能力。蒋洁等^[58]结合水热途径和离子交换策略，将 ZnS 原位生长在 ZnO 表面，构建了 S 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂，拓宽了光吸收波长

范围，增强了载流子的空间分离。当 $n(\text{ZnS}) : n(\text{ZnO})=1.5 : 1$ 时，ZnS/ZnO 异质结光催化剂的光催化产氢效率最佳，为 $9.97 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

2.3 CO_2 还原

自然资源和化石燃料的燃烧以及汽车尾气的排放，使环境中 CO_2 的含量逐渐增加，引发了能源危机和全球变暖等一系列严重问题^[59-61]。利用光催化技术还原 CO_2 ，既可以消除温室效应和环境污染，又可以将 CO_2 转化成 CH_4 、 CH_3OH 和 $HCOOH$ 等有价值的化学物质^[62-64]。AKBARI 等^[65]采用溶液燃烧合成法一步合成了 II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂，并研究了其光催化 CO_2 的还原活性。在紫外光照射下，ZnS/ZnO 异质结光催化剂对 CO_2 的光催化还原转化率能够达到 45%，分别是 ZnS 和 ZnO 的 5.6 倍和 3.2 倍；在可见光照射下，ZnS/ZnO 异质结对 CO_2 的光催化还原转化率为 13%，分别是 ZnS 和 ZnO 的 6.5 倍和 4.3 倍，这是由于 II 型 ZnS/ZnO 异质结提高了载流子的空间分离效率，延长了载流子的寿命，能够更加高效地还原 CO_2 。MOHAMED 等^[66]采用一锅法合成了多孔 ZnS/ZnO 异质结光催化剂。相对于 ZnS 和 ZnO 来说，ZnS/ZnO 异质结光催化剂还原 CO_2 的性能有所提高，这是由于 ZnS 与 ZnO 之间 S 型异质结界面促进了载流子的迁移，提高了有效载流子的寿命和氧化还原能力。当 Pt 纳米粒子 (NPs) 沉积在 ZnS/ZnO 表面上， CH_3OH 的生成速率得到了显著的提高，约为 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的 20 倍。金属 Pt 的功函数高于 ZnS，当 Pt NPs 与 ZnS 接触时，ZnS 上的电子会转移至 Pt NPs 上，形成肖特基结，导致半导体能带弯曲。在光的照射下， CB_{ZnS} 上的 e^- 定向转移至 Pt NPs 上，增强载流子的空间分离。

综上所述，ZnS/ZnO 异质结光催化剂在有机污染物降解、分解水产氢和 CO_2 还原领域得到了广泛的应用。如表 1 所示，ZnS/ZnO 异质结光催化剂的结构类型与其光催化性能之间有着紧密的联系。此外，ZnS/ZnO 异质结光催化剂的形貌结构、组分比例、壳层厚度和表面缺陷也是影响其光催化性能的主要因素。

表 1 不同类型 ZnS/ZnO 异质结的光催化性能
Table 1 Photocatalytic performances of various types of ZnS/ZnO heterojunctions

类型	形貌结构	光源	时间/ min	降解有机污染物		分解水产氢		CO_2 还原		参考 文献
				污染物	降解率 /%	牺牲剂	产氢效率	产物	产量	
II 型异 质结	ZnS/ZnO 纳米片	250 W 汞灯	180	罗丹明 B $5 \times 10^{-3} \text{ g/L}$	96.1	—	—	—	—	[18]
	ZnS 纳米粒子/ ZnO 纳米棒	300 W 汞灯	120	四环素 $1 \times 10^{-2} \text{ g/L}$	93.0	—	—	—	—	[19]
	ZnS/ZnO 花状微球	250 W 汞灯	40	罗丹明 B $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	98.5	—	—	—	—	[46]

续表 1

类型	形貌结构	光源	时间/ min	降解有机污染物		分解水产氢		CO ₂ 还原		参考 文献
				污染物	降解率	牺牲剂	产氢效率	产物	产量	
	ZnS/ZnO 微球	250 W 汞灯	240	亚甲基蓝 1×10 ⁻⁵ mol/L	95.0	—	—	—	—	[47]
	ZnS/ZnO 中空核壳结构	4 W 紫外灯	60	甲基橙 3×10 ⁻⁵ mol/L	93.7	—	—	—	—	[48]
	ZnO/ZnS 核壳纳米棒	300 W 氙灯	300	—	—	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	2.4 mmol/(g·h)	—	—	[21]
	ZnO/ZnS 核壳花状结构	300 W 氙灯	360	—	—	甲醇	126.18 μmol/(g·h)	—	—	[22]
	ZnS/ZnO 纳米粒子	150 W 氙灯	150	—	—	Na ₂ S	494.8 μmol/(g·h)	—	—	[55]
	ZnS/ZnO 纳米棒阵列	350 W 氙弧灯	180	—	—	丙三醇	384 μmol/(g·h)	—	—	[56]
	ZnS/ZnO 纳米粒子	125 W 汞灯	300	—	—	—	—	•CO ₂	45%	[65]
Z 型异 质结	ZnS 纳米粒子/ ZnO 纳米片	300 W 氙灯	240	—	—	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	500 μmol/(g·h)	—	—	[35]
	ZnO/ZnS 核壳纳米片	300 W 氙灯	180	—	—	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	1552 μmol	—	—	[57]
	ZnO/ZnS 核壳纳米片	300 W 氙灯	300	—	—	—	146 μmol/(g·h)	CO	15 μmol/g	[34]
S 型异 质结	ZnS 纳米粒子/ ZnO 中空微球	350 W 氙灯	300	—	—	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	15.7 mmol/(g·h)	—	—	[40]
	分级结构 ZnS/ZnO 花球	350 W 氙灯	180	—	—	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	9.97 mmol/(g·h)	—	—	[58]
	ZnS/ZnO 纳米粒子	300 W 氙灯	540	—	—	—	—	CH ₃ OH	4.15 μmol/(g·h)	[66]

