

CoP/TiO₂ 异质结的构建及光催化制氢性能研究

郭俊兰*, 刘雅楠, 程睿, 孙晓慧, 田园园
(山西工学院, 山西朔州 036000)

摘要: 将由 MOF 材料衍生的 CoP 量子点负载于 TiO₂ 超薄纳米片表面, 构建出 0D/2D 异质结 (CoP/TiO₂) 用于光催化分解水制氢反应。TiO₂ 超薄二维结构的高比表面积特性可为 CoP 量子点的负载提供理想基底, 有助于其在表面均匀分散构建界面位点。0D/2D 异质结独特的结构不仅有利于在界面处构建丰富的活性位点, 还能有效增强电荷的传输效率, 提高产氢效率。当 CoP 的负载量为 5% 时, 复合催化剂 5% CoP/TiO₂ 表现出最高的产氢速率 [2 375.30 μmol/(g·h)], 约是 TiO₂ 和 CoP 单独使用时的 23 倍和 170 倍。光学性质和电化学分析表明, 复合催化剂 CoP/TiO₂ 的可见光吸收性能明显增强, 载流子传输效率显著提高, 结合能带结构分析得知, 该异质结的电荷传输方式为 S 型, 揭示了催化反应机理。

关键词: TiO₂ 纳米片; CoP 量子点; 电荷转移; 光催化制氢

中图分类号: TQ035

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0163-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.029

Preparation of CoP/TiO₂ heterojunction and study on its performance in photocatalytic hydrogen production

GUO Jun-lan*, LIU Ya-nan, CHENG Rui, SUN Xiao-hui, TIAN Yuan-yuan
(Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China)

Abstract: In this study, the 0D/2D heterojunction (CoP/TiO₂) is constructed through loading MOF-derived CoP quantum dots onto ultrathin TiO₂ nanosheets, and applied for photocatalytic water splitting to hydrogen production reaction. The high specific surface area characteristics of ultrathin TiO₂ two-dimensional structure provides an ideal substrate for the loading of CoP quantum dots, facilitating its uniform dispersion to construct interfacial sites. The unique structure of 0D/2D heterojunction is beneficial for the construction of abundant active sites at the interfaces, and also enhances effectively the charge transfer efficiency, thus improving the hydrogen evolution efficiency. The 5%-CoP/TiO₂ catalyst with a CoP content of 5% delivers the highest hydrogen production rate of 2 375.30 μmol/(g·h), which is approximately 23 times and 170 times, respectively that pure TiO₂ and pure CoP alone does. Photophysical and electrochemical analysis reveals that the 0D/2D heterojunction exhibits enhanced visible-light absorption and superior charge-carrier transport efficiency. Furthermore, based on the band structure analysis, it is indicated that the charge transfer type of this heterojunction is S-scheme, thus providing insights into the catalytic reaction mechanism.

Key words: TiO₂ nanosheet; CoP quantum dots; charge transfer; photocatalytic hydrogen production

设计高性能光催化剂, 通过太阳能驱动分解水持续性生产氢气, 是碳中和能源生态系统的前沿战略之一^[1]。但是大多数单一半导体由于有限的光响应范围、低载流子分离效率以及较弱的还原能力限制了光催化活性的提升。在提高光催化制氢效率以及开拓实际应用方面, 将两种或多种材料进行组装构建异质结光催化剂, 通过异质界面形成的内建电场实现载流子的不同迁移方向, 可促进催化性能的提升。已经报道了很多合成方法构建异质结提升

界面电荷的传输效率, 如静电自组装、外延生长和官能团偶联等^[2-4]。除了提高载流子的分离效率外, 还需要异质结提供较高的氧化还原电位才有利于光催化性能的优化提升。与传统的 II 型异质结相比较, S 型体系由于快速的电荷分离以及强的氧化还原能力常被应用于光催化反应体系中^[5-6]。

TiO₂ 具有低成本、无毒、化学稳定性好的优点, 在光催化领域中展现出优越性。其中二维超薄纳米片由于比表面积较大, 易暴露更多的活性位点以及

收稿日期: 2025-04-15; 修回日期: 2025-06-09

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目 (2023L428); 山西省基础研究计划资助项目 (202203021222328); 山西工学院科研启动经费项目 (022014)

作者简介: 郭俊兰 (1993-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为新型光催化剂的构建及制氢性能研究, 通讯联系人, guojunlan@sxct.edu.cn。

