

# 光催化剂分解水制取氢气的研究进展

郭鹏宇, 张栢宁, 游传绪, 张宗毅

(吉林大学 化学学院, 长春 130012)

**摘要:** 随着化石燃料的迅速消耗和污染的日益严重, 开发和利用清洁能源越来越重要. 将太阳能转化为清洁氢能的光催化技术是一种有效的解决方案. 由于受水分解电极电位的限制, 需解决光催化剂带隙与太阳光强度之间的矛盾, 因此, 开发和利用具有可见光响应能力的光催化剂具有重要意义. 综述光催化剂的发展和光催化原理, 讨论其巨大的发展潜力, 并介绍最常见的几种光催化剂和现阶段的研究进展.

**关键词:** 光催化; 氢气; 水分解

**中图分类号:** O643.36 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)01-0160-13

## Research Advance of Photocatalysts for Water Splitting to Generate Hydrogen

GUO Pengyu, ZHANG Baining, YOU Chuanxu, ZHANG Zongtao

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** With the rapid depletion of fossil fuels and increasing pollution, the development and utilization of clean energy are becoming increasingly important. Photocatalytic technology that converts solar energy into clean hydrogen energy is an effective solution. It is necessary to solve the contradiction between the bandgap of photocatalysts and the intensity of sunlight due to limitations in water splitting electrode potential. Therefore, it is highly significant to develop and utilize photocatalysts with visible light response capability. We review the development and principles of photocatalysts, discuss their immense potential for advancement, and introduce the most common photocatalysts and current research progress.

**Keywords:** photocatalysis; hydrogen; water splitting

目前, 人们对能源的需求不断增长, 对环境保护意识日益增强, 因此开发利用清洁和可再生能源已引起人们广泛关注. 光催化分解水制取氢气作为一种环境友好的可再生能源制备技术是解决能源和环境问题的最佳途径之一. 基于此, 本文对异质结光催化剂分解水制取氢气的研究进展进行综述.

### 1 光催化的起源和发展

光催化技术作为一种将太阳能转化为化学能的技术方法, 可追溯至 1967 年, 藤岛昭通过实验发

收稿日期: 2024-12-10.

**第一作者简介:** 郭鹏宇(1994—), 男, 汉族, 博士研究生, 从事纳米光催化剂的研究, E-mail: pyguo23@mails.jlu.edu.cn. **通信作者简介:** 张宗毅(1969—), 男, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 从事纳米孔材料制备和清洁能源应用的研究, E-mail: zzhang@jlu.edu.cn.

**基金项目:** 国家自然科学基金(批准号: 21771081; 21390394)、长白山学者计划项目(批准号: 2014004)、吉林省发展和改革委员会项目(批准号: 2020C051)和吉林省科技发展计划项目(批准号: 20180101001JC).

现, 在紫外灯照射下, 置于水中的  $\text{TiO}_2$  光电极会使水分解为氧和氢两种元素, 并揭示了  $\text{TiO}_2$  具有较强的抗菌、空气净化、水净化和防污能力, 在受光照射后具有较高活性和亲水性质, 该成果被称为“本多藤岛效应”<sup>[1]</sup>。

光催化技术的核心是光催化材料, 其中  $\text{TiO}_2$  是最早被发现并广泛应用的一种具有优异光催化活性和稳定性的材料. 在引入新型材料如石墨烯和金属有机框架后进一步提高了光催化效率<sup>[2]</sup>. 此外, 为深入研究和应用光催化技术, 研究人员设计了一种光化学反应装置(光催化反应仪, 图 1). 该设备可模拟不同类型光源(如紫外线、可见光等)对气相和液相介质中光化学反应产生的影响, 并为相关过程提供有力工具.

光催化技术在环境保护、能源转换以及有机合成等领域应用广泛<sup>[3-4]</sup>. 在环境保护方面, 可利用光催化技术降解有机污染物、净化水体和空气<sup>[5-8]</sup>. 在水污染治理方面, 采用光催化降解技术可有效去除水中存在的农药、染料和抗生素等有害有机物以及重金属离子, 并显著改善水质<sup>[9-11]</sup>. 通过优化光催化剂的性能和结构, 研究人员不断提高降解效率和稳定性, 为水资源的可持续利用提供了有力支持<sup>[12-15]</sup>. 光催化技术在有机废物处理领域应用广泛, 该技术能加速有机废物的分解和矿化过程, 减少废物体积并降低环境负荷<sup>[16-18]</sup>, 如可应用在厨余垃圾和污水处理厂污泥的处理中. 空气中存在的挥发性有机物(VOCs)、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和二氧化硫( $\text{SO}_2$ )等污染物对人体健康构成严重威胁, 当受到光照刺激时, 光催化技术利用涂覆在建筑表面或空气净化器中的光催化剂可将空气中污染物分解为无害物质, 从而改善空气质量. 此外, 光催化技术还可应用于能源转换领域, 实现光电转换和水光解制取氢等过程, 为应对能源危机提供了新思路. 在有机合成方面, 该技术具有高效和选择性的特点, 为化学工业发展注入了新活力<sup>[19]</sup>.

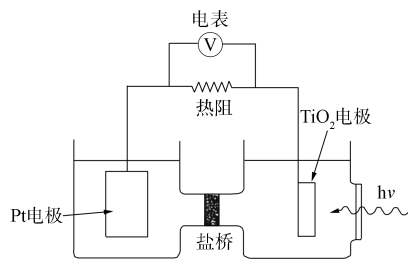


图 1  $\text{TiO}_2$  电极和铂电极相连的电化学电池  
Fig. 1 Electrochemical cell featuring  $\text{TiO}_2$  electrode connected to Pt electrode

## 2 光催化分解水制氢的基本原理

利用太阳能将  $\text{H}_2\text{O}$  分解为  $\text{H}_2$  是实现清洁和可再生能源的有效方法之一. 光催化分解水制氢是利用光催化剂在光照条件下吸收光子能量, 激发电子从价带跃迁至导带, 形成光生电子-空穴对. 光生电子和光生空穴分别迁移至光催化剂表面, 与水分子发生还原反应生成氢气, 同时还发生氧化反应生成氧气.

从半导体光化学的角度来看, 光催化作用是在辐照半导体的情况下开启或提高特定的还原和氧化(氧化还原)反应效率. 当入射光子的能量等于或高于带隙时, 即可发生光吸收现象, 以及电子-空穴对的光激发<sup>[20-21]</sup>. 在半导体催化剂中, 导带(CB)电子相对于一般氢电极(NHE)具有  $+0.5 \sim -1.5 \text{ V}$  的化学势, 因此它们可以作为还原剂. 价带(VB)空穴相对于 NHE 表现出  $+1.0 \sim +3.5 \text{ V}$  的强氧化势<sup>[22]</sup>. 反应开始时, 半导体中储存了光激发产生的入射光子能量, 经过一系列电子转移过程和表面/界面反应, 将其转化为化学形式的能量. 与传统的催化反应相比, 光催化不仅推进可自发的反应进程( $\Delta G < 0$ ), 而且可推动非自发反应( $\Delta G \geq 0$ ). 在前一种情况下, 输入能量用于降低化学反应所需的活化能, 从而以更高速率推动光催化; 在后一种情况下, 部分输入能量直接转换为化学能, 并积累在反应的产物中.