注：“—” 文献未给出此项数据。

3 ZnS/ZnO 异质结光催化性能影响因素

3.1 形貌结构

光催化反应通常发生在催化剂的表面, 因此催化剂的表面形貌、维度和尺寸与其光催化性能密切相关^[67-69]。近年来, 研究者已经通过调节制备方法和反应参数合成了多种不同形貌结构的 ZnS/ZnO 异质结光催化剂, 例如: 纳米粒子、纳米棒、纳米片、花状微球、核壳纳米棒、核壳纳米片、中空核壳结构以及 ZnS 纳米粒子/ZnO 纳米棒、ZnS 纳米粒子/ZnO 纳米片、ZnS 纳米粒子/ZnO 中空微球等分级结构 (见表 1)。通常, 特殊形貌结构的 ZnS/ZnO 异质结光催化剂会表现出更加优异的光催化性能, 而不同形貌结构的 ZnS 和 ZnO 在光催化反应中起到的主要作用也有所不同。其中, 零维纳米粒子通常具有大的比表面积, 能够为光催化反应提供丰富的表面活性位点^[70-71]; 一维纳米棒 (线) 的长程有序结构有利于载流子的定向迁移和分离, 提高载流子的利用率^[72-73]; 二维纳米片的超薄结构及其沿面内方

向的量子限制效应能够缩短载流子从催化剂内部迁移至表面所需的时间, 降低载流子的体相复合几率^[74-75]; 三维花状微球的开放型框架可以对入射光进行多重反射, 最大程度地提高材料对入射光的利用率^[76]; 中空结构具有低的密度和高的孔隙率, 其特殊形态的内部空腔和内表面可以提高材料对入射光的捕获效率并缩短载流子的转移距离^[48]。当 ZnS 与 ZnO 复合形成 ZnO/ZnS 核壳结构时, ZnS 壳作为功能层处于外界环境与 ZnO 核之间, 将在很大程度上改变 ZnO 核的性能。同时, 与 ZnS 和 ZnO 相比, 核壳异质结界面处的禁带宽度将明显降低, 光吸收波长范围大幅度提高^[77]。此外, 构建 ZnS/ZnO 分级结构可以通过异质结界面发挥 ZnS 和 ZnO 各自形貌的优势而产生优异的协同作用, 获得较高的光催化性能^[71]。值得注意的是, 调节 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的形貌结构也是调控其界面能带结构和异质结类型的有效方式。

3.2 组分比例

异质结中各组分的组成比例也是影响其界面

能带结构、界面载流子转移和光催化性能的关键因素^[78-79]。在构建 ZnS/ZnO 异质结光催化剂时,研究者常通过调节 $n(\text{ZnS}) : n(\text{ZnO})$ 来调控其光催化性能。WU 等^[80]采用硫化方式,以 ZnO 纳米棒为模板、 Na_2S 为硫源制备了具有不同 $n(\text{ZnS}) : n(\text{ZnO})$ 的 II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂。研究表明,随着 $n(\text{ZnS}) : n(\text{ZnO})$ 的增加, ZnS/ZnO 异质结光催化剂的光吸收强度和光催化活性呈现出先升高后降低的趋势。SANG 等^[81]同样采用硫化方式,以 ZnO 纳米棒为模板、 Na_2S 为硫源构建了 II 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂,进而研究了 $n(\text{ZnS}) : n(\text{ZnO})$ 对其光催化性能的影响规律。当 $n(\text{ZnS}) : n(\text{ZnO})=0.6 : 1$ 时, ZnS/ZnO 异质结光催化剂具有最佳的光催化性能,在紫外光和模拟太阳光照射下的产氢效率分别达到 2608.7 和 388.4 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。PINA-PEREZ 等^[82]采用溶剂热法,利用硫脲对 ZnO 进行部分硫化合成了 ZnS/ZnO 异质结光催化剂,发现 $n(\text{S}) : n(\text{Zn})$ 对其界面能带结构以及 CB、VB 电势具有显著的影响。当 ZnS/ZnO 异质结光催化剂中 $n(\text{S}) : n(\text{Zn})=0.71 : 1$ 时, e^- 的还原电势最负,能够为 H_2 的产生提供最大的能量,紫外光照射下 ($6.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 的产氢效率达到 1242 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

3.3 壳层厚度

众所周知,宽带隙 ZnS 和 ZnO 半导体光催化剂对可见光几乎没有吸收,当 ZnS 与 ZnO 复合形成核壳结构时,异质结界面的晶格畸变和晶格失配会在材料中产生应变,窄化整体禁带宽度,使 ZnS/ZnO 异质结光催化剂具备一定的可见光催化活性^[83-84]。其中, ZnS 壳层的厚度将决定 ZnO/ZnS 核壳系统的光吸收效率、载流子分离和光催化性能^[85-86]。RANJITH 等^[77]采用低温水溶液生长方法和硫化方式合成了 ZnO/ZnS 核壳纳米棒异质结光催化剂,发现 ZnS 壳层厚度对其载流子分离效率和光吸收效率具有显著的影响。随着 ZnS 壳层厚度的增加, ZnO/ZnS 核壳纳米棒异质结光催化剂对亚甲基蓝的降解率呈现出先升高后降低的趋势。当 ZnS 壳层的厚度为 20 nm 时, ZnO 与 ZnS 之间形成 II 型异质结,表现出最佳的可见光光催化性能,光照 135 min 时对亚甲基蓝的降解率达到 98.7%。LIANG 等^[87]结合水热途径和真空溅射技术构建了 II 型 ZnO/ZnS 核壳纳米棒异质结光催化剂,并通过改变溅射时间调节 ZnS 壳层的厚度。当 ZnS 壳层厚度为 17 nm 时, ZnO/ZnS 核壳纳米棒异质结光催化剂具有最佳的光催化性能和光电化学活性。用 100 W 氙弧灯照射 60 min 时, ZnO/ZnS 核壳异质结光催化剂对亚甲基蓝的降解率达到 90%。此外, ZnS 壳层也能够降低 ZnO 核的表面缺陷态,抑制 ZnO 表面的光腐蚀效应。因此, ZnO/ZnS 核壳异质结光催化剂具有高的重复

