

MOF基的光解水制氢催化剂研究进展

陈柏瑜 胡天丁 陕绍云 支云飞 张楚茹 吴琪

Research advances of MOF-based catalyst for photohydrolysis for hydrogen production

CHEN Baiyu, HU Tianding, SHAN Shaoyun, ZHI Yunfei, ZHANG Churu, WU Qi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211011.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[CeO₂/石墨烯的合成及其在光催化制氢中的应用](#)

Synthesis of CeO₂/graphene and its application in photocatalytic hydrogen production

复合材料学报. 2018, 35(3): 684–689 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.005>

[WS₂/g-C₃N₄异质结光催化分解水制氢性能及机制](#)

H₂ production performance of photocatalyst and mechanism of WS₂/g-C₃N₄ heterojunction

复合材料学报. 2021, 38(2): 591–600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001>

[MoS₂/Sb₂S₃复合光催化剂的制备及其可见光催化性能](#)

Preparation of MoS₂/Sb₂S₃ composite photocatalyst and its visible-light-driven photocatalytic activity

复合材料学报. 2019, 36(7): 1716–1727 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.002>

[多孔Co₃O₄纳米纤维用于锂-空气电池高性能正极催化剂](#)

Porous Co₃O₄ nanofibers applied as an efficient cathode catalyst for Li-air batteries

复合材料学报. 2021, 38(7): 2305–2312 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.006>

[Cu₂ZnSnS₄-CdS复合材料的制备及其在光催化制氢中的应用](#)

Preparation of Cu₂ZnSnS₄-CdS composite and its application in photocatalytic hydrogen production

复合材料学报. 2019, 36(9): 2169–2175 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181201.001>

[量子点/TiO₂复合光催化材料的研究进展](#)

Research advances on quantum dots/TiO₂ composite photocatalytic materials

复合材料学报. 2021, 38(3): 712–721 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.003>

MOF 基的光解水制氢催化剂研究进展



分享本文

陈柏瑜, 胡天丁*, 陕绍云*, 支云飞, 张楚茹, 吴琪

(昆明理工大学 化学工程学院, 昆明 650500)

摘 要: 随着能源枯竭和环境污染问题日益严重, 人们不得不将目光转向更加清洁环保的氢能源。光解水制氢技术是一种获取氢能源经济且清洁的理想方式, 通过光催化手段将太阳能转化为化学能也是一种很有前景的技术手段。然而如何选取高效、经济的光催化剂是制氢最关键的环节。金属-有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 由于比表面积大、孔尺寸可调节、结构易于修饰及活性位点丰富等特点, 使其成为光解水制氢理想的光催化剂候选材料。国内外学者就 MOFs 光解水制氢开展了大量的研究, 并且取得了丰硕的成果。本论文综述了 MOF 基材料作为催化剂在光解水制氢领域的研究进展, 总结了 MOFs 作为催化剂的优点和局限性, 并对 MOFs 及其相关材料在光催化水解制氢领域的发展前景提出展望, 以期对未来研究提供参考。

关键词: 金属-有机框架; 光催化; 催化剂; 水解; 制氢

中图分类号: TQ032 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-2073-16

Research advances of MOF-based catalyst for photohydrolysis for hydrogen production

CHEN Baiyu, HU Tianding*, SHAN Shaoyun*, ZHI Yunfei, ZHANG Churu, WU Qi

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The increasingly serious energy exhaustion and environmental pollution accelerates the development of clean hydrogen energy. Water splitting via photocatalysis technology provides an economical and clean way for the hydrogen production, converting solar energy into chemical energy through photocatalytic means is also a promising technical means. The rational selection of photocatalyst is the critical step for obtaining hydrogen energy in an efficient and economical way. Featuring the traits of large specific surface area, adjustable pore size, easy structure modification and abundant active sites, metal-organic frameworks (MOFs) are ideal candidates for photocatalytic hydrogen production scientists from domestic and foreign have carried out numerous researches on the water splitting with MOF-based photocatalysts. Currently, fruitful progresses have been achieved. In this paper, the state-of-the-art advances for the MOF-based materials as catalysts in the field of hydrogen production from splitting water was reviewed, and the advantages and limitations of MOFs as catalysts were summarized. The development prospect of MOFs and related materials in the field of photocatalytic hydrogen production was proposed, providing a valuable guideline for developing future photocatalysts.