可缩短载流子的扩散距离,在抑制光生电子(e^-)-空穴(h^+)复合方面具有独特优势,引起研究人员的广泛兴趣^[7-8]。然而, TiO_2 只能吸收紫外光以及载流子易复合的缺点,限制了其光催化使用范围。金属有机框架化合物(MOF)由金属离子和配体组成,其配体结构的多样性和易调节性,与传统半导体光催化剂相比,具有特殊优势。如 MOF 的多孔特性可以为底物和产物的扩散提供通道,而且还可缩短载流子的传输距离,抑制电子-空穴的复合。研究发现 MOF 材料还可通过一定的方法衍生出半导体材料用于光催化反应,合成的半导体保持了 MOF 材料部分结构特性,利于催化性能的提升^[9-10]。如通过 Cu-MOF 和 In-COF 衍生合成核壳型 $CuO@In_2O_3$ ^[11],不仅提升 CuO 的稳定性,减弱 CuO 的光腐蚀现象,还可促进电荷传输;MOF 材料 ZIF-67 可衍生出 Co_xP ,具有可见光响应和强还原电位的特性,常与半导体材料复合提升催化活性。Shen 等^[12]通过硝酸钴和 2-甲基咪唑合成 MOF 材料 ZIF-67,然后用 Na_2HPO_2 作为 P 源,将 Co-MOF 进行退火处理衍生出 Co_2P 纳米点,分散于 C_3N_4 纳米片,结果表明 Co_2P 是一种可取代贵金属的高效助催化剂,可显著降低电荷迁移阻力。而且有研究表明 ZIF-67 经磷化处理形成的 P-ZIF-67 可显著扩展光响应范围,而且可提高导带位置,用于光催化反应^[13]。 Co_2P 还可提高催化剂在近红外的光催化产氢效率,Li 等^[14]将 Co_2P 纳米点和 CdS 纳米棒复合,利用 Co_2P 可吸收近红外光的特性,将吸收范围扩展到 1 800 nm,通过异质结内建电场的构建,提高 CdS 在近红外光下的产氢速率。为了提高 CoP 和其他半导体复合后形成的复合催化剂的产氢速率,Sun 等^[15]通过煅烧 ZIF-67 形成含有 C 骨架的 CoP 量子点修饰 CdS,不仅可有效提高电荷的传输速率,而且还可避免 CoP 量子点团聚,增加稳定性,进而提高催化性能。

本文将 MOF 材料 ZIF-67 经退火处理合成 CoP 量子点,将其分散于 TiO_2 超薄纳米片表面,构建出 0D/2D 异质结 CoP/ TiO_2 用于光催化分解水制氢反应。通过 TEM 表征异质结中 TiO_2 纳米片的厚度和 CoP 量子点的尺寸,及紫外漫反射分析催化剂的光吸收范围,结合带隙计算分析内建电场的形成过程。

1 材料与仪器

1.1 材料

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、2-甲基咪唑、 NaH_2PO_2 、钛酸

四丁酯(TBOT)、NaOH 等均购于阿拉丁;ITO 玻璃片(500 mm×200 mm×0.2 mm)购于中教金源(北京)科技有限公司;去离子水通过纯水机(TTL-6B)自制。实验用全部药品均为购买后直接使用,未进行其他纯化处理。高纯 N_2 购于液化空气天津有限公司。

1.2 仪器

分析天平,德国 Sartorius 公司;恒温磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;电热鼓风干燥箱、真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;管式电阻炉,合肥科晶材料技术有限公司;超声清洗仪,昆山市超声仪器有限公司;循环水式真空泵,郑州长城科工贸有限公司;马弗炉,上海笃特科学仪器有限公司;反应釜,安徽科磊机械科技有限公司;氙灯、气相色谱、制氢反应器,北京中教金源科技有限公司;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;X 射线衍射仪,美国 Thermo Fisher 公司;透射电子显微镜,日本理学株式会社。

2 实验方法

2.1 催化剂 CoP/ TiO_2 的制备

2.1.1 TiO_2 超薄纳米片的制备

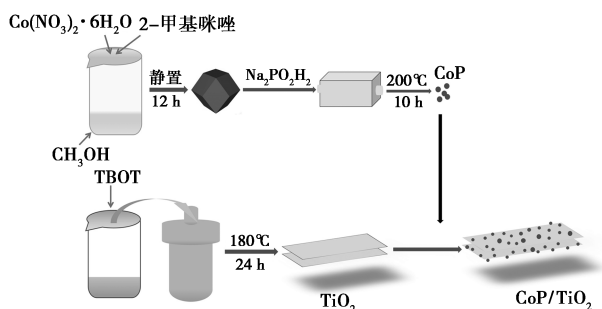
TiO_2 超薄纳米片参照文献[16]的实验方法合成。称取 25 mL 钛酸四丁酯溶液置于烧杯中,将 3 mL 氢氟酸滴入,搅拌 30 min,然后将溶液转移到聚四氟乙烯的反应釜中进行密封,在鼓风干燥箱中 180℃ 下加热 24 h,待其自然冷却后,用 0.1 mol/L NaOH 溶液反复清洗,直至溶液的 pH 在 7~8 之间,在 60℃ 下干燥,收集得 TiO_2 纳米片。