利用性和光稳定性,循环 3 次后的光催化降解效率几乎不变。

3.4 表面缺陷

ZnS/ZnO 异质结光催化剂中的表面缺陷主要包括锌间隙缺陷 (I_{Zn})、锌空位 (V_{Zn})、氧空位 (V_{O})、硫空位 (V_{S}) 和 S 间隙缺陷 (I_{S}), 它们作为载流子捕获位点在很大程度上影响载流子分离效率、光催化活性和光稳定性^[34-35,88-89]。例如: ZnO 和 ZnS 光催化剂中的 V_{Zn} 和 V_{S} 可以窄化其禁带宽度,增强可见光吸收能力和光催化活性。KUMBHAKAR 等^[90]结合溶剂热途径和硫化方式合成了 II 型 ZnS/ZnO 核壳异质结光催化剂。伴随着 ZnS/ZnO 核壳结构的形成, S 原子能够替换 ZnO 晶格中的 O 原子,产生更多的 V_{O} , 从而在其表面形成一种对紫外-可见光敏感的配合物,延长了载流子的寿命,提高了光催化活性。紫外-可见光照射 25 min 时, ZnS/ZnO 核壳异质结光催化剂对亚甲基蓝的降解率达到 95%, 比 ZnO (对亚甲基蓝的降解率为 72%) 显著提高。ZHI 等^[91]采用水热法,以廉价的商用 ZnO 和硫脲为原料,在中性环境下制备了水锌矿 [$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$] /ZnS 复合材料,进而通过热处理分解水锌矿制备了富含缺陷的 ZnO/ZnS 异质结光催化剂。其中,水锌矿分解形成的 ZnO 中存在 I_{Zn} 和 V_{Zn} , 而焙烧后的 ZnS 组分中存在 V_{S} 、 I_{S} 和 V_{Zn} , 这些特定的缺陷态赋予了 ZnO/ZnS 异质结光催化剂高效的可见光吸收效率和光催化性能。在可见光和模拟太阳光的照射下, ZnO/ZnS 异质结光催化剂的产氢效率分别达到 11.68 和 27.94 $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 远高于目前已报道的大部分 ZnO/ZnS 异质结光催化剂。光催化性能及相关表征结果表明, ZnO/ZnS 异质结光催化剂中载流子的转移路径遵循 Z 型模式。值得注意的是,表面缺陷的浓度和类型是缺陷化学研究的主要内容,也是影响光催化性能的重要因素,在设计光催化剂时必须对其进行合理的调控。

4 ZnS/ZnO 异质结光催化性能提升策略

4.1 元素掺杂

元素掺杂会在 ZnS 和 ZnO 晶格中引入各种各样的表面缺陷,导致晶格畸变并在禁带中形成施主能级或受主能级,它们不仅可以窄化 ZnS 和 ZnO 的禁带宽度,而且能提高载流子的分离效率^[92-94]。基于此,研究者已经制备了一些金属或非金属掺杂的 ZnS/ZnO 异质结光催化剂,如 Ce-ZnO/ZnS^[95]、Ni-ZnS/ZnO^[10,96]、Cu-ZnO/ZnS^[97-98]、Al-ZnO/ZnS^[99]、N-ZnO/ZnS^[100] 和 C-ZnS/ZnO^[101] 等光催化剂,通过优化掺杂量实现显著增强的光催化性能。除此之外, YU 等^[102]采用水热法在硅衬底上生长 La-ZnO 纳米

棒, 然后将 La-ZnO 原位硫化形成 La-ZnO/ZnS 异质结光催化剂。研究证明, 改变 ZnO 中的 La 掺杂浓度, 可以有效调节 ZnO/ZnS 异质结的载流子转移模式。当 La 掺杂到 ZnO 中时, La 元素最外层电子轨道与 CB_{ZnO} 的电子轨道发生杂化形成施主能级, 该施主能级在 ZnO 中引入更多的自由电子, 使 ZnO 的 Fermi 能级和能带位置上移, 从而改变 ZnO/ZnS 异质结光催化剂界面内建电场的方向, 将载流子转移模式从 Z 型转变为 II 型。虽然 II 型模式中载流子的氧化还原能力低于 Z 型模式, 但是 II 型模式中载流子的损失较低, 能够有更多的载流子参与光催化反应。与 Z 型 ZnO/ZnS 异质结光催化剂相比, II 型 La-ZnO/ZnS 异质结光催化剂具有更加优异的可见光催化活性, 对亚甲基蓝的降解率可以达到 93.92%, 并且循环 4 次后的光催化降解率仍能保持在 90.25%。这项工作也为 ZnO/ZnS 异质结光催化剂异质结类型的调控提供了一种有效的方法。

