

CdS 形貌工程在光催化制氢中的研究进展

洪雨杰 张凤英

西南石油大学新能源与材料学院 成都 610500

摘要: 为应对能源危机与环境问题,光催化制氢技术因其零碳排放特性备受关注。硫化镉(CdS)凭借窄带隙(~2.4 eV)和强可见光吸收能力成为理想催化剂,但其光生载流子复合率高和光腐蚀问题限制了应用。形貌工程通过设计不同维度结构(零维量子点、一维纳米棒、二维纳米片及三维分级体系)优化CdS的光吸收、电荷分离与表面反应活性。本文总结了不同维度CdS材料的结构特性及其在光催化制氢中的性能表现,重点探讨了形貌调控对光催化机制的影响,并展望了未来通过多维度复合与界面设计进一步提升CdS光催化效率的潜力。

关键词: CdS; 光催化制氢; 形貌工程

1. 引言

全球工业化进程加速了能源短缺和环境污染问题,开发清洁、可再生的能源替代品迫在眉睫。氢能因其高效、清洁且可再生的特性脱颖而出,被视为未来能源体系的核心组成部分。但目前氢气的生产主要依赖于化石燃料,这些方法不仅能耗高,还会产生大量二氧化碳。因此,开发绿色、高效的制氢技术成为当务之急。半导体光催化制氢技术因其利用太阳能直接分解水产生氢气而备受关注。这种技术不仅能够将太阳能转化为化学能,还能实现零碳排放,具有显著的环境和经济效益^[1,2]。

在众多半导体光催化剂中,CdS光催化剂凭借其独特的光学和电学特性,在光催化制氢领域展现出巨大潜力,但其性能提升仍面临诸多挑战。鉴于CdS的晶体结构和光催化机理对其性能的直接影响,形貌工程通过调控材料的维度与微观结构,能够有效优化光吸收、电荷分离及表面反应活性。本文将从不同维度的CdS材料出发,系统探讨形貌设计对光催化制氢性能的影响机制。

2. CdS 的基本性质及光催化机理

CdS主要有立方闪锌矿型和六方纤锌矿型两种晶体结构,二者的差异主要体现在CdS₄四面体的排列方式上。通常情况下,六方纤锌矿型CdS的催化活性要优于立方闪锌矿型。这是因为六方纤锌矿型中CdS₄四面体发生畸变,能够诱导产生内建电场,而且其光生载流子的有效质量更小,有助于光生载流子的分离、迁移和扩散。另外,研究发现六方纤锌矿型CdS的结晶度比立方型更高,因此它成为研究

人员合成CdS时的优先选择。六方纤锌矿型CdS的制备方法多样,既可以通过高温(>300℃)合成,也能采用低温(<200℃)水热/溶剂热法来获得。此外,还能将立方型CdS进行高温煅烧转化为六方纤锌矿型。值得注意的是,CdS的晶体结构与形貌(如纳米片或空心球)密切相关。半导体光催化制氢包含光激发、载流子迁移和表面反应三个阶段。光激发时半导体吸收光子,电子跃迁至导带形成电子-空穴对;迁移过程中载流子易复合形成效率瓶颈;表面反应阶段,光生电子将水还原产氢,空穴参与氧化反应。该过程通过分离电荷驱动氧化还原反应,实现太阳能向氢能的转化^[3]。

3. 不同形貌 CdS 在光催化制氢中的应用

3.1 零维结构

零维CdS纳米材料(如量子点、纳米颗粒)因其量子限域效应和高比表面积,在光催化制氢中展现出独特优势。量子点(QDs)的尺寸通常小于10 nm,其带隙可通过尺寸调控实现精准优化。例如,Xiang等^[4]制备3.5 nm CdS量子点,其零维特性(高比表/小尺寸)强化载流子分离。原位负载原子级Pt后,光生电子转移至Pt仅需1.7 ps,使Pt-CdS QDs产氢速率达2.12 mmol h⁻¹g⁻¹(纯CdS的70倍)。量子点表面能高虽引发团聚与光腐蚀,但其尺寸效应与界面优化仍凸显对电荷分离及助催化剂锚定的关键提升作用。Kaur等^[5]构筑0D/1D SnS@CdS异质结,4 nm CdS量子点凭借量子限域效应(带隙2.75 eV)显著拓宽光吸收(450 nm峰),其高比表面促进SnS纳米棒界面锚定。PL显示异质

结中 CdS 发光强度骤降且寿命缩短至 1.5 ns, 证实空穴以 0.15 ps 超快转移至 SnS, 同时电子离域抑制复合。TA 光谱揭示量子点通过尺寸效应精准调控能带匹配与界面动力学, 使电荷分离效率提升 4 倍, 凸显量子点对光生载流子分离的决定性作用。

3.2 一维结构

一维 CdS 纳米棒通过轴向量子限域效应和径向体相传输特性, 为载流子提供了定向迁移路径。像 Guo 等^[6]通过一步溶剂热法成功制备了钼掺杂硫化镉纳米棒 (Mo-CdS NRs), 利用四硫代钼酸铵同时作为硫和钼源, 实现了 Mo⁴⁺ 对 Cd²⁺ 的晶格替代。结构表征显示, 掺杂后纳米棒尺寸显著减小至 0.2–0.5 μm (长度) 和 20 nm (直径), 且晶格参数收缩 (如 (002) 晶面间距 0.340 nm), 表明 Mo 的引入引起晶格压缩。Han 等^[7]通过水热和离子交换法合成一维硒掺杂 CdS 纳米线 (CSS NWs), 其轴向结构加速载流子迁移并抑制复合。以纳米线为基底垂直生长 MoSe₂ 纳米片构建异质结, 优化后的 20–M2S/CSS 复合材料在可见光下产氢速率达 47.3 mmol h⁻¹g⁻¹ (纯 CdS 的 12.9 倍), AQE 达 46%。一维纳米线通过定向电荷传输显著提升载流子分离效率, 凸显其在光催化体系中的结构优势。