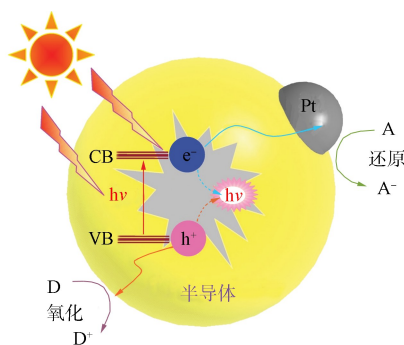


图 2 半导体光催化过程机制示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of semiconductor photocatalytic process mechanism

通常, 半导体光催化循环包括 3 个步骤(图 2)<sup>[23]</sup>: 首先, 通过光照使价带中的光生电子发生跃迁移动到导带中, 并留下相同数量的光生空

穴;其次,激发的电子和空穴移动到光催化剂表面;最后,在第二步中吸收的电子给体(D)和电子受体(A)分别与存在于半导体表面负载助催化剂如 Pt, Pd, NiO 和  $\text{RuO}_2$  等物质形成异质结构进行反应. 为避免发生复合现象并加速载流子迁移过程,通常加入上述助催化剂. 此外,这些助催化剂具有更好的导电性能、较低过渡态活化能以及更高的催化活性,是光催化反应中理想的活性位点.

### 3 光催化分解水制氢材料的研究进展

#### 3.1 二氧化钛

目前,  $\text{TiO}_2$  是广泛应用于光催化产氢的一种催化剂. 它具有优异的光催化活性、稳定性和可再生性,但仅能在紫外光区域进行光解反应,光利用率较低. 为提高  $\text{TiO}_2$  的光催化效率,研究人员通过掺杂金属/非金属元素或制备半导体复合材料等方法对其进行改良,以扩大其吸收范围.

Yue 等<sup>[24]</sup>用磷化钴作为助催化剂,与  $\text{TiO}_2$  形成新型混合结构,以提高电子在氧化还原反应中的利用率,从而增强光催化产氢活性. 经过优化后,  $\text{CoP}/\text{TiO}_2$  显著提高了光催化产氢速率( $8\ 350\ \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ),是原始  $\text{TiO}_2$  产氢速率的 11 倍. 该工作推动了合成类似新型功能系统的研究,为实现更高效且稳定地将太阳能转换为可供于化学领域使用的能源提供了新思路(图 3).

Yue 等<sup>[25]</sup>开发出一种良好控制的合成策略制备  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$  异质纳米结构,其中  $\text{TiO}_2$  的 3D 分级结构负载高度分散的  $\text{Mo}_2\text{C}$  纳米粒子. 这种异质结构的催化活性为  $39.4\ \text{mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ,比原始  $\text{TiO}_2$  的催化速率高 25 倍. 此外,该光催化剂具有长期耐久性( $>20\ \text{h}$ ).  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$  优异的光催化  $\text{H}_2$  活性表明其具有良好的电荷载流子动力学,这由光致发光、时间分辨光致发光、表面光电压和开路电位衰减曲线的结果决定,为设计具有优异产氢活性的新型功能材料提供了依据(图 4)<sup>[25]</sup>.

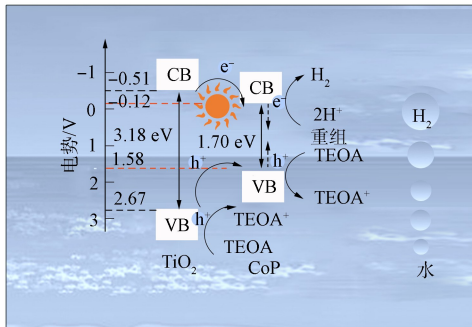


图 3 模拟太阳光照射下  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CoP}$  界面处的能带结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of band structure at interface between  $\text{TiO}_2$  and  $\text{CoP}$  under simulated sunlight irradiation

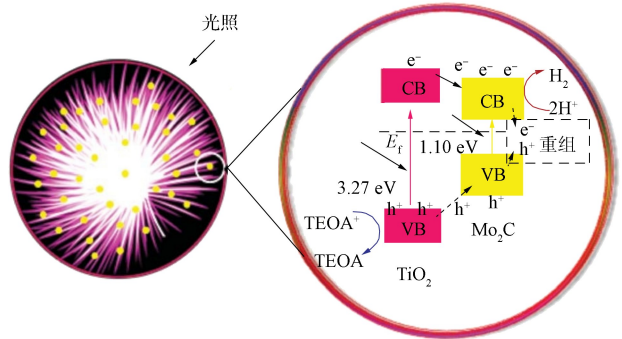


图 4  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$  异质纳米结构光催化活性机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of photocatalytic activity mechanism of  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$  heterogeneous nanostructure

目前,研究人员已研究了具有纳米结构的功能材料的构造,这些材料具有高效的电荷分离和传输特性,可用于制造太阳能驱动的水还原制氢催化剂. Yue 等<sup>[26]</sup>在空心  $\text{TiO}_2$  微球 (HTM) 表面加载  $\text{W}_2\text{C}@\text{C}$  结构(其中每个  $\text{W}_2\text{C}$  纳米粒子 (NP) 均被碳壳包裹),通过在  $\text{W}_2\text{C}@\text{C}/\text{HTMs}$  复合结构中建立内部电场增强光生电子-空穴对的分离,并充当水还原的反应活性位点. 优化的  $\text{W}_2\text{C}@\text{C}/\text{HTMs}$  结构在模拟太阳光照射下具有较高的光催化  $\text{H}_2$  生成速率,为  $6.91\ \text{mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ,比 HTMs 的产  $\text{H}_2$  速率高 20 多倍. Yue 等<sup>[26]</sup>基于一系列表征技术,从光化学和光物理的角度研究其潜在机制,结果表明,  $\text{W}_2\text{C}@\text{C}$  可有效控制电荷动力学,最大限度实现电荷载体的分离(图 5).

Zhang 等<sup>[27]</sup>研究表明,构建有利的纳米结构可充分利用激发电荷,这是提高半导体催化剂光催化性能的一种可行方法. 高度分散的铂类助催化剂可提供足够多的反应位点,并加速电荷转移. Zhang 等<sup>[27]</sup>开发出一种原位方法,在花状  $\text{TiO}_2$  表面覆盖碳化钼/碳层,最终形成分级  $\text{TiO}_2@\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  光催化剂,所得异质结构的光催化活性为  $10.21\ \text{mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ,比普通  $\text{TiO}_2$  增强了 21 倍,并保持超过 16 h 的高稳定性. 通过对光致发光和表面光电压等进一步分析表明,这种增强活性是由于快速电荷分

离和利用效果更好所致。理论计算结果表明, 花状  $\text{TiO}_2$  在共暴露活性面方面具有优势, 这种独特的原位构建方法有助于获得功能集成催化剂, 用于质子耦合电子转移型光催化反应(图 6)<sup>[27]</sup>。

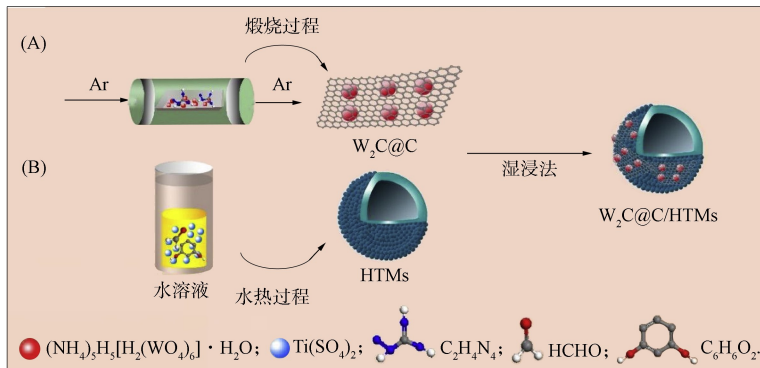


图 5  $\text{W}_2\text{C}@\text{C}/\text{HTMs}$  异质结合成示意图

Fig. 5 Schematic diagram of heterojunction formed by  $\text{W}_2\text{C}@\text{C}/\text{HTMs}$