4.2 贵金属沉积

贵金属沉积是目前光催化剂改性的常用手段, 研究者利用物理或化学方法将 Pt、Au、Ag 等沉积在光催化剂的表面以实现催化性能的提高^[103-104]。WANG 等^[105]采用贵金属沉积的方法制备了 Pt NPs 修饰的 Z 型 ZnS/ZnO 异质结光催化剂, 进而通过调节 Pt NPs 的沉积量优化其光催化性能。研究表明, Pt 作为储存 e^- 的“储层”, 能够捕获迁移至催化剂表面的 e^- , 增强载流子的定向转移和分离, 将产氢效率提升到 $5900 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 约为 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的 1.8 倍。MA 等^[106]构建了 Au NPs 修饰的中空花状 ZnO/ZnS 异质结光催化剂。其中, 位于 ZnO 与 ZnS 界面的 Au NPs 作为电子介质, 将原本的 II 型载流子转移模式转变为 Z 型模式, 而沉积在 ZnS 表面的 Au NPs 能够在 Au 与 ZnS 之间形成肖特基势垒, 促进了 e^- 从 CB_{ZnS} 向 Au NPs 的转移, 使产氢效率显著提升, 约为 ZnO/ZnS 异质结的 11 倍。YAO 等^[107]制备了 Ag NPs 修饰的 II 型 ZnO/ZnS 异质结光催化剂, 并将其用于光催化降解罗丹明 B。一方面 Ag NPs 的表面等离子体共振 (SPR) 效应能够提高 ZnO/ZnS 异质结光催化剂对光的利用率以及 e^- 的储存能力, 另一方面 CB_{ZnS} 上的部分 e^- 转移至 Ag NPs 上, 有利于产生更多的 $\cdot\text{O}_2^-$, 增强光催化氧化能力。当 Ag 的理论摩尔分数为 10% 时, Ag NPs 修饰的 ZnO/ZnS 异质结光催化剂对罗丹明 B 具有最高的降解率, 显著优于 ZnO/ZnS 异质结光催化剂。

4.3 构建多元异质结

构建 ZnS/ZnO 基多元异质结是增强其载流子转移和分离的有效方法, 已经得到了研究者的普遍认可^[108-110]。SUN 等^[111]通过在 ZnS/ZnO 上原位沉积

CdS 量子点合成了三元 CdS/ZnS/ZnO 异质结光催化剂, 研究了 CdS 量子点的沉积量对其光催化性能的影响。在模拟太阳光照射下, 三元 CdS/ZnS/ZnO 异质结光催化剂中的 CdS、ZnS 和 ZnO 都能被激发并产生 e^- 和 h^+ , 随后 CB_{ZnS} 中的 e^- 转移至 CB_{ZnO} 和 CB_{CdS} , 而 VB_{ZnO} 和 VB_{CdS} 中的 h^+ 分别转移至 VB_{ZnS} 和 ZnS 的缺陷位点 (V_{Zn} 和 I_S), 从而实现了载流子的有效分离。此外, CdS 较负的 CB 电势使 e^- 具有较强的还原能力, CdS/ZnS/ZnO 异质结光催化剂表现出显著增强的光催化性能, 最佳产氢效率达到 $51.45 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 为 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的 2.28 倍。DONG 等^[112]构建了双 Z 型 ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 三元异质结光催化剂, 并通过分解水产氢和降解亚甲基蓝评估了其光催化性能。在模拟太阳光照射下, ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 三元异质结光催化剂中的 ZnO、ZnS 和 g-C₃N₄ 都能被激发并产生 e^- 和 h^+ 。遵循 Z 型载流子转移模式, CB_{ZnS} 中的 e^- 转移至 $VB_{g-C_3N_4}$, 同时 CB_{ZnO} 中的 e^- 转移至 VB_{ZnS} , 最终 e^- 积累在具有最负电势的 $CB_{g-C_3N_4}$, 而 h^+ 积累在具有最正电势的 VB_{ZnO} 。与 ZnO/ZnS 异质结光催化剂相比, ZnO/ZnS/g-C₃N₄ 三元异质结光催化剂具有显著增强的光催化活性。DE-MORAES 等^[113]报道了 ZnO/ZnS/碳干凝胶异质结光催化剂对对氯苯酚的光催化降解性能。在 II 型 ZnO/ZnS 异质结中, e^- 从 CB_{ZnS} 转移至 CB_{ZnO} , 而 h^+ 从 VB_{ZnO} 转移至 VB_{ZnS} 。碳干凝胶具有较强的导电性, 作为电子受体进一步促进载流子的转移和分离。因此, ZnO/ZnS/碳干凝胶异质结光催化剂表现出优于 ZnO/ZnS 异质结光催化剂的光催化性能。HONG 等^[114]制备了 ZnO/ZnS/CuS/CdS 四元异质结光催化剂, 研究了组分比例对光催化性能的影响。在该光催化剂中, e^- 从 CB_{CdS} 转移至 CB_{CuS} 和 CB_{ZnO} , h^+ 从 VB_{ZnO} 转移至 VB_{CdS} , 从而有效地抑制了载流子的复合。在模拟太阳光照射下, ZnO/ZnS/CuS/CdS 四元异质结光催化剂光催化性能得到了显著的提高, 最佳产氢效率可以达到 $2452.7 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 为 ZnS/ZnO 异质结光催化剂的 5.6 倍。

5 结束语与展望

近年来, ZnS/ZnO 异质结光催化剂因制备简单、成本低、环境友好等优点而在污染物降解、分解水产氢和 CO₂ 还原等领域中得到了广泛的应用。发展 ZnS/ZnO 异质结光催化剂对解决全球能源危机和环境污染, 助力中国实现双碳目标具有重大的战略意义。就目前的研究来看, 中国在光催化学科领域中取得的成就已经具备较强的国际竞争力, 但与发达国家相比, 仍需加强基础研究, 注重原创性和突破