3.3 二维结构

二维 CdS 纳米片 (厚度 <5 nm) 凭借超短载流子迁移路径和丰富的表面活性位点, 成为高效光催化剂的理想候选。Cheng 等^[8]开发了一种一步固相合成方法, 成功制备了二维超薄 CdS 纳米片, 并将其应用于可见光驱动的光催化制氢。实验数据显示, 这种二维超薄 CdS 纳米片在光催化制氢中表现出优异的性能: 产氢速率达到了 149.67 μmol h⁻¹, 450 nm 处的表观量子效率高达 36.7%。这种高性能主要归因于二维纳米片的结构优势, 如高比表面积、丰富的活性吸附位点以及超薄厚度带来的短界面传输距离, 这些特性显著促进了光生载流子的分离与传输, 同时有效抑制了光腐蚀现象。Zou 等^[9]利用超薄 CdS 纳米片 (厚度 2.5 nm) 的二维结构优势, 其平面特性显著加速载流子迁移并抑制复合, 同时暴露丰富活性位点提升光吸收。通过负载 NiS₂ 助催化剂, 实现光催化制氢与胺类氧化协同反应, 产氢表观量子效率 (AQE) 达 54.7% (420 nm), 较纯 CdS 提升显著。二维结构不仅增强电荷分离效率, 还为助催化剂均匀负载提供理想基底, 在循环测试中保持高稳定性, 突显其在多功能光催化中的结构

优势。

3.4 三维结构

三维 CdS 分级结构通过多重光散射效应和层级孔隙设计, 显著增强了光吸收与传质效率。Tang 等^[10]利用多孔碳空心球 (C-HS) 作为模板, 通过水热法制备了碳 @ 硫化镉复合空心球 (C@CdS-HS), 显著提升了光催化产氢性能。C-HS 的多孔结构增加了比表面积和活性位点, 其良好的导电性和光热效应进一步促进了光生载流子的分离和传输, 加速了产氢反应。C-HS 与 Pt 的协同作用使 C@CdS-HS 在模拟太阳光下的产氢速率高达 20.9 mmol · g⁻¹ · h⁻¹, 420 nm 处的表观量子效率为 15.3%。该研究为开发高性能光催化材料提供了新思路。Tao 等^[11]通过一步法合成了少层 MoOS_x 纳米片修饰的 CdS 空心球光催化剂。MoOS_x 纳米片均匀附着在 CdS 空心球表面, 显著提升了光催化产氢性能, 产氢速率高达 929.40 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, 是纯 CdS 的 3.7 倍。MoOS_x 纳米片不仅抑制了光生载流子的复合, 还提供了丰富的活性位点, 加速了界面 H₂ 生成反应。此外, CdS 空心球结构本身具有比表面积大、光利用率高和电荷传输路径短的优势, 进一步提升了光催化效率。该研究为开发高性能光催化剂提供了新思路。

4. 结论

CdS 形貌工程通过结构设计有效解决了传统体相材料的光生载流子复合率高和光腐蚀缺陷, 显著提升了光催化制氢性能。零维量子点、一维纳米棒/线、二维超薄纳米片及三维分级结构均展现出独特优势, 分别通过量子限域效应、定向载流子传输、短界面传输距离和多重光散射效应等机制, 优化了光吸收、电荷分离与迁移效率。然而, CdS 的光腐蚀问题、长期循环稳定性和大规模制备成本仍是瓶颈。未来研究可聚焦以下方向: (1) 开发 0D/2D 异质结 (如量子点-纳米片复合体系), 利用维度耦合效应协同提升光吸收与电荷分离; (2) 结合原位 X 射线吸收光谱 (XAS) 和瞬态表面光电压 (TSPV) 技术, 动态解析形貌-性能关系。

参考文献:

- [1] 潘金波, 周威, 唐杰, 等. 物理化学学报 36 (2020) 1905068.
- [2] 李钦, 张慧慧, 顾华军, 等. 物理化学学报 41 (2025) 100031.
- [3] 郭鹏宇, 张栢宁, 游传绪, 等. 吉林大学学报 (理学版)

63 (2025) 160–172.

[4]X. Xiang, L. Zhang, C. Luo, J. Zhang, B. Cheng, G. Liang, Z. Zhang, J. Yu. *Appl. Catal. B* 340 (2024) 123196.

[5]A. Kaur, T. Goswami, K. J. Babu, H. N. Ghosh. *J. Phys. Chem. Lett.* 14 (2023) 7483–7489.

[6]C. Guo, K. Tian, L. Wang, F. Liang, F. Wang, D. Chen, J. Ning, Y. Zhong, Y. Hu. *J. Colloid Interface Sci.* 583 (2021) 661–671.

[7]Q. Han, Z. Han, Y. Wang, S. Zhang, J. Fang, H. Li, P.

Fang. *J. Colloid Interface Sci.* 630 (2023) 460–472.

[8]L. Cheng, D. Zhang, Y. Liao, H. Zhang, Q. Xiang. *Sol. RRL* 3 (2019) 1900062.

[9]J. Zou, W. Zhou, L. Huang, B. Guo, C. Yang, Y. Hou, J. Zhang, L. Wu. *J. Catal.* 400 (2021) 347–354.

[10]S. Tang, Y. Xia, J. Fan, B. Cheng, J. Yu, W. Ho. *Chin. J. Catal.* 42 (2021) 743–752.

[11]S. Tao, W. Zhong, Y. Chen, F. Chen, P. Wang, H. Yu. *Catal. Sci. Technol.* 12 (2022) 6006–6015.