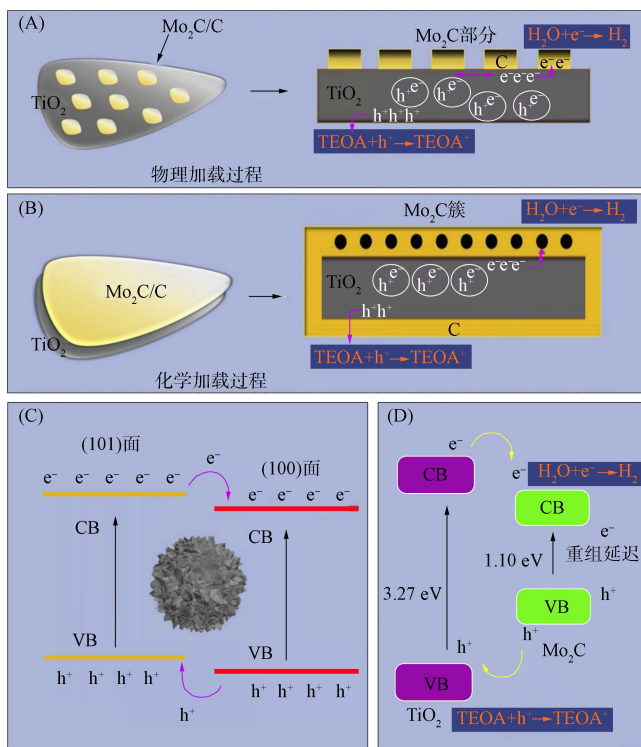


图 6  $\text{TiO}_2@\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  反应过程中电荷转移和分离示意图

Fig. 6 Schematic diagram of charge transfer and separation during reaction process of  $\text{TiO}_2@\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$

$\text{TiO}_2$  异相光催化研究经历了各种与发展相关的能源问题和环境问题, 如  $\text{TiO}_2$  直接在太阳光下将空气中的污染物和低浓度  $\text{H}_2\text{O}$  分解<sup>[28-30]</sup>。尽管  $\text{TiO}_2$  的异相光催化已取得了较多研究成果, 但仍有许多未解之处<sup>[31-32]</sup>。通常,  $\text{TiO}_2$  光催化中的典型光催化反应过程包含许多基本反应单元, 包括载流子的产生、分离、弛豫、捕获、转移、复合和运输以及键的断裂/形成<sup>[33-35]</sup>。更好地理解  $\text{TiO}_2$  光催化需清楚辨别所有的基本反应单元, 这对新光催化剂的开发、合成和表征至关重要。

### 3.2 氮化碳材料

除经典的半导体材料外, 聚合物氮化碳( $\text{C}_3\text{N}_4$ )是一种新型的可见光催化剂,  $\text{C}_3\text{N}_4$  在水中利用可见光可产生氢气。石墨碳氮化物( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )是一种具有聚合特性的半导体材料, 可作为优质基底支撑单个金属原子。由于存在富含孤对电子的 N 原子, 因此  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  成为出色的“配位基团”, 从而促进其与具有空轨道或部分空轨道的奇异原子结合。

Li 等<sup>[36]</sup>证明金属-配体电荷转移(MLCT)过程可发生在  $M^{n+}$  ( $M = Pt, Cu$ )和  $g-C_3N_4$ 之间的配位结构中(图 7),这在宽光吸收范围内的 Raman 光谱中发挥了重要作用.  $g-C_3N_4$ 的光吸收被拓宽,可覆盖 460~900 nm 的额外光谱范围,并具有由  $g-C_3N_4-Pt^{2+}$ 配位导致的足够大横截面积.由于  $Pt^{2+}$ 与  $C_3N_4$ 芳环的最高占据分子轨道(HOMO)杂交形成了一个新状态,该状态位于纯  $g-C_3N_4$ 的原始 HOMO 状态上方 1.2 eV 处.与原始纯  $g-C_3N_4$ 相比, $g-C_3N_4-Pt^{2+}$ 配合物的最低未占分子轨道(LUMO)水平上移了 0.3 eV,因此 MLCT 转变将吸收能量高于 1.8 eV 的量子,对应于混合状态和增加 LUMO 间的能差.由于 MLCT 诱导的光激发本质上是由 Fermi 水平以下的  $Pt^{2+}$ 中受激电子转移到 Fermi 水平以上的  $C_3N_4$ 轨道所致,因此  $g-C_3N_4-Pt^{2+}$ 配合物在太阳能宽光谱照射下的光催化效率大幅度增强.该反应机制也适用于  $g-C_3N_4$ 与非贵金属  $Cu^+$ 的配位,可进一步降低材料成本<sup>[37]</sup>.