2.1.2 CoP 量子点的合成

称取 0.23 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.36 g 2-甲基咪唑置于 25 mL 甲醇溶液中,持续搅拌 1 h,经离心、干燥收集得 ZIF-67^[17]。CoP 量子点通过将 ZIF-67 和 NaH_2PO_2 在管式炉中经退火处理而得,取 0.2 g ZIF-67 和 1 g NaH_2PO_2 充分研磨后置于石英舟中,以 2℃/min 的升温速率在 300℃ 下加热 2 h,在此过程中 ZIF-67 中的有机配体分解,形成 CoP 量子点。

2.1.3 复合催化剂 CoP/ TiO_2 的合成

称取 100 mg TiO_2 纳米片溶解于 30 mL 甲醇溶液中,取一定质量的 CoP 加入上述溶液中,在室温下搅拌 8 h,离心、干燥收集得催化剂 CoP/ TiO_2 。通过 CoP 加入量的不同,制备不同质量分数(1%、5%、8%、10%)的 CoP/ TiO_2 复合催化剂,合成示意图见图 1。

图 1 催化剂 CoP/TiO₂ 的合成示意图

2.2 催化剂的结构和电化学性能表征

催化剂的形貌结构由透射电子显微镜(TEM)表征,将样品分散在乙醇溶液中,取少量含有催化剂的溶液将其滴在铜网上进行表征。催化剂的晶体结构由 X 射线衍射仪(XRD)表征,扫描范围为 5°~80°。催化剂的光学性质用 UV-Vis DRS 分析,用固体 BaSO₄ 作为基底。催化剂的电荷分离性能由电化学工作站进行测试,电解质溶液为 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液,将一定量的催化剂分散在萘酚溶液中,将其涂覆在 ITO 导电玻璃的导电面,在 Pt 丝作为对电极、甘汞电极为参比电极的三电极体系进行光电流响应、阻抗、线性循环伏安(LSV)测试以及 Tafel 曲线测试。LSV 测试时的扫描范围为 -1~0 V,扫描速度为 0.1 V/s。催化剂的平带电位由 Mott-Schottky 曲线测试得出,其扫描频率为 500、1 000、1 500 Hz,扫描速度为 0.1 V/s。

2.3 催化剂的活性测试

光催化分解水制氢反应速率经在线系统分析得到,催化反应系统的温度保持在 6°C,取 30 mg 催化剂加入由 50 mL 水和 4 mL 三乙醇胺(TEOA)形成的混合溶液中进行测试,用 300 W 的氙灯作为模拟太阳光源,产生的氢气通过气相色谱(GC-7920)中的热导检测器(TCD)检测,所用载气为 N₂,每 30 min 对氢气的量作一次面积积分,测试时间为 3 h,将面积积分通过标准曲线换算为产氢量,作为实验数据进行绘图。

3 结果与分析

3.1 XRD 分析

催化剂的晶体结构如图 2 所示。TiO₂ 纳米片的晶体结构为锐钛矿型,与标准卡片(PDF#21-1272)相对应,位于 25.1°处对应的(101)晶面的衍射峰较强。CoP 量子点与标准卡片(PDF#29-0497)对应,在 32.5°的衍射峰强度较高。当二者复合后,

催化剂 CoP/TiO₂ 的 XRD 谱图中含有二者的特征峰,由于复合物中 CoP 的含量较少(仅为 5%),TiO₂ 的特征峰强度与单体 TiO₂ 相比几乎没有变化。证明二者复合成功。

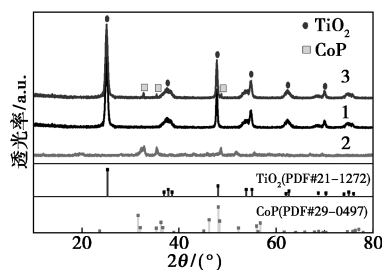
1—TiO₂; 2—CoP; 3—5% CoP/TiO₂

图 2 XRD 谱图

3.2 TEM 分析

通过 TEM 表征 TiO₂ 纳米片的厚度以及 CoP 量子点在 TiO₂ 纳米片上的分散状态,结果见图 3。从图 3 可看出,TiO₂ 呈片状结构,分散均匀;TiO₂ 纳米片的厚度大约在 5 nm 左右,长度约为 30 nm,其薄层结构有助于光生载流子的快速迁移,电荷易转移到 TiO₂ 表面参与催化反应;CoP 量子点实现了在 TiO₂ 纳米片上的高度分散,而且未观察到团聚现象;CoP 量子点的粒径尺寸约为 1.3 nm。此外,还可看出 TiO₂ 的晶格结构明显,晶面间距为 0.33 nm,对应其(101)晶面^[18],CoP 的(011)晶面间距为 0.28 nm,而且从图中可看出 CoP 的结晶性较弱,与图 2 中衍射峰强度对应,证明二者复合成功。零维 CoP 量子点分散于二维超薄纳米片 TiO₂ 中,其高分散的特性有助于载流子迁移,实现光生电荷高效转移,提升催化活性。由于 CoP 量子点的小尺寸效应