性研究工作的开展,着力缩小基础研究与应用之间的差距。基于此,对 ZnS/ZnO 异质结光催化剂未来的发展方向提出了展望:

(1) 光催化作用机理仍需进一步明确,如通过相同方法制备的 ZnS/ZnO 异质结光催化剂在不同领域应用时会表现出完全不同的载流子转移模式,目前也没有直接证据证明载流子的实际转移路径。因此,有必要结合先进的表征技术、原位检测技术和密度泛函理论计算,阐明 ZnS/ZnO 异质结光催化剂界面载流子的转移和分离演化过程,为异质结光催化剂的设计和应用提供重要的依据;

(2) S 型异质结作为一种新兴而高效的载流子转移模式,弥补了传统异质结的缺点。在今后的工作中有必要对 S 型 ZnS/ZnO 异质结的设计、构建及其在光催化领域的应用进行更加深入的研究;

(3) 虽然 ZnS/ZnO 异质结光催化剂在能源和环境催化领域中得到了广泛且深入的研究,但是想要实现工业化的大规模应用还有一定的距离。因此,研究者应结合实验研究和理论模拟,构建高活性、高稳定性且可见光响应的 ZnS/ZnO 异质结光催化剂,进而开发可行的大批量制备方法。

参考文献:

- [1] LOW J X, JIANG C, CHENG B, *et al.* A review of direct Z-scheme photocatalysts[J]. *Small Methods*, 2017, 1(5): 1700080.
- [2] ZHANG Q Q (张琴琴), LI Z X (李再兴), CHEN X F (陈晓飞), *et al.* Status quo and progress of perovskite-type photocatalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2398-2408.
- [3] HUSSAIN M Z, YANG Z X, HUANG Z, *et al.* Recent advances in metal-organic frameworks derived nanocomposites for photocatalytic applications in energy and environment[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(14): 2100625.
- [4] ZHOU P, LUO M C, GUO S J. Optimizing the semiconductor-metal-single-atom interaction for photocatalytic reactivity[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2022, 6(11): 823-838.
- [5] LIU D, CHEN S T, LI R J, *et al.* Review of Z-scheme heterojunctions for photocatalytic energy conversion[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2022, 37(6): 2010017.
- [6] JI B, ZHANG J X, ZHANG C, *et al.* Vertically-aligned ZnO@ZnS nanorod chip with improved photocatalytic activity for antibiotics degradation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 1(2): 793-799.
- [7] LI Z P, ZHOU L G, LU L Y, *et al.* Enhanced photocatalytic properties of ZnO/Al₂O₃ nanorod heterostructure[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(4): 045505.
- [8] WU F L (吴方棣), HU J P (胡家朋), YANG Z T (杨自涛), *et al.* First-principles study on photocatalytic properties of Ag-O-N co-doped zinc blende ZnS[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(18): 18012-18017.
- [9] MOHAMED R M, ISMAIL A A, KADI M W, *et al.* Photocatalytic performance mesoporous Nd₂O₃ modified ZnO nanoparticles with enhanced degradation of tetracycline[J]. *Catalysis Today*, 2021, 380(S1): 259-267.
- [10] ANKU W W, OPPONG S O B, SHUKLA S K, *et al.* Influence of ZnO concentration on the optical and photocatalytic properties of Ni-doped ZnS/ZnO nanocomposite[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2017, 39(7): 1745-1752.
- [11] MA C (马超), YU F (余飞), SUN Y F (孙翼飞), *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic mechanism of Ag decorated Sm: ZnO nanocomposite with high photocatalytic activity[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2022, 36(8): 42-49.
- [12] LI Y (李骅), SONG S (宋双), SHAN L X (单林曦), *et al.* Sonochemical preparation and photocatalytic properties of Au-modified nano ZnO[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1597-1603.
- [13] TIE W W (铁伟伟), DU Z Y (杜兆禹), GAO Y H (高远浩), *et al.* *In-situ* reaction fabrication of ZnS/reduced graphene oxide composite and its photocatalytic property[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2017, 34(5): 1082-1087.
- [14] ZHOU J (周杰), GUAN G F (管国锋), ZHU B B (朱蓓蓓), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activities of g-C₃N₄/ZnO composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(2): 228-232.
- [15] ZHANG L P, JARONIEC M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 2-17.
- [16] DI-LIBERTO G, CIPRIANO L A, TOSONI S, *et al.* Rational design of semiconductor heterojunctions for photocatalysis[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 21(53): 13306-13317.
- [17] LIU Z, YU Y T, ZHU X M, *et al.* Semiconductor heterojunctions for photocatalytic hydrogen production and Cr(VI) reduction: A review[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 147: 111636.
- [18] ZHU B Y, ZHANG Q, LI X Y, *et al.* Facile synthesis of ZnS/ZnO nanosheets with enhanced photocatalytic activity[J]. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 2018, 215(23): 1800359.
- [19] JIN X K, CHEN J J, CHEN F J, *et al.* Solid-state synthesis of ZnO/ZnS photocatalyst with efficient organic pollutant degradation performance[J]. *Catalysts*, 2022, 12(9): 981.
- [20] SCHRIER J, DEMCHENKO D O, WANG L W. Optical properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe heterostructures for photovoltaic applications[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(8): 2377-2382.
- [21] REN H J, YE K, CHEN H Y, *et al.* ZnO@ZnS core-shell nanorods with homologous heterogeneous interface to enhance photocatalytic hydrogen production[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 652: 129844.
- [22] YANG X Y, LIU H X, LI T D, *et al.* Preparation of flower-like ZnO@ZnS core-shell structure enhances photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 26967-26978.
- [23] HASIJIA V, KUMAR A, SUDHAIAK A, *et al.* Step-scheme heterojunction photocatalysts for solar energy, water splitting, CO₂ conversion and bacterial inactivation: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4): 2941-2966.
- [24] LIAO G F, LI C X, LIU S Y, *et al.* Z-scheme systems: From fundamental principles to characterization, synthesis, and photocatalytic fuel-conversion applications[J]. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2022, 983: 1-41.
- [25] HU X, GUO R T, CHEN X, *et al.* Bismuth-based Z-scheme structure for photocatalytic CO₂ reduction: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108582.
- [26] SCHUMACHER L, MARSCHALL R. Recent advances in semiconductor heterojunctions and Z-schemes for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2022, 380(6): 53.
- [27] BARD A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors[J]. *Journal of Photochemistry*, 1979, 10(1): 59-75.
- [28] NG B J, PUTRI L K, KONG X Y, *et al.* Z-scheme photocatalytic systems for solar water splitting[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(7): 1903171.
- [29] HUANG D L, CHEN S, ZENG G M, *et al.* Artificial Z-scheme photocatalytic system: What have been done and where to go?[J]. *Reviews Chemistry Coordination*, 2019, 385: 44-80.
- [30] TADA H, MITSUI T, KIYONAGA T, *et al.* All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(10): 782-786.
- [31] YU J G, WANG S, LOW J X, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(39): 16883-16890.
- [32] CHEN D D (陈丹丹), LI Y (李燕), WANG A G (王爱国). Progress on fabrication of spinel ferrite heterojunction and its application in

- photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, 37(16): 39-48.
- [33] ZHANG M F (张梦凡), ZHANG Z M (张振民), JIA J W (贾静雯), *et al.* Research progress in the design, fabrication and application of Z-scheme heterojunction photocatalysts[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering (有色金属科学与工程)*, 2020, 11(3), 18-32.
- [34] LI P, HE T. Common-cation based Z-scheme ZnS@ZnO core-shell nanostructure for efficient solar-fuel production[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 238: 518-524.
- [35] POLIUKHOVA V, KHAN S, ZHU Q H, *et al.* ZnS/ZnO nanosheets obtained by thermal treatment of ZnS/ethylenediamine as a Z-scheme photocatalyst for H₂ generation and Cr(VI) reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 575: 151773.
- [36] YANG S Q (杨思琪), ZHENG Y J (郑永杰), ZHANG H R (张宏瑞), *et al.* Research progress of g-C₃N₄-based heterojunctions in photocatalytic applications[J]. *Crystals Synthetic of Journal (人工晶体学报)*, 2022, 51(6): 1110-1121.
- [37] FU J W, XU Q L, LOW J X, *et al.* Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 243: 556-565.
- [38] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, *et al.* S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [39] ZHANG L Y, ZHANG J J, YU H G, *et al.* Emerging S-scheme photocatalyst[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(11): 2107668.
- [40] JIANG J, WANG G H, SHAO Y C, *et al.* Step-scheme ZnO@ZnS hollow microspheres for improved photocatalytic H₂ production performance[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(2): 329-338.
- [41] LI Y F, XIA Z L, YANG Q, *et al.* Review on g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 125: 128-144.
- [42] WANG Y C (王禹程), CAI T F (蔡天凤), ZHAO H (赵华), *et al.* Research progresses of S-scheme photocatalysts in hydrogen production, CO₂ reduction and pollutant removal[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2022, 51(10): 1242-1248.
- [43] ZHOU X B (周先波), CHEN J L (陈嘉磊), HU Y Y (胡亚一), *et al.* Research progress on modification of nano-ZnO and its photocatalytic degradation performance[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2019, 47(4): 47-52.
- [44] LI H (李慧), BI F (毕菲), LI Y C (李运成), *et al.* Research progress of modified zinc oxide photocatalytic nanomaterials[J]. *Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发)*, 2022, 51(5): 51-54.
- [45] YANG L Q, ZHAO Z J, WANG H B, *et al.* Synthesis of ZnO/ZnS core/shell microsphere and its photocatalytic activity for methylene blue and eosin dyes degradation[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 41(14): 2152-2158.
- [46] CUI L (崔磊), DONG J (董晶), YANG L J (杨丽娟), *et al.* Fabrication of ZnS/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 580-584.
- [47] MA Q, WANG Z S, JIA H X, *et al.* ZnS-ZnO nanocomposites: Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(10): 10282-10288.
- [48] YU L H, CHEN W, LI D Z, *et al.* Inhibition of photocorrosion and photoactivity enhancement for ZnO via specific hollow ZnO core/ZnS shell structure[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2015, 164: 453-461.
- [49] MURILLO-SIERRA J C, HERNANDEZ-RAMIREZ A, ZHAO Z Y, *et al.* Construction of direct Z-scheme WO₃/ZnS heterojunction to enhance the photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105111.
- [50] ZHANG Y M, YANG X Y, HE N, *et al.* One-step hydrothermal fabrication of erythrocyte-like ZnS/ZnO composite with superior visible light photocatalytic performance[J]. *Materials Letters*, 2018, 228: 305-308.
- [51] ZOU Z M, YANG X Y, ZHANG P, *et al.* Trace carbon-hybridized ZnS/ZnO hollow nanospheres with multi-enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 775: 481-489.
- [52] NIKOLOUDAKIS E, LOPEZ-DUARTE I, CHARALAMBIDIS G, *et al.* Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(16): 6965-7045.
- [53] GE W, LIU K, DENG S K, *et al.* Z-scheme g-C₃N₄/ZnO heterojunction decorated by Au nanoparticles for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 607: 155036.
- [54] TAHIR M, TASLEEM S, TAHIR B. Recent development in band engineering of binary semiconductor materials for solar driven photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(32): 15985-16038.
- [55] HONG G, KIM J H. Oxide content optimized ZnS-ZnO heterostructures via facile thermal treatment process for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(19): 9985-9993.
- [56] 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.
- [57] LUAN Q R, CHEN Q F, ZHENG J, *et al.* Construction of 2D-ZnS@ZnO Z-scheme heterostructured nanosheets with a highly ordered ZnO core and disordered ZnS shell for enhancing photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ChemNanoMat*, 2020, 6(3): 470-479.
- [58] JIANG J (蒋洁), WANG G H (王国宏). Preparation and hydrogen production performance of s-type ZnO/ZnS composites[J]. *Yunnan Chemical Technology (云南化工)*, 2020, 47(4): 60-61.
- [59] WANG R Y (王若瑜), CHEN Y Y (陈阳阳), TAN J H (谭集穗), *et al.* Research progress of Z-scheme heterojunction photocatalytic system for CO₂ reduction[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2021, 52(10): 54-61.
- [60] DEVI P, VERMA R, SINGH J P. Advancement in electrochemical, photocatalytic, and photoelectrochemical CO₂ reduction: Recent progress in the role of oxygen vacancies in catalyst design[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 65: 102211.
- [61] XIE W K (谢汶珂), CHEN J (陈洁). Research progress on the application of metal-organic frameworks for photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2386-2397.
- [62] LIU X J, CHEN T Q, XUE Y H, *et al.* Nanoarchitectonics of MXene/semiconductor heterojunctions toward artificial photosynthesis via photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 459: 214440.
- [63] LIU Q Q (刘青青), ZHANG Q Y (张琴宇), HE J X (贺建雄), *et al.* Preparation of organozirconium polymer aerogels and photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 757-764.
- [64] XUE Z H, LUAN D Y, ZHANG H B, *et al.* Single-atom catalysts for photocatalytic energy conversion[J]. *Joule*, 2022, 6(1): 92-133.
- [65] AKBARI M, SHARIFNIA S. Synthesis of ZnS/ZnO nanocomposite through solution combustion method for high rate photocatalytic conversion of CO₂ and CH₄[J]. *Materials Letters*, 2017, 194: 110-113.
- [66] MOHAMED R M, MKHALID I A, ALHADDAD M, *et al.* Enhanced CO₂ photocatalytic conversion into CH₃OH over visible-light driven Pt nanoparticle-decorated mesoporous ZnO-ZnS S-scheme heterostructures[J]. *International Ceramics*, 2021, 47(19): 26779-26788.
- [67] XU L P, HU Y L, PELLIGRA C, *et al.* ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(13): 2875-2885.
- [68] MARFUR N A, JAAFAR N F, KHAIRUDEAN M A, *et al.* Review on recent progression of modifications on titania morphology and its photocatalytic performance[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2020, 67(2): 361-374.
- [69] DU Y H (杜勇慧), LI Y H (李玉环), YANG T X (杨桐晓), *et al.* Controllable preparation and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies[J]. *Journal of Jilin University (吉林大学学报)*, 2022, 60(6): 1452-1458.
- [70] CHENG T (程涛), WANG X (汪恂), ZHU L (朱雷), *et al.* The preparation and photocatalytic properties of ZnO nanomaterials[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection (工业安全与环保)*,