Keywords: metal-organic frameworks; photocatalysis; catalyst; water splitting; hydrogen production

在过去的几十年里, 化石燃料的快速消耗造成的能源危机以及环境污染是人类有史以来面临最棘手的问题之一。为克服这一问题, 国内外研究者在开发太阳能、风能、地热能等各种可持续

能源方面开展了大量研究以替代化石能源。太阳能是迄今为止所有可再生能源中最丰富、最清洁的能源^[1-2]。氢燃料具有高效率、高燃烧值且环境友好的特点。采用太阳能驱动的水分解制氢是一

收稿日期: 2021-08-19; 修回日期: 2021-09-19; 录用日期: 2021-09-27; 网络首发时间: 2021-10-18 09:39:42

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211011.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (21766016); 云南省“万人计划”基金 (YNWR-QNBJ-2018-198); 昆明市科学技术局科技计划基金 (2019-1-G-25318000003480); 倪永浩院士工作站 (2019IC002); 云南省基础研究计划青年项目 (202001AU070023); 昆明市科学技术局科技创新要素聚集计划重点项目 (2019-1-A-24657); 云南省科技厅重大科技专项计划 (202002AB080002)

通信作者: 胡天丁, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为金属-有机框架材料 (MOFs) 的合成与催化反应机理的 DFT 计算研究

E-mail: teddyhu1991@163.com;

陕绍云, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为多孔环保材料 E-mail: shansy411@163.com

引用格式: 陈柏瑜, 胡天丁, 陕绍云, 等. MOF 基的光解水制氢催化剂研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2073-2088.

CHEN Baiyu, HU Tianding, SHAN Shaoyun, et al. Research advances of MOF-based catalyst for photohydrolysis for hydrogen production[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2073-2088(in Chinese).

种获取绿色、高效氢能源的可行方式，可从根本上解决环境污染和能源短缺问题^[3-4]。

光催化分解水是一种将太阳能转化为化学能的能源转化技术^[5]，自 20 世纪 70 年代 Fujishima 等^[6]发现以 TiO₂ 为电极在紫外光照射下将水分解成 H₂ 和 O₂ 以来，研究者在半导体光催化剂的研发上开展了大量的研究，也取得了丰硕的成果^[7-8]。目前，光催化剂种类繁多，例如 TiO₂^[9]、ZnO、CdS^[10]、C₃N₄^[11-12]、Bi_xOx_y(X=Cl, Br, I; x, y 为原子的个数)^[13] 及其复合异质结材料^[14]。然而，这些材料的光催化性能还有待提高。为解决这一问题，近年来的研究主要集中在高效光催化剂的设计以及合成上。由于具有较大的比表面积、有序的多孔结构和可调的框架结构以及金属团簇赋予的良好

理化性质，金属-有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 成为一些新型的光催化剂，在光解水制氢领域受到越来越多的关注^[15]。相比于其他传统无机半导体材料，MOF 基光催化剂具有如下优点：(1) MOFs 超高的孔隙率以及较大的比表面积可以确保反应物与催化剂表面活性位点充分接触，以提高催化性能；(2) MOFs 可调的结构有利于调节其光吸收范围；(3) MOFs 有序的多孔结构可以缩短电荷传递路径，从而提高电子-空穴 (e-h) 的分离效率；(4) 助催化剂或光敏剂可锚定于孔或框架，这有利于 e-h 对的分离^[16]。图 1 是 MOFs 适用于催化的结构特征：(1) 利用材料的金属节点；(2) 通过使用连接材料组装后作为催化位点；(3) 通过利用杂化材料的光电特性和配体对金属的电