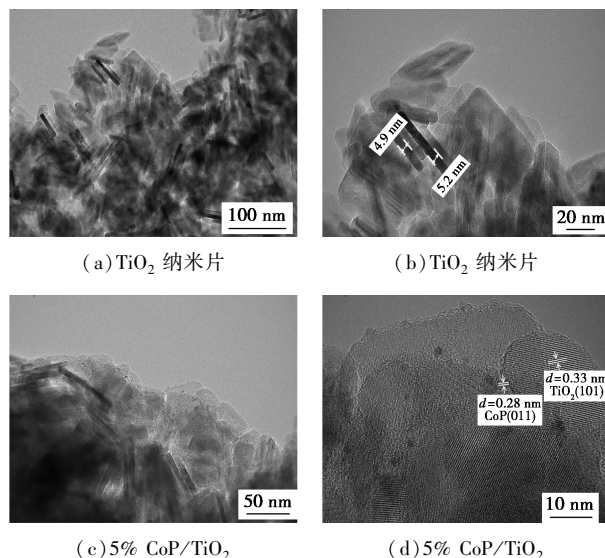
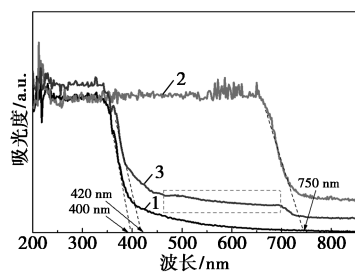


图 3 TEM 图

以及原子易暴露等特点,可避免电荷的局部累积,提高电荷利用率。

3.3 UV-Vis 分析

为了研究催化剂的光学性质,对单体 TiO_2 、CoP 和复合催化剂 5% CoP/ TiO_2 进行了紫外漫反射测试,结果如图 4 所示。因 TiO_2 只能对紫外光响应,其吸收带边为 400 nm。CoP 的吸收带边较宽,位于 750 nm,表明其可吸收可见光,这一特性有助于扩展复合催化剂的光响应范围。当 CoP 量子点分散到 TiO_2 后,复合催化剂 5% CoP/ TiO_2 的吸收带边扩展到 420 nm,而且在 500~700 nm 之间还表现出较强的吸收。由此可见,当 TiO_2 经 CoP 量子点负载后,明显改善了其光吸收性能,复合催化剂对可见光响应的特性有助于实现高效的光催化性能^[19]。



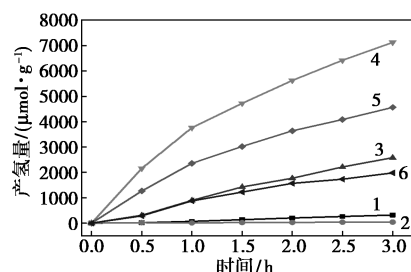
1— TiO_2 ; 2—CoP; 3—5% CoP/ TiO_2

图 4 紫外-可见漫反射谱图

3.4 催化产氢性能分析

催化剂的活性测试用氙灯作为模拟太阳光的光源,结果如图 5 所示。图 5(a) 是催化剂在 3 h 内产氢量,图 5(b) 是在图 5(a) 的基础上计算出的产氢速率。因 TiO_2 只能吸收紫外光,3 h 内的催化产氢速率为 $106.73 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。单体 CoP 虽能吸收可见光,但是由于量子点的活性位点有限,以及载流子易复合的缺点,产氢速率仅为 $13.91 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。当二者复合形成复合催化剂后,随着 CoP 含量的增多,产氢速率显著上升,当 CoP 含量为 5% 时,复合催化剂 5% CoP/ TiO_2 的产氢速率达到 $2375.30 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,大约是单体 TiO_2 的 23 倍。结合图 4 可知,CoP 量子点分散到 TiO_2 超薄纳米片表面后,有助于扩展催化剂对光的吸收范围,光吸收增强有利于载流子的激发和跃迁并参与催化反应。此外,复合催化剂 0D/2D 异质界面构建后, TiO_2 的超薄结构有利于电荷的纵向迁移,结合 CoP 量子点负载形成的高分散的界面位点,可提高电荷的传输速率,从而提升催化性能。当 CoP 含量继续增加时,产氢速率下降,CoP 含量为 10% 时,催化活性下降到 661.01

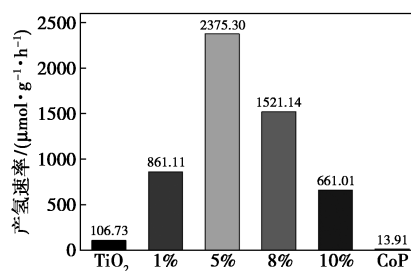
$\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。造成这一现象的原因,一方面是 CoP 含量过多时,会引起 TiO_2 对光的屏蔽效应,阻碍 TiO_2 吸收紫外光,进而影响催化性能^[20];另一方面是由于 CoP 含量过多造成载流子的迁移速率变慢,不利于活性提升。