- 2016, 42(5): 44-47.
- [71] DENG C H, YE F, WANG T, *et al.* Developing hierarchical CdS/NiO hollow heterogeneous architectures for boosting photocatalytic hydrogen generation[J]. *Nano Research*, 2022, 15(3): 2003-2012.
- [72] LIU C W (刘春闹), WAN Y (万阳), ZHUO S H (卓盛海), *et al.* Growth mechanism and photocatalytic performance of ZnO nanorod arrays[J]. *Material Sciences (材料科学)*, 2018, 8(5): 482-489.
- [73] WANG T, JIN B J, JIAO Z B, *et al.* Electric field-directed growth and photoelectrochemical properties of cross-linked Au-ZnO hetero-nanowire arrays[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(11): 2103-2106.
- [74] LI X B (李小保), ZHOU X L (周小龙), MENG E J (孟尔佳). Preparation, characterization and photocatalysis performance of ZnO nano-sheets/regenerated cellulose thin films[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2019, 46(19): 3-5.
- [75] HAN Q T, BAI X W, MAN Z Q, *et al.* Convincing synthesis of atomically thin, single-crystalline InVO₄ sheets toward promoting highly selective and efficient solar conversion of CO₂ into CO[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(10): 4209-4213.
- [76] BAO E P (鲍二蓬), ZHANG S Q (张硕卿), ZOU J J (邹吉军), *et al.* Research progress on special-morphology photocatalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2021, 38(2): 19-29.
- [77] RANJITH K S, CASTILLO R B, SILLANPAA M, *et al.* Effective shell wall thickness of vertically aligned ZnO-ZnS core-shell nanorod arrays on visible photocatalytic and photo sensing properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 128-139.
- [78] MA D M, LIU W Y, CHEN Q, *et al.* Titanium-oxo-clusters precursors for preparation of In₂S₃/TiO₂ heterostructure and its photocatalytic degradation of tetracycline in water[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 293: 121791.
- [79] PAN J W, GUAN Z J, YANG J J, *et al.* Facile fabrication of ZnIn₂S₄/SnS₂ 3D heterostructure for efficient visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(1): 200-208.
- [80] WU D P, JIANG Y, YUAN Y F, *et al.* ZnO-ZnS heterostructures with enhanced optical and photocatalytic properties[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(7): 2875-2886.
- [81] SANG H X, WANG X T, FAN C C, *et al.* Enhanced photocatalytic H₂ production from glycerol solution over ZnO/ZnS core/shell nanorods prepared by a low temperature route[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 1348-1355.
- [82] PINA-PEREZ Y, AGUILAR-MATINEZ O, ACEVEDO-PENA P, *et al.* Novel ZnS-ZnO composite synthesized by the solvothermal method through the partial sulfidation of ZnO for H₂ production without sacrificial agent[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 125-134.
- [83] WANG Z, CAO S W, LOO S C J, *et al.* Nanoparticle heterojunctions in ZnS/ZnO hybrid nanowires for visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(28): 5688-5693.
- [84] HU Y, QIAN H H, LIU Y, *et al.* A microwave-assisted rapid route to synthesize ZnO/ZnS core-shell nanostructures via controllable surface sulfidation of ZnO nanorods[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(10): 3438-3443.
- [85] SADOLLAHKHANI A, NUR O, WILLANDER M, *et al.* A detailed optical investigation of ZnO@ZnS core-shell nanoparticles and their photocatalytic activity at different pH values[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 7174-7184.
- [86] CHANG Y C. Complex ZnO/ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 664: 538-546.
- [87] LIANG Y C, LO Y R, WANG C C, *et al.* Shell layer thickness-dependent photocatalytic activity of sputtering synthesized hexagonally structured ZnO-ZnS composite nanorods[J]. *Materials*, 2018, 11(1): 87.
- [88] CHEN W, RUAN H, HU Y, *et al.* One-step preparation of hollow ZnO core/ZnS shell structures with enhanced photocatalytic properties[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(19): 6295-6305.
- [89] WU B, WANG Y, ZENG W, *et al.* Modulation of surface oxygen defects on ZnO/ZnS catalysts to promote photocatalytic H₂ production[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(8): 202103869.