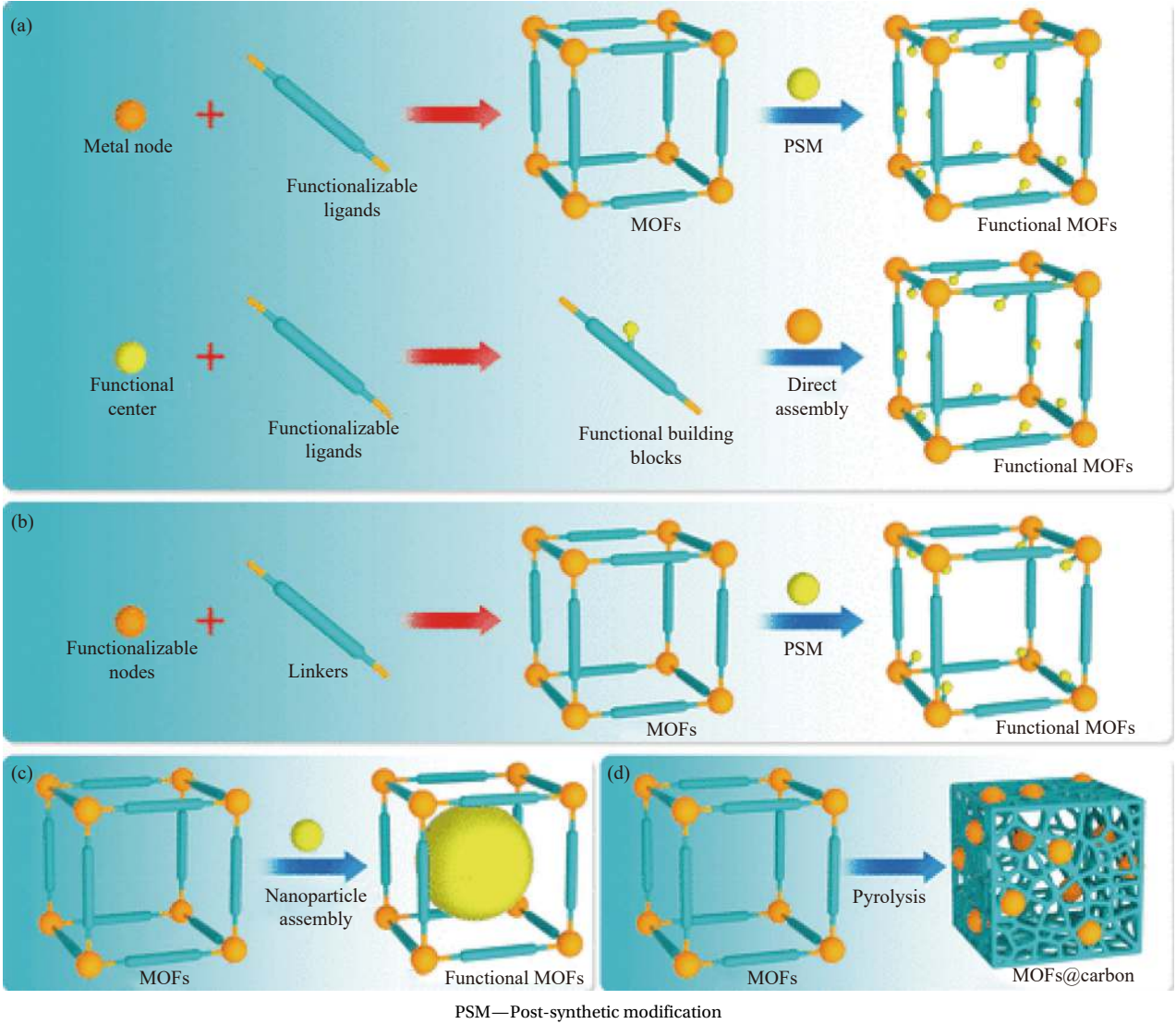


图 1 金属-有机框架 (MOFs) 适用于催化的结构特征^[19]

Fig. 1 Structural characteristics of metal-organic frameworks (MOFs) apply to catalytic^[19]

荷转移来实现光催化过程; (4) 作为包裹其他催化位点的主体; (5) 通过对合成后的 MOFs 框架的修饰; (6) 作为纳米颗粒或单位点催化剂的前驱体。综合上述特点, 在过去的几年里科研工作者们发表了大量的有关于 MOFs 催化的文章^[17-18]。