1— TiO_2 ; 2—CoP; 3—1% CoP/ TiO_2 ; 4—5% CoP/ TiO_2 ;

5—8% CoP/ TiO_2 ; 6—10% CoP/ TiO_2

(a) 产氢量



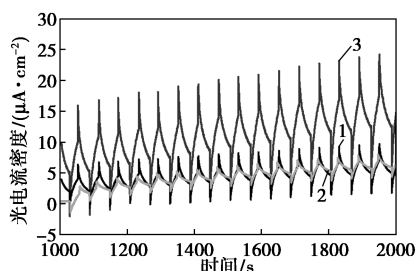
(b) 产氢速率

图 5 催化剂产氢性能

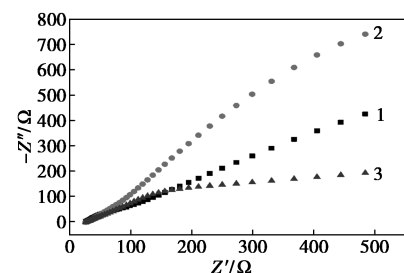
3.5 电荷分离性能

为了探究催化性能提升的反应机理,分别对单体 TiO_2 、CoP 以及复合催化剂 5% CoP/ TiO_2 的载流子分离性能进行测试,结果如图 6 所示。由图 6(a) 可知,单体 TiO_2 、CoP 以及复合催化剂 5% CoP/ TiO_2 均在开/关灯时表现出强烈的光电响应能力,表明开灯时由于光的激发催化剂产生了光生电子和空穴,表现出增大的光电流密度;在关灯时,电子-空穴复合,光电流密度降低^[21]。并且可看出当 TiO_2 负载 CoP 量子点后,光电流响应值明显提高,5% CoP/ TiO_2 的光电流密度值最大,为 $20.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,分别约为 TiO_2 ($5.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 的 4 倍和 CoP ($3.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 的 7 倍,表明 CoP 负载后可显著提高催化剂的光响应能力。图 6(b) 为催化剂的 EIS 图,其半径大小与电荷迁移阻力有关,常用来表征电荷的迁移速率大小^[22]。结果显示,5% CoP/ TiO_2 的阻抗环半径最小,表明 CoP 的负载可有效降低电荷的迁移阻力。从图 6(c) 可看出,与单体 TiO_2 和 CoP 相比,当电压为 -1.0 V 时,5% CoP/ TiO_2 的电流密度最大,为 1.3

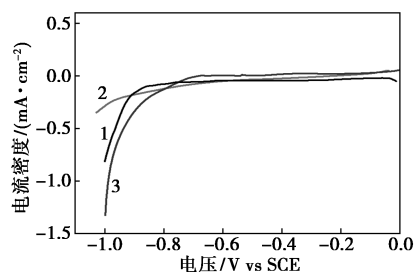
mA/cm², 远高于 TiO₂ 和 CoP 在相同电压下的电流密度。如图 6(d) 所示, 复合催化剂 5% CoP/TiO₂ 的斜率最小, 为 86 mV/dec, 表明其更有利于光催化产氢的动力学过程^[23]。由上述一系列关于单体以及复合催化剂的电化学性能分析得知, 催化剂 CoP/TiO₂ 形成的 0D/2D 结构可有效降低电荷的迁移阻力, 从而促进催化性能提升。



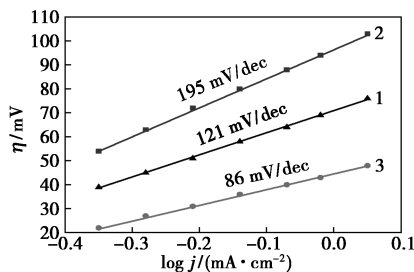
(a) 模拟太阳光下开/关灯时光电流响应图



(b) 交流阻抗谱图



(c) LSV 曲线



(d) Tafel 曲线

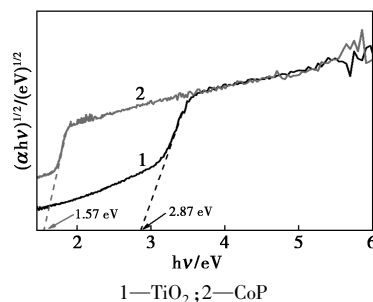
1—TiO₂; 2—CoP; 3—5% CoP/TiO₂

图 6 电化学性能

3.6 催化反应机理

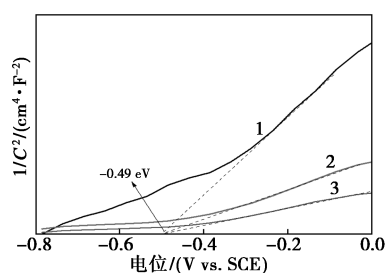
通过上述分析可知, 异质结中 CoP 的负载不仅可以提高 TiO₂ 电荷的迁移速率, 而且其小尺寸的特性