- [90] KUMBHAKAR P, BISWAS S, TIWARY C S, *et al.* Near white light emission and enhanced photocatalytic activity by tweaking surface defects of coaxial ZnO@ZnS core-shell nanorods[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121: 144301.
- [91] ZHI Y Q, YI Y, DENG C X, *et al.* Defect-enriched ZnO/ZnS heterostructures derived from hydrozincite intermediates for hydrogen evolution under visible light[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(18): 202200860.
- [92] TANG Y Y, LI L B, WANG C, *et al.* Application and research progress of rare earth modified ZnO[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2021, 39(5): 698-710.
- [93] WANG W M, LEE G J, WANG P, *et al.* Microwave synthesis of metal-doped ZnS photocatalysts and applications on degrading 4-chlorophenol using heterogeneous photocatalytic ozonation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116469.
- [94] SANAKOUSAR F M, VIDYASAGAR C C, JIMENEZ-PEREZ V M, *et al.* Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 140: 106390.
- [95] CHANG C J, HUANG K L, CHEN J K, *et al.* Improved photocatalytic hydrogen production of ZnO/ZnS based photocatalysts by Ce doping[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 55: 82-89.
- [96] CHEN Z Y (陈震宇), GUO L J (郭烈锦). Study on the performance of photocatalytic hydrogen production by splitting water over Ni loaded ZnS-ZnO catalysts[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica (太阳能学报)*, 2007, 28(3): 314-319.
- [97] JING D W, LI R, LIU M C, *et al.* Copper-doped ZnO/ZnS core/shell nanotube as a novel photocatalyst system for photocatalytic hydrogen production under visible light[J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2011, 8(6/7): 446-457.
- [98] ZENG W, REN Y F, ZHENG Y Y, *et al.* In-situ copper doping with ZnO/ZnS heterostructures to promote interfacial photocatalysis of micro-sized particles[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(2): 564-573.
- [99] GAHLAUT U P S, KUMAR V, GOSWAMI Y C. Enhanced photocatalytic activity of low cost synthesized Al doped amorphous ZnO/ZnS heterostructures[J]. *Physica E*, 2020, 117: 113792.
- [100] MA H C, CHENG X H, MA C, *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of N-doped ZnO/ZnS composites[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 2013: 625024.
- [101] KHAN S, MINYEONG J, TON N N T, *et al.* C-doped ZnS-ZnO/Rh nanosheets as multijunctioned photocatalysts for effective H₂ generation from pure water under solar simulating light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120473.
- [102] YU F C, ZHOU Y D, CUI J P, *et al.* Switching between Z-scheme and type-II charge separation mechanisms in ZnO/ZnS composite photocatalyst by La doping[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(2): 983-1005.
- [103] GAO X C (高鑫椿), LI J X (李佳昕), SONG M Y (宋沐遥), *et al.* New progress on modification of ZnO and its application in energy catalysis[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2022, 50(9): 65-69.
- [104] NGUYEN T H, THU-DO T O, GIANG H T, *et al.* Effect of metal-support couplings on the photocatalytic performance of Au-decorated ZnO nanorods[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(17): 14946-14952.
- [105] WANG X W, CAO Z Q, ZHANG Y, *et al.* All-solid-state Z-scheme Pt/ZnS-ZnO heterostructure sheets for photocatalytic simultaneous evolution of H₂ and O₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123782.
- [106] MA D D, SHI J W, SUN D K, *et al.* Au decorated hollow ZnO@ZnS heterostructure for enhanced photocatalytic hydrogen evolution: The insight into the roles of hollow channel and Au nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 748-757.
- [107] YAO Y F, ZHANG Y C, SHEN M, *et al.* The facile synthesis and enhanced photocatalytic properties of ZnO@ZnS modified with Ag⁰ via in-situ ion exchange[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2020, 591: 124556.