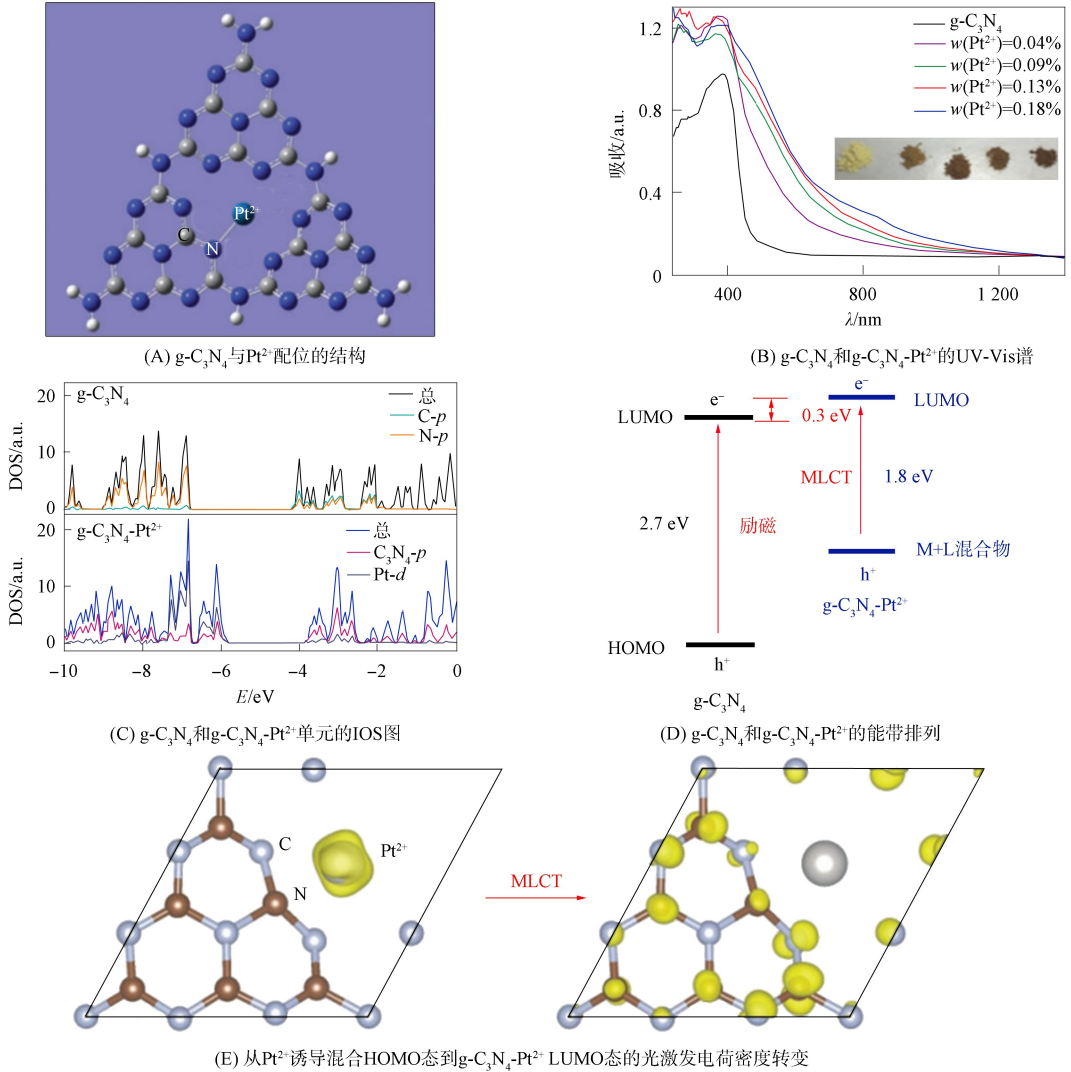


图 7 金属-配体电荷转移过程

Fig. 7 Charge transfer process of metal and ligand

对于太阳能驱动的光催化水分解,设计和制备不含贵金属的光催化剂具有重要意义. Yue 等<sup>[38]</sup>研究了一种混合光催化剂体系,该体系由生长在  $g-C_3N_4$  表面的 CdS 纳米晶体和  $Ni@NiO$  纳米粒子组成,在可见光下能高效产生氢气.当用三乙醇胺作为牺牲电子给体时,该混合体系在可见光照射下的产氢率可达  $1\ 258.7\ \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ .通过研究协同催化机理、光伏特性和光致发光性质等结果可知,从  $g-C_3N_4$  到 CdS 纳米晶体再到  $Ni@NiO$  混合材料实现了有效的电子转移(图 8)<sup>[38]</sup>.

制备氮化碳纳米片是提高氮化碳光催化效率的一种有效方法,而传统自上而下的剥离工艺费时、复杂且成本高.因此, Liu 等<sup>[39]</sup>研究了一种简单、廉价、无毒、环境友好的自下而上制备卷曲  $g-C_3N_4$

纳米片( $\text{NS-C}_3\text{N}_4$ )的方法,并在低温常压条件下进行实验.在水溶液中,三聚氰胺和氰尿酸先通过共聚形成共聚物,再通过热扩散将甘油插入到预聚物分子层之间,最后经热剥离和缩聚得到高质量和高产率的卷曲 $\text{NS-C}_3\text{N}_4$ . $\text{NS-C}_3\text{N}_4$ 的光催化产氢速率为 $4\,061.8\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ,比体相 $\text{C}_3\text{N}_4$ ( $\text{B-C}_3\text{N}_4$ )的产氢速率提高了37.5倍.此外, $\text{NS-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积达 $60.962\text{ m}^2/\text{g}$ .为深入研究其光催化机理,研究人员对其紫外可见吸收光谱、稳态和时间分辨光致发光以及光电化学测试进行了研究(图9)<sup>[39]</sup>.

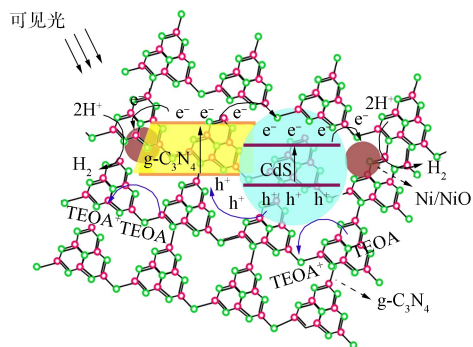


图 8 Ni/CdS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of photocatalytic activity mechanism of Ni/CdS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$

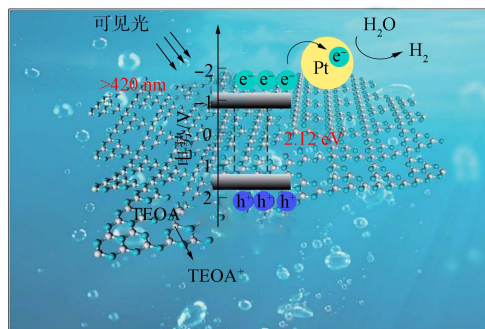


图 9 可见光照射下 $\text{NS-C}_3\text{N}_4$ 样品的光催化机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of photocatalytic mechanism of  $\text{NS-C}_3\text{N}_4$  sample under visible light irradiation

设计高效催化剂的关键是调控纳米结构和优化异质界面.增加催化剂间的接触面积可获得额外反应位点,促进电荷载体更快地转移和反应.Liu等<sup>[40]</sup>在低沸点溶剂插层后碳化前驱体,成功制备了二维 $\text{Mo}_2\text{C}$ ,并利用自组装技术将其与二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 合成了优化结构的复合催化剂 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .在最佳配比下,该光催化剂产氢速率为 $675.27\text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ,比单纯使用二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的性能好.实验结果表明,在含质量分数为79%的B/2D $\text{Mo}_2\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂中,产氢速率是含0.5%质量分数Pt/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂性能的5.1倍.这种提升主要归因于助催化剂 $\text{Mo}_2\text{C}$ 可迅速将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 生成的光生电子转移到其表面,并且由于二维到二维结构增加了较多的反应位点,因此有效防止了光生电子和空穴发生复合.该研究为开发类铂数量级助催化剂以及优化纳米结构提供了新思路和技术(图10)<sup>[40]</sup>.

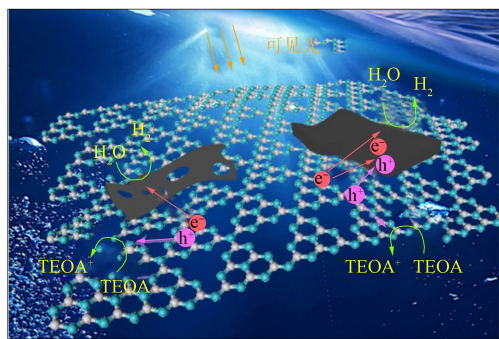
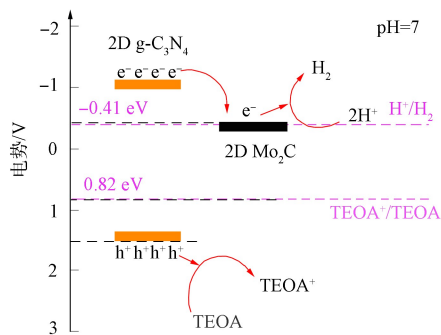


图 10 2D/2D  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米结构光催化剂中电子转移示意图

Fig. 10 Schematic diagram of electron transfer in 2D/2D  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanostructured photocatalysts

由于太阳能转化反应的集成光催化剂有重要作用,因此需获得高度连贯的混合催化剂.在光催化反应中,异质界面状态非常重要,可用于探索不同组分间发生的光生电荷传输.Zhang等<sup>[41]</sup>用Mo-多巴胺制备出集成型 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{MoS}_2/\text{C}$ 纳米片.该纳米片光催化产氢性能优异,可达 $712.90\text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ,并在20h内几乎未降解.主要原因是由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有较大表面积、高分散 $\text{MoS}_2$ 助催化剂作用、碳结构导电途径以及整个电荷转移过程中协同作用所致.该研究表明了配位系统在设计催化剂界面时的优势,并提供了一种普适策略构建多功能光催化剂(图11)<sup>[41]</sup>.

具有二维结构和原子厚度的无金属石墨相氮化碳因其比表面积较大、能带结构易于调节且载流子迁移长度较短等优点,研究人员将其作为构建异质结的候选材料<sup>[42-43]</sup>.将CN与其他材料结合可极大



增强光吸收并改善电荷分离<sup>[44-45]</sup>. 由于构建具有大界面面积的二维异质结具有丰富的电荷转移通道, 可实现快速电荷迁移, 因此所有这些因素对提高光催化性能都至关重要<sup>[46-48]</sup>.