还可扩展 TiO₂ 的可见光吸收能力, 复合催化剂在模拟太阳光下表现出高效的光催化制氢活性, 为了探究反应机理, 对催化剂 CoP/TiO₂ 在反应过程中的电荷转移方向进行探讨。由 TiO₂ 和 CoP 的紫外吸收光谱图和带隙值计算公式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ (其中: α 为吸收系数; h 为普朗克常数, 4.1356×10^{-15} eV/s; ν 为入射光子频率, s; A 为比例常数; E_g 为带隙宽度, eV; 鉴于 TiO₂ 和 CoP 都是直接半导体, n 取值 1^[24]) 绘制出 Tauc 曲线。由图 7(a) 可知, TiO₂ 的带隙约为 2.87 eV, 与紫外吸收光谱中 TiO₂ 的光吸收范围对应, CoP 的带隙较窄, 为 1.57 eV, 表明其可吸收可见光。TiO₂ 和 CoP 在不同频率下的肖特基曲线如图 7(b)、(c) 所示。二者的曲线斜率都为正数, 表明其都为 n 型半导体^[25], TiO₂ 的平带电势约为 -0.49 eV, CoP 的平带电势约为 -1.10 eV, 可知 CoP 的还原电位更高, 证明其产生的光生电子还原能力更强。结合紫外漫反射光谱、催化产氢速率以及电化学性能可知, 虽然 TiO₂ 的导带电势具备将水还原为氢气的能力, 但是其带隙较宽, 只能吸收紫外区域的光, 在氙灯作为光源下, TiO₂ 仅能对紫外光响应, 对光源的利用率较低, 产生的载流子较少, 因此单体 TiO₂ 的制氢活性较低; 而 CoP 虽然导带电势较高, 但是由于载流子分离效率差, 以及活性位点有限, 单独使用时限制了活性的提升; 当二者复合后, 在 TiO₂ 超薄结构和 CoP 量子点小尺寸的作用下, 不仅增强了催化剂的光吸收性能, 而且由于 CoP 量子点的负载促进了电荷迁移速率, 复合催化剂在模拟太阳光的作用下, 催化制氢性能大幅提高。基于上述分析结果得出异质结中载流子的传输方向示意图, 如图 7(d) 所示。在模拟太阳光下, TiO₂ 和 CoP 都产生了光生电荷-空穴, 结合二者的带隙位置和能带结构可知, TiO₂ 产生的光生电子和 CoP 空穴复合, 位于 CoP 导带的电子参与 H 质子 (H⁺) 还原为氢气的催化反应, 留在 TiO₂ 中的空穴被牺牲剂 (TEOA) 消耗, 形成 S 型电荷传输机制, 这种电荷传

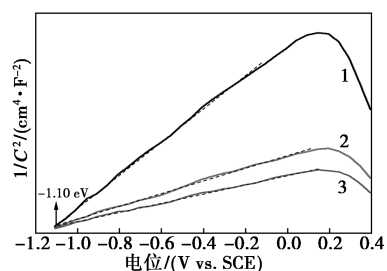


1—TiO₂; 2—CoP

(a) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 关系图

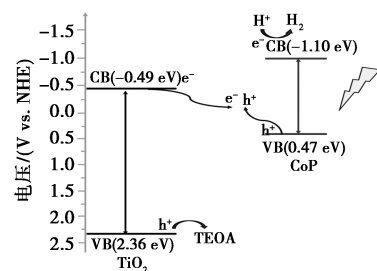


1—500 Hz; 2—1 000 Hz; 3—1 500 Hz

(b) TiO_2 在不同频率下的 Mott-Schottky 曲线

1—500 Hz; 2—1 000 Hz; 3—1 500 Hz

(c) CoP 在不同频率下的 Mott-Schottky 曲线



(d) 载流子转移过程示意图

图 7 催化剂反应机理

输方式不仅保留了异质结中光生电荷的强还原能力,而且还加速了 TiO_2 中空穴的消耗速率,因而提升了异质结的电荷传输速率。复合催化剂在光吸收范围增强、电荷传输效率增加以及活性位点增多的协同作用下,催化性能大幅提升。

4 总结

通过水热法合成 TiO_2 超薄纳米片,厚度约 5 nm,将 MOF 材料 ZIF-67 在高温下进行退火处理制备出 CoP 量子点,其尺寸约为 1.3 nm,通过浸渍法将其分散于 TiO_2 纳米片表面,构建出 OD/2D 结构的异质结 CoP/ TiO_2 。该异质结中 TiO_2 的超薄结构不仅有助于电荷快速迁移到表面,而且还有助于 CoP 的分散,避免团聚。结合 CoP 量子点形成的高分散界面位点和二者能带结构位置,成功构建出 S 型电荷转移机制,提高了复合催化剂 CoP/ TiO_2 的瞬态光响应能力,并降低了电荷迁移阻力。CoP 量子

点的小尺寸效应在扩展复合催化剂对可见光的吸收方面有明显的作用,将吸收带边从 400 nm 扩展到 420 nm。此外,CoP 量子点还有助于增加催化反应的活性位点。在上述效应的协同作用下,复合催化剂的催化产氢性能大幅提升。该异质结的构建可为其他 OD/2D 结构高效光催化剂的设计提供借鉴。

参考文献

- [1] Wang L H, Xiao H, Yang L, *et al.* Hollow nanobox-shaped $\text{Cu}_{2-x}\text{S}@ \text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ heterojunction by light multireflection with Z-Scheme mechanism for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 35(9): 2416358–2416367.
- [2] Wang Y J, Huang W J, Guo S H, *et al.* Sulfur-deficient $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{oxygen-deficient } \text{WO}_3$ hybrids with carbon layer bridges as a novel photothermal/photocatalytic integrated system for Z-scheme overall water splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11: 2102452–2102461.
- [3] Yang Y L, Wang Y R, Dong L Z, *et al.* A honeycomb-like porous crystalline hetero-electrocatalyst for efficient electrocatalytic CO_2 reduction [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34: 2206706–2206717.
- [4] Kageshima Y, Kawanishi T, Saeki D, *et al.* Boosted hydrogen-evolution kinetics over particulate lanthanum and rhodium-doped strontium titanate photocatalysts modified with phosphonate groups [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132: 2–9.
- [5] Feng C, Zhang Z R, Wang D D, *et al.* Tuning the electronic and steric interaction at the atomic interface for enhanced oxygen evolution [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2022, 144(21): 9271–9279.
- [6] Zan Z Q, Li X B, Gao X M, *et al.* OD/2D Carbon nitride quantum dots (CNQDs)/BiOBr S-scheme heterojunction for robust photocatalytic degradation and H_2O_2 production [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, 39(6): 2209016.
- [7] Bao X L, Zhang M H, Wang Z Y, *et al.* Molten-salt assisted synthesis of Cu clusters modified TiO_2 with oxygen vacancies for efficient photocatalytic reduction of CO_2 to CO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136718–136728.
- [8] Zhao W Q, Liao Y X, Chen Y T, *et al.* TiN/anatase/rutile phase junction obtained by in-situ thermal transformation for efficient photothermal-assisted photocatalytic hydrogen generation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 669: 383–392.
- [9] Zhang J, Ma J L, Cui R, *et al.* Flower-structured CoP@ MoS_{2-x} S-scheme heterojunction photocatalysts for enhanced hydrogen evolution and selective biomass oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158427–158438.
- [10] Li Y, Huang Y M, Zhang H H, *et al.* In-situ construction of 3D/2D $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ni-MOLs}$: Highly efficient visible-light-driven photocatalytic heterojunction in hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 361: 124657–124669.
- [11] Liu X, Wu Y H, Li Y D, *et al.* MOF-on-MOF-derived $\text{CuO}@ \text{In}_2\text{O}_3$