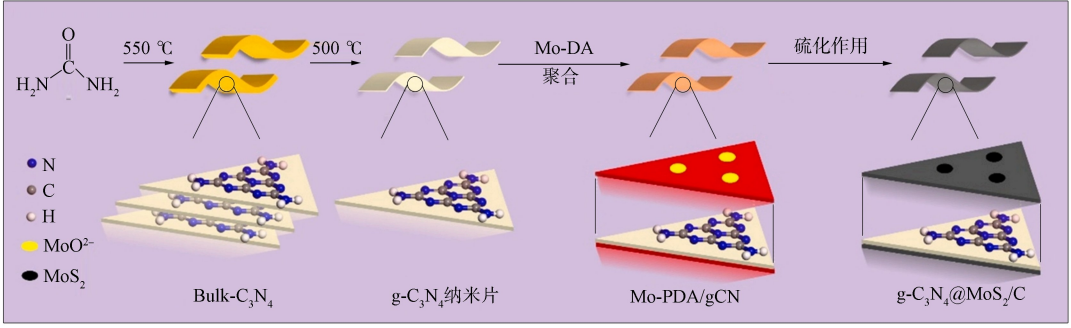


图 11  $g\text{-C}_3\text{N}_4@MoS_2/C$  合成过程示意图

Fig. 11 Schematic diagram of synthesis process of  $g\text{-C}_3\text{N}_4@MoS_2/C$

### 3.3 硫化物

金属硫化物是一种具有窄带隙和适宜带边电位的材料, 当硫化物作为光催化剂时, 光生电子和空穴之间容易发生复合反应, 从而限制了光催化性能进一步提升的可能性. 为解决该问题, 研究人员通过调控材料结构和表面特性增强载流子分离效果, 并减少复合反应发生. 如可利用纳米结构、异质结构或修饰表面等方法增加活性位点数量, 提高载流子传输速率. 此外, 还可引入共催化剂或添加助剂优化硫化物光催化系统. 共催化剂可促进水分子在阳极上的吸附和解离过程, 并提供额外的活性位点以增强产氢反应速率. 助剂可调节溶液的 pH 值、抑制复合反应或在改变界面特性等方面起辅助作用.

Yue 等<sup>[49]</sup>研发了一种简捷高效的化学还原法, 用于合成  $Ni_xCo_{1-x}/Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$  纳米杂化光催化剂. 在模拟太阳光照射下, 该材料的产氢速率达  $0.21 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ , 并且在  $365 \text{ nm}$  处的表观量子效率 (AQE) 可达 10% 以上. 与其他类似半导体光催化剂相比, 该催化剂的产氢速率显著提高. 经 20 h 以上的测试表明,  $Ni_xCo_{1-x}/Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$  光催化剂稳定性良好. 非贵金属 Ni 和 Co 存在显著的协同效应, 有效提高了光生电子空穴对的传输和分离效率, Yue 等<sup>[49]</sup>提出并探讨了这种协同催化机制(图 12).

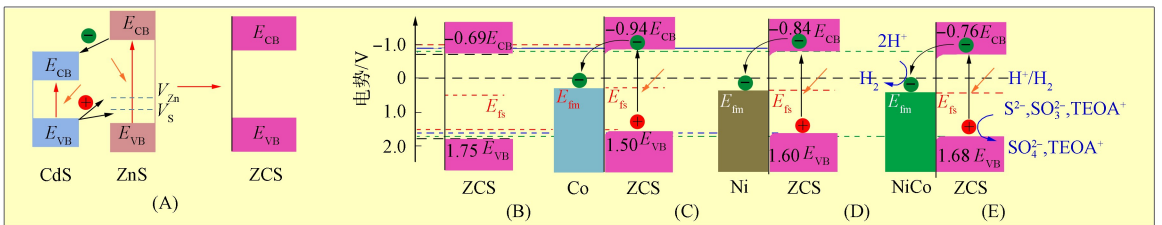


图 12  $Ni_xCo_{1-x}/Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$  的能带示意图

Fig. 12 Schematic diagram of energy band of  $Ni_xCo_{1-x}/Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$

Guo 等<sup>[50]</sup>用温和水热法成功合成了具有双异质结协同结构和较大比表面积的 Zn-Cd-Mo-S 四元金属硫化物介孔纳米球. 这些纳米球可用作光催化剂促进产氢反应. 四元催化剂  $ZCM_5S$  最大的产氢速率高达  $23.32 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ , 比二元(CdS)和三元(ZnCdS)金属硫化物的产氢速率分别提高了 53 倍和 11 倍, 在 20 h 内该催化剂仍保持较高的稳定性. 通过原位自组装方法制备介孔纳米球具有优异的光吸收能力, 其双异质结协同结构可有效促进电荷转移过程, 从而增强光催化活性. 此外, 较大比表面积也为反应物分子吸附提供了更多机会, 进一步提高了反应速率. 未来可基于该工作继续改进材料设计和合成方法, 以实现更高效、经济可行的光催化产氢系统(图 13)<sup>[50]</sup>.

异质结工程通过促进载流子高效分离和传输提升了光催化性能并抑制了光腐蚀. Guo 等<sup>[51]</sup>在体系中合成了具有较大比表面积和多级串联异质结的爆米花状  $ZnCdS-MoS_2@Co_3O_4$  纳米球. 该材料利用  $MoS_2$  作为电子收集器, 实现高度均匀分散, 并利用  $Co_3O_4$  作为由光生载流子驱动的空穴收集器, 在

空穴富集位置进行精确沉积. 这种材料在水中展现出高效的可见光催化制氢性能. 与 ZnCdS 相比, 经优化后的 ZCS-M@0.5C 可见光驱动制氢效率提高了 50 倍, 达 18.73 mmol/(h · g), 并且在 20 h 循环测试后仍保持稳定. 实验结果以及差分电荷密度分析证明类铂 MoS<sub>2</sub> 诱导电子分离和传输能力的有效性, 其中 p 型半导体 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 通过 p-n 结累积空穴. 理论模拟和实验结果均表明双内电场对双向电荷分离和快速转移非常有益. 此外, 采用多级串联异质结也显著改善了光催化性能, 这是因为不同异质界面之间存在协同效应所致. 该研究制备了具有多个异质结并呈高效催化活性的光催化剂(图 14)<sup>[51]</sup>.

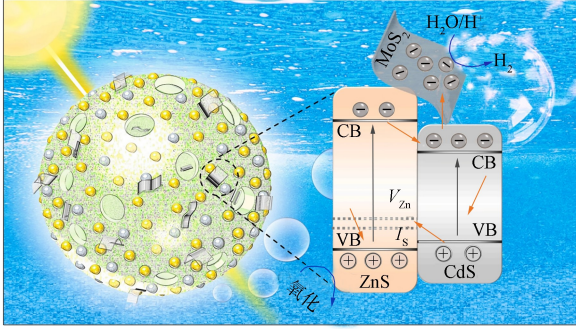


图 13 ZCM<sub>5</sub>S 样品在可见光照射下的光催化机理示意图  
Fig. 13 Schematic diagram of photocatalytic mechanism of ZCM<sub>5</sub>S sample under visible light irradiation

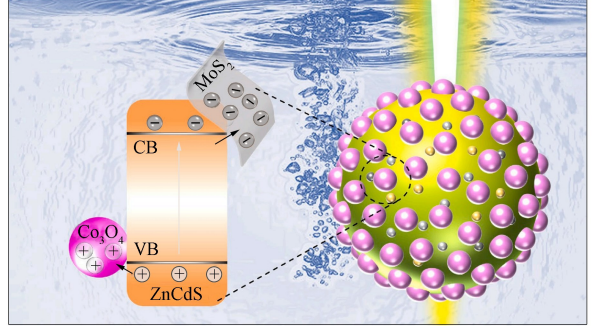


图 14 ZCS-M@0.5C 机制示意图  
Fig. 14 Schematic diagram of ZCS-M@0.5C mechanism

研究表明, 采用双体系的光催化氧化还原反应可有效促进水光催化分解产生氢气. 该方法不仅解决了水分解速度缓慢的问题, 还可与生物质转化相结合以生产高价值的化学品. Zhang 等<sup>[52]</sup> 构建了一种三维全光谱响应材料 P-M-Z-2, 并通过硫空位调控和 S 型异质结提升其光催化性能(图 15). 该材料可见光下在苯甲醛高效氧化产氢实验中 H<sub>2</sub> 产出效率为 3 763.2 μmol/(h · g), 比纯 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的产氢速率约提高 9 倍; 在模拟太阳光照射条件下, 经优化其 H<sub>2</sub> 产量为 31 423.6 μmol/(h · g), 苯甲醛生成量为 31 297.7 μmol/(h · g). 此外, 通过构建 S 型异质结使催化剂保持较高氧化还原电位并提升其氧化还原能力, 从而增强了其光催化性能; 同时异质结有利于光生载流子分离和传输. 该研究提供了

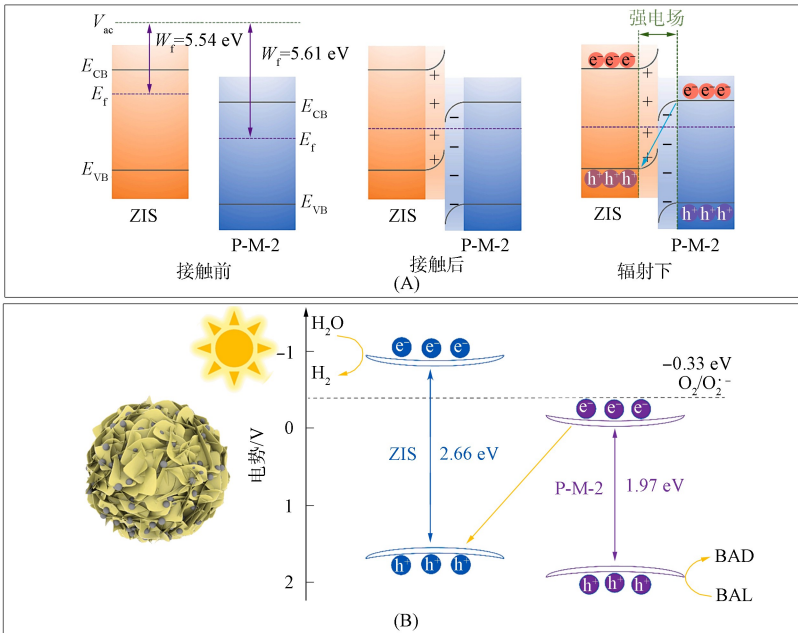


图 15 P-M-2 和 ZIS 之间的 S 型电荷转移机制示意图(A)及太阳光照射下 P-M-Z-2 协同 BAL 转化和 H<sub>2</sub> 释放示意图(B)

Fig. 15 Schematic diagram of S-type charge transfer mechanism between P-M-2 and ZIS (A) and schematic diagram of synergistic BAL conversion and H<sub>2</sub> release of P-M-Z-2 under solar irradiation (B)

一种新思路——通过调节硫空位和构建 S 型异质结提升光催化性能,并为有效利用生物质平台合成物质进行了探索<sup>[52]</sup>.

### 3.4 新型光催化剂

金属有机骨架(MOF)纳米粒子也称为多孔配位聚合物,是纳米材料科学的重要组成部分,它们在催化中的作用日益重要<sup>[53-55]</sup>. MOF 结构的异常多变性和丰富性为金属节点、功能连接体、封装基材以及纳米粒子之间的工程协同作用提供了条件,从而在这些基于 MOF 的纳米催化剂中实现了多种选择性异质相互作用和活化<sup>[56-57]</sup>. MOF 纳米粒子复合材料的热解可形成高度多孔的 N 或 P 掺杂石墨化 MOF 衍生纳米材料,这些材料越来越多地用作高效催化剂,尤其在光催化中使用 MOF 从 H<sub>2</sub>O 中释放氢气<sup>[56]</sup>,还有一些基于 MOF 的光催化剂可用于从储氢无机材料(如氨硼烷和甲酸)中释放 H<sub>2</sub>.

三维中空多孔结构材料因其在光催化反应中具有显著优势而备受关注. Zhang 等<sup>[58]</sup>通过 MOF 模板法合成了外观华丽、性能卓越的三维 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 中空分级多孔纳米管,该材料可作为高效催化剂用于水中光催化产氢. In-MIL-68 内部塌陷与附着于外缘的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 晶体生长之间的动态过程形成一种新方法,可原位制备中空 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 异质结催化剂. In-MIL-68 还引导形成了具有超薄纳米片的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 分级异质结和中空多孔纳米管. 通过调整双组分异质结相对组成,提高了最佳光催化效率,在经过优化处理后,无需辅助催化剂即可实现可见光下 5.01 mmol/(h·g) 的氢解效率,在 420 nm 处的表观量子效率为 16.23%,明显优于单组分两步合成的 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光催化效果. 理论和实验结果均证明了异质结构建和中空多孔纳米管形成可增强对可见光的吸收能力,并促进光生载流子有效分离和转移,从而提高制备材料的光活性能力. 同时,该方法制备的光催化剂在稳定性和可重复使用方面也表现良好,为开发基于 MOF 基底和具有中空分级特征的新型光催化剂提供了全新途径(图 16)<sup>[58]</sup>.

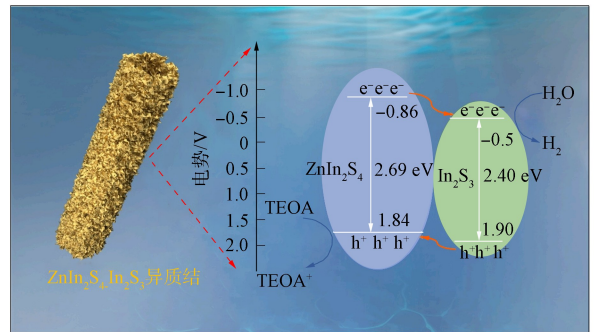


图 16 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-10 空心分级纳米管在产氢过程中增强光催化机理示意图

Fig. 16 Schematic diagram of enhanced photocatalytic mechanism during hydrogen production process by ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-10 hollow graded nanotubes

## 4 光催化分解水制氢技术的应用及面临的挑战

### 4.1 应用领域

光催化分解水制氢技术已在太阳能利用、氢能源生产以及环境保护等领域广泛应用,为实现太阳能的高效利用和清洁生产氢气提供了全新途径,为解决能源危机和环境污染问题开辟了新前景.

### 4.2 面临的挑战

尽管光催化分解水制氢技术具有广阔的应用前景,但仍面临很多问题:首先,提高光催化材料的稳定性和催化效率是亟待解决的问题;其次,光催化系统的转化效率和制氢速率仍需进一步提高;第三,光催化材料的制备成本较高,限制了其规模化应用. 以下是光催化分解水制氢面临的一些主要挑战.

1) 在材料方面,目前大部分光催化剂只能将太阳光谱中能量较高部分的光子进行有效利用,如紫外光和可见光谱的短波长部分,仅利用了到达地球大气层太阳总照射量的约 4%. 若要更充分合理地利用太阳能,则需扩宽对太阳能光谱的利用范围,即利用可见光中的能量. 由于光催化材料的反应环境是在水电解质溶液中,因此需水溶液具备一定的稳定性. 减少材料中的缺陷结构,提高材料的结晶度和导电能力,会使光催化材料的性能更好. 通过对合成方法和条件细微调整会改变整个材料的结晶度以及颗粒大小,这种变化对光催化剂的光催化产氢性能具有重要影响.