- S-scheme heterojunction with core-shell structure for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J].*Chemical Engineering Journal*,2024, 485:149855–149867.
- [12] Shen R C, Xie J, Zhang H D, *et al.* Enhanced solar fuel H₂ generation over g-C₃N₄ nanosheet photocatalysts by the synergetic effect of noble metal-free Co₂P cocatalyst and the environmental phosphorylation strategy[J].*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2018, 6:816–826.
- [13] Li Y B, Jin Z L, Zhao T S. Performance of ZIF-67-derived fold polyhedrons for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J].*Chemical Engineering Journal*,2020,382:123051–123068.
- [14] Li N, Ding Y X, Wu J J, *et al.* Efficient, Full spectrum-driven H₂ evolution Z-scheme Co₂P/CdS photocatalysts with Co—S bonds[J].*ACS Applied Materials & Interfaces*,2019,11:22297–22306.
- [15] Sun Q Q, Yu Z B, Jiang R H, *et al.* CoP QDs with carbon skeleton as co-catalysts modified CdS nanorods for photocatalytic hydrogen production[J].*Nanoscale*,2020,37:19203–19212.
- [16] Liu Y X, Wang M, Li D, *et al.* Engineering self-doped surface defects of anatase TiO₂ nanosheets for enhanced photocatalytic efficiency[J].*Applied Surface Science*,2021,540:148330–148337.
- [17] Fan J S, Shi L, Ge H N, *et al.* Regulating the oxygen vacancy on Bi₂MoO₆/Co₃O₄ core-shell nanocage enables highly selective CO₂ photoreduction to CH₄ [J].*Advanced Functional Materials*,2025, 35:2412078.
- [18] Yin K, Chao Y G, Lv F, *et al.* One nanometer PtIr nanowires as high-efficiency bifunctional catalysts for electrosynthesis of ethanol into high value-added multicarbon compound coupled with hydrogen production [J].*Journal of the American Chemical Society*, 2021,143(29):10822–10827.
- [19] Zhao Y F, Zhang H, Chen J, *et al.* Interfacial electronic engineering of heterostructured Co₂P-MoNiP/NF nano-sea-urchin catalysts for efficient and stable hydrogen evolution via water/seawater splitting [J].*Chemical Engineering Journal*,2023,477:147092–147101.
- [20] Tang K L, Wang Z Q, Zou W X, *et al.* Advantageous role of Ir⁰ supported on TiO₂ nanosheets in photocatalytic CO₂ reduction to CH₄: Fast electron transfer and rich surface hydroxyl groups[J].*ACS Applied Materials Interfaces*,2021,13(5):6219–6228.
- [21] Li Z R, Wang P, Ren C Z, *et al.* Modulating the selectivity of CO₂ photoreduction by regulating the location of PtCu in a UiO-66@ZnIn₂S₄ Core-Shell nanoreactor[J].*ACS Catalysis*,2025,15:828–840.
- [22] Xu Z H, Yue W H, Li C C, *et al.* Rational synthesis of Au-CdS composite photocatalysts for broad-spectrum photocatalytic hydrogen evolution[J].*ACS Nano*,2023,17:11655–11664.
- [23] Zou Y P, Shen Y D, Gao P P, *et al.* Enhanced selective photocatalytic CO₂ reduction to CO on AuPd decorated Bi₂O_{2.33} nanosheets [J].*Journal of Environmental Chemical Engineering*,2024,12:112742–112754.
- [24] Qiu J H, Dai D L, Zhang L, *et al.* Photocatalytic conversion of sodium lignosulfonate into vanillin using mesoporous TiO₂ derived from MIL-125 [J].*Microporous and Mesoporous Materials*,2021,319:111043–111050.
- [25] Rawool S A, Pai M R, Banerjee A M, *et al.* PN heterojunctions in NiO:TiO₂ composites with type-II band alignment assisting sunlight driven photocatalytic H₂ generation [J].*Applied Catalysis B: Environmental*,2018,221:443–458. ■
- (上接第 162 页)
- [27] Chen J, Yao N, Wang R, *et al.* Hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline over Ni/TiO₂ catalysts prepared by sol-gel method [J].*Chemical Engineering Journal*,2009,148:164–172.
- [28] Wang Z, Huang X, Jia Y, *et al.* Localized surface plasmon resonance-induced bidirectional electron transfer of formic acid adsorption for boosting photocatalytic hydrogen production on Ni/TiO₂ [J].*Chemical Engineering Journal*,2024,482:148942.
- [29] Feng L, Rui M, Song H, *et al.* Pt/Al₂O₃ catalyst prepared from water-in-oil microemulsion and used in catalytic hydrogenation [J].*Progress in Reaction Kinetics & Mechanism*,2015,40(2):190–200.
- [30] Liu Y. Development of high efficiency nickel-based catalyst and its catalytic performance for hydrogenation of nitroaromatic hydrocarbons [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2021.
- [31] Zhang L, Zhou M, Wang A, *et al.* Selective hydrogenation over supported metal catalysts: From nanoparticles to single atoms [J].*Chemical Reviews*,2020,120(2):683–733.
- [32] Zhang S, Xia Z, Ni T, *et al.* Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO₂ enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature [J].*Journal of Catalysis*,2018,359:101–111.
- [33] Xu M, He S, Chen H, *et al.* TiO_{2-x}-modified Ni nanocatalyst with tunable metal-support interaction for water-gas shift reaction [J].*ACS Catalysis*,2017,7:7600–7609.
- [34] Song H, Wang J, Wang Z, *et al.* Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over Ni₂P/Ti-MCM-41 catalyst [J].*Journal of Catalysis*,2014,311(1):257–265.
- [35] Long J, Yoo Q, Xia J, *et al.* Modulating electronic density of active metal site via MXene intercalated by alkali ions for superior hydrogen production [J].*Applied Catalysis B: Environment and Energy*,2025,363:124823.
- [36] Etacheri V, Seery M K, Hinder S J, *et al.* Oxygen rich titania: A dopant free, high temperature stable, and visible-light active anatase photocatalyst [J].*Advanced Functional Materials*,2011,21:3744–3752.
- [37] Byrne C, Moran L, Hermosilla D, *et al.* Effect of Cu doping on the anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ photocatalysts: Theory and experiments [J].*Applied Catalysis B: Environment and Energy B*,2019,246:266–276.
- [38] Ling X, Wei Y, Zou L, *et al.* The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes [J].*Applied Surface Science*,2013,276:159–166. ■