2) 在安全性和氢气回收方面,光催化分解水的产物是湿润的氢氧混合气体,安全性以及氢气回收

仍是规模化应用的巨大挑战。

3) 在进一步提升效率方面, 目前光电解水效率整体水平仍较低, 虽然太阳能制氢效率从 0.5% 提高到目前的 1.5%, 但仍有很大的提升空间, 需优化捕光、电荷分离和催化转化 3 个方面。

目前光催化分解水研究重点大多数是在光催化材料的合成和仪器设备工艺的优化上, 光生电荷动力学等研究相对薄弱, 重大科学问题尚未解决。

## 5 展 望

未来的光催化分解水制氢技术会继续发展, 将在以下几个方面取得进展。

1) 提高光催化材料的活性和稳定性。通过改进材料的结构和组成, 优化其表面特性和能带结构, 可增强光催化剂对太阳能的吸收并提高反应效率。此外, 还需寻找更耐久且可持续使用的催化剂材料。

2) 降低制备材料所需成本。由于许多先进材料制备过程复杂且昂贵, 限制了大规模应用的可能性。因此, 在未来研究中需探索新型合成方法以替代原有生产工艺以降低成本, 并推动该技术走向商业化阶段。

3) 探索新型光催化材料和反应机理。虽然已开发出一些有效的催化剂用于水分解制氢反应, 但仍有很大潜力可挖掘。研究人员将不断寻找具有更好活性、稳定性和可再生特性的新型催化剂, 并深入研究相关反应机理以指导设计更优秀的光催化系统。

综上, 在科研创新与工程实践共同推动下, 光催化分解水制氢技术将取得长足进步并为人类可持续发展做出更大贡献, 该技术具有巨大潜力, 在清洁能源领域扮演着重要角色, 为迈向低碳环保社会提供了希望与可能。

## 参 考 文 献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] BOYJOO Y, SUN H Q, LIU J, et al. A Review on Photocatalysis for Air Treatment: From Catalyst Development to Reactor Design [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 537-559.
- [3] HAN C C, GE L, CHEN C F, et al. Novel Visible Light Induced  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -g- $\text{C}_3\text{N}_4$  Heterojunction Photocatalysts for Efficient Degradation of Methyl Orange [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 546-553.
- [4] SHAO H X, ZHAO X, WANG Y B, et al. Synergetic Activation of Peroxymonosulfate by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Modified g- $\text{C}_3\text{N}_4$  for Enhanced Degradation of Diclofenac Sodium under Visible Light Irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 810-818.
- [5] HUANG D L, WEN M, ZHOU C Y, et al.  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  Based Materials for Photocatalytic Hydrogen Evolution, Pollutants Degradation and Carbon Dioxide Reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118651-1-118651-14.
- [6] TANG M L, AO Y H, WANG C, et al. Facile Synthesis of Dual Z-Scheme g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /Ag $_3$ PO $_4$ /AgI Composite Photocatalysts with Enhanced Performance for the Degradation of a Typical Neonicotinoid Pesticide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118395-1-118395-11.
- [7] WEN X J, QIAN L, LÜ X X, et al. Photocatalytic Degradation of Sulfamethazine Using a Direct Z-Scheme AgI/Bi $_4$ V $_2$ O $_{11}$  Photocatalyst: Mineralization Activity, Degradation Pathways and Promoted Charge Separation Mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121508-1-121508-12.
- [8] GUO J, SHEN C H, SUN J, et al. Highly Efficient Activation of Peroxymonosulfate by  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /Bi $_2$ MoO $_6$  p-n Heterostructure Composites for the Degradation of Norfloxacin under Visible Light Irradiation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118109-1-118109-11.
- [9] LI X B, KANG B B, DONG F, et al. Enhanced Photocatalytic Degradation and  $\text{H}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  Production Performance of S-pCN/ $\text{WO}_{2.72}$  S-Scheme Heterojunction with Appropriate Surface Oxygen Vacancies [J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105671-1-105671-11.

- [10] FANG J F, XIE K L, KANG Q, et al. Facile Fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdS Heterojunctions with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Degradation Performances [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7(1): 100409-1-100409-9.
- [11] HOU L, LI W, WU Z, et al. Embedding ZnCdS@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> into Thiazole-Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by Electrostatic Self-assembly to Build Dual Z-Scheme Heterojunction with Spatially Separated Active Centers for Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution and Ofloxacin Degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 290: 120858-1-120858-14.
- [12] HUSSAIN M K, KHALID N R, TANVEER M, et al. Fabrication of CuO/MoO<sub>3</sub> p-n Heterojunction for Enhanced Dyes Degradation and Hydrogen Production from Water Splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(34): 15491-15504.
- [13] LIU C, MAO S, SHI M X, et al. Enhanced Photocatalytic Degradation Performance of BiVO<sub>4</sub>/BiOBr through Combining Fermi Level Alteration and Oxygen Defect Engineering [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137757-1-137757-13.
- [14] SARKAR P, DE S, NEOGI S. Microwave Assisted Facile Fabrication of Dual Z-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Photocatalyst for Peroxymonosulphate Mediated Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol: The Mechanistic Insights [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2022, 307: 121165-1-121165-17.
- [15] WANG S, JIAO Y X, YIN J N, et al. Innovation Synthesis of NiS Quantum Dots Modified CdS/WO<sub>3</sub> Heterostructures as High-Efficiency Bifunctional Photocatalysts for Construction of Visible Light Driven Z-Scheme Water-Splitting and Cr(VI) Degradation [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 602: 154226-1-154226-9.
- [16] XU F H, ZHAO W L, HU X D, et al. Sulfur Tuning Oxygen Vacancy of Ba<sub>2</sub>Bi<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>6</sub> for Boosted Photocatalytic Tetracycline Hydrochloride Degradation and Hydrogen Evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 636: 470-479.
- [17] ZHENG S, LI X J, ZHANG J Y, et al. One-Step Preparation of MoO<sub>x</sub>/ZnS/ZnO Composite and Its Excellent Performance in Piezocatalytic Degradation of Rhodamine B under Ultrasonic Vibration [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 125: 1-13.
- [18] ZHAI T J, WANG J Y, MIN R, et al. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> Z-Scheme Heterojunction under Rotating Magnetic Field: Enhanced Photocatalytic Degradation of Berberine Hydrochloride [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 981: 173712-1-173712-12.
- [19] MARZO L, PAGIRE S K, REISER O, et al. Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis? [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(32): 10034-10072.
- [20] HAGFELDT A, GRAETZEL M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 49-68.
- [21] FOX M A, DULAY M T. Heterogeneous Photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(1): 341-357.
- [22] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69-96.
- [23] TONG H, OUYANG S X, BI Y P, et al. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 229-251.
- [24] YUE X Z, YI S S, WANG R W, et al. Cobalt Phosphide Modified Titanium Oxide Nanophotocatalysts with Significantly Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting [J]. *Small*, 2017, 13(14): 1603301-1-1603301-9.
- [25] YUE X Z, YI S S, WANG R W, et al. A Novel Architecture of Dandelion-Like Mo<sub>2</sub>C/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Photocatalysts towards High-Performance Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(21): 10591-10598.
- [26] YUE X Z, LI C Q, LIU Z Y, et al. Steering Charge Kinetics in W<sub>2</sub>C@C/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Architecture: Efficient Solar-Light-Driven Hydrogen Generation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255: 117760-1-117760-9.
- [27] ZHANG D G, LIU W B, WANG R W, et al. Interface Engineering of Hierarchical Photocatalyst for Enhancing Photoinduced Charge Transfers [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119632-1-119632-8.
- [28] NIU Z L, YI S S, LI C Q, et al. Supporting Bimetallic Sulfide on 3D TiO<sub>2</sub> Hollow Shells to Boost Photocatalytic

- Activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124602-1-124602-9.
- [29] GUO Q, ZHOU C Y, MA Z B, et al. Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1901997-1-1901997-26.
- [30] XIONG H L, WU L L, LIU Y, et al. Controllable Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Polymorphs with Tunable Crystal Structure for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(31): 1901634-1-1901634-9.
- [31] MUNAWAR T, MUKHTAR F, NADEEM M S, et al. Fabrication of Dual Z-Scheme TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> Heterostructured Nanocomposite with Enhanced Photocatalysis, Antibacterial, and Electrochemical Performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 162779-1-162779-15.
- [32] GAO D D, XU J C, CHEN F, et al. Unsaturated Selenium-Enriched MoSe<sub>2+x</sub> Amorphous Nanoclusters: One-Step Photoinduced Co-reduction Route and Its Boosted Photocatalytic H<sub>2</sub>-Evolution Activity for TiO<sub>2</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121053-1-121053-12.
- [33] LI Z Z, LI H Z, WANG S J, et al. Mesoporous Black TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>S Hierarchical Tandem Heterojunctions toward Optimized Photothermal-Photocatalytic Fuel Production [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131830-1-131830-8.
- [34] LIU J N, SUN X M, FAN Y Y, et al. P-N Heterojunction Embedded CuS/TiO<sub>2</sub> Bifunctional Photocatalyst for Synchronous Hydrogen Production and Benzylamine Conversion [J]. *Small*, 2023, 20(10): 2306344-1-2306344-12.
- [35] LU E J, TAO J Q, YANG C, et al. Carbon-Encapsulated Pd/TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution Integrated with Photodehydrogenative Coupling of Amines to Imines [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, 39(4): 2211029-1-2211029-11.
- [36] LI Y R, WANG Z W, XIA T, et al. Implementing Metal-to-Ligand Charge Transfer in Organic Semiconductor for Improved Visible-Near-Infrared Photocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6959-6965.
- [37] GAO C, WANG J, XU H X, et al. Coordination Chemistry in the Design of Heterogeneous Photocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(10): 2799-2823.
- [38] YUE X Z, YI S S, WANG R W, et al. Cadmium Sulfide and Nickel Synergetic Co-catalysts Supported on Graphitic Carbon Nitride for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 22268-1-22268-9.
- [39] LIU W B, ZHANG Z D, ZHANG D G, et al. Synthesis of Narrow-Band Curled Carbon Nitride Nanosheets with High Specific Surface Area for Hydrogen Evolution from Water Splitting by Low-Temperature Aqueous Copolymerization to Form Copolymers [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(48): 28848-28858.
- [40] LIU W B, ZHANG D G, WANG R W, et al. 2D/2D Interface Engineering Promotes Charge Separation of Mo<sub>2</sub>C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanojunction Photocatalysts for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(28): 31782-31791.
- [41] ZHANG D G, LIU W B, GUO P Y, et al. Constructing MoS<sub>2</sub>-Coupled Carbon/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterointerface to Optimize Charge Delivery for Enhanced Photocatalytic Capacity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 935: 168041-1-168041-8.
- [42] TAN M X, MA Y, YU C Y, et al. Boosting Photocatalytic Hydrogen Production via Interfacial Engineering on 2D Ultrathin Z-Scheme ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(14): 2111740-1-2111740-8.
- [43] LIU X Y, LIU H, WANG Y J, et al. Nitrogen-Rich g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Agpd Mott-Schottky Heterojunction Boosts Photocatalytic Hydrogen Production from Water and Tandem Reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 581: 619-626.
- [44] ZHAO J Z, JI M X, CHEN H L, et al. Interfacial Chemical Bond Modulated Bi<sub>19</sub>S<sub>27</sub>Br<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-Scheme Heterojunction for Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub> Conversion [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2022, 307: 121162-1-121162-9.
- [45] LI R J, LI H X, ZHANG X D, et al. S-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdS Heterostructures Grafting Single Pd Atoms for Ultrafast Charge Transport and Efficient Visible-Light-Driven H<sub>2</sub> Evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(38): 2402797-1-2402797-14.

- [46] XU M L, LIU L W, WANG K, et al. Hierarchical-Metal-Organic Framework-Templated  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{In}_2\text{S}_4$ -rGo-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ : Flexible Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(42): 22124-22133.
- [47] JI X Y, GUO R T, TANG J Y, et al. Fabrication of a Ternary  $\text{NiS}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  Photocatalyst with Dual Charge Transfer Channels towards Efficient  $\text{H}_2$  Evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 618: 300-310.
- [48] HUANG Y, MEI F F, ZHANG J F, et al. Construction of 1D/2D  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  Porous g- $\text{C}_3\text{N}_4$  S-Scheme Heterojunction with Enhanced Photocatalytic  $\text{H}_2$  Evolution [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 38(7): 2108028-1-2108028-9.
- [49] YUE X Z, YI S S, WANG R W, et al. Synergistic Effect Based  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$  Architected  $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$  Nanocrystals: An Ultrahigh and Stable Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water Splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 17-26.
- [50] GUO P Y, ZHANG D G, LIU X Y, et al. In Situ Self-assembly of Mesoporous Zn-Cd-Mo-S Quaternary Metal Sulfides with Double Heterojunction Synergistic Charge Transfer for Boosting Photocatalytic Hydrogen Production [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 921: 166066-1-166066-10.
- [51] GUO P Y, LIU X Y, ZHANG P, et al. Popcorn-Like  $\text{ZnCdS}$ -Based Nanospheres with Hierarchical Tandem Heterojunctions Synergy for Efficient Photocatalytic Performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 323: 124482-1-124482-9.
- [52] ZHANG P, GUO P Y, ZHANG M S, et al. Full-Spectrum Responsive Dual-defect Mediated S-Scheme Heterojunction for Cooperative Benzyl Alcohol Conversion and  $\text{H}_2$  Evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147265-1-147265-11.
- [53] ZHANG T X, MENG F L, GAO M M, et al. Porous Host-Guest MOF-Semiconductor Hybrid with Multisites Heterojunctions and Modulable Electronic Band for Selective Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Conversion and  $\text{H}_2$  Evolution [J]. *Small*, 2023, 19(39): 2301121-1-2301121-10.
- [54] ZHU Y X, JIANG X, LIN L, et al. Fabrication of  $\text{ZnS}/\text{CdS}$  Heterojunction by Using Bimetallic MOFs Template for Photocatalytic Hydrogen Generation [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2020, 36(6): 1032-1038.
- [55] SHI J Y, YANG L, ZHANG J, et al. Dual MOF-Derived  $\text{MoS}_2/\text{CdS}$  Photocatalysts with Rich Sulfur Vacancies for Efficient Hydrogen Evolution Reaction [J]. *Chemistry*, 2022, 28(64): 202202019-1-202202019-10.
- [56] WANG Q, ASTRUC D. State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 1438-1511.
- [57] ZHANG S Y, DU M, XING Z P, et al. Defect-Rich and Electron-Rich Mesoporous Ti-MOFs Based  $\text{NH}_2$ -MIL-125(Ti)@ $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{CdS}$  Hierarchical Tandem Heterojunctions with Improved Charge Separation and Enhanced Solar-Driven Photocatalytic Performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 262: 118202-1-118202-11.
- [58] ZHANG P, YIN X, ZHANG D, et al. MOF Templated to Construct Hierarchical  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  Hollow Nanotube for Enhancing Photocatalytic Performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141394-1-141394-10.

(责任编辑:单凝)