1 纯 MOFs 光催化剂

在传统光催化过程中, 超过带隙能量的光被半导体吸收导致电荷分离, 电子被激发从材料的价带(VB)跃迁到导带(CD), 留下带正电荷的空穴, 而光产生的载流子迁移到半导体的表面, 一旦载流子到达表面, 空穴和电子就可以在一定的条件下发生还原和氧化反应^[20]。现有的光催化剂性能还有待提高, 为解决这一问题, 近年来的研究主要集中在基于 MOFs 的高效光催化剂的设计和合成上。MOFs 应用于光催化的种类如图 2 所示, 学者们基于 MOFs 独特的结构, 采用光活性催化位点的锚定、掺杂以及 MOFs 作为催化剂前体的利用^[21]等策略制备出种类繁多的 MOFs 基催化剂。

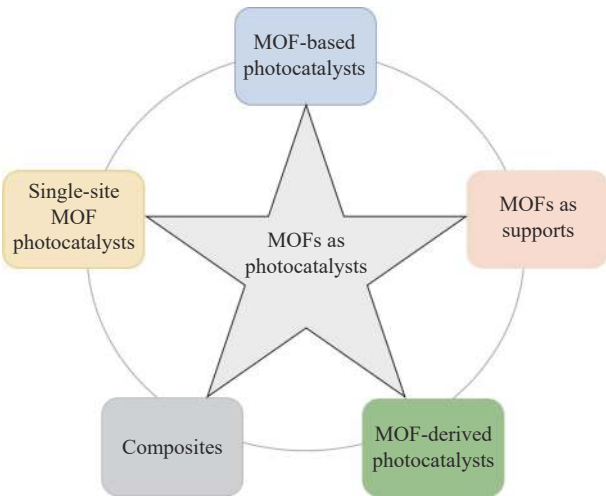


图 2 MOFs 应用于光催化的种类

Fig. 2 Types of MOFs used in photocatalysis

2007 年, Alvaro 等^[22]首次报道了 MOFs (MOF-5) 光催化活性, 在室温下将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、对苯二甲酸和三乙胺的混合物沉淀合成 MOF-5, 经过 CH_3Cl 洗涤后用来研究在水溶液中对苯酚的形状选择性光催化降解。2009 年, MOFs 首次被应用于光催化制氢^[16], 此后越来越多的 MOFs 材料应用于催化光解水制氢领域。常用于光解水制氢的 MOFs 材料包括锆基、铝基、镍基等。

Gomes 等^[23]研究了锆 (Zr) 基 MOF (UiO-66) 的光解水制氢性能。将 ZrCl_4 和 1, 4-苯二甲酸溶于

DMF 中, 高压反应釜加热反应后, 冷却至室温并用 CH_2Cl_2 反复洗涤真空干燥, 最终得到 UiO-66。发现其在紫外光 (370 nm) 下, 以甲醇或甲醇溶液/水为牺牲剂时, 光催化产氢速率为 2.4 mL/h。而在另一个报道中, 采用 2-氨基对苯二甲酸配体代替对苯二甲酸配制得的 UiO-66- NH_2 , 其析氢效率显著提高, 产氢速率高达 0.37 mmol/(h·g)。

Lan 等^[24]报告了一种非常稳定的 Al 基 MOF, $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{HTCS})_2$ (TCS=四 (4-羧基苯基) 硅烷) 被称为 AITCS-1, 其框架可以在王水溶液中至少维持 24h。以物质的量比为 1 : 5.3 : 6.0 : 5 700 的 H_4TCS 、氢氟酸水溶液、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 H_2O 为原料, 高压 220℃ 反应 3 天后以 1℃/h 的速度冷却至室温, 收集得到无色块状晶体, 即为 AITCS-1, 并用 XRD、PXRD 对其进行了表征。在可见光照射下, AITCS-1 对水/三乙醇胺 (TEOA) 混合物的水裂解析氢反应表现出较强的光催化活性, 平均产氢速率为 0.5 mmol/(h·g)。TEOA 作为牺牲电子供体, 向价带提供电子消除可见光产生的空穴, 从而提高电荷分离效率, 因此 AITCS-1 导带内光生电子可将 H^+ 还原为 H_2 , 其 MOFs 光催化剂机制图如图 3 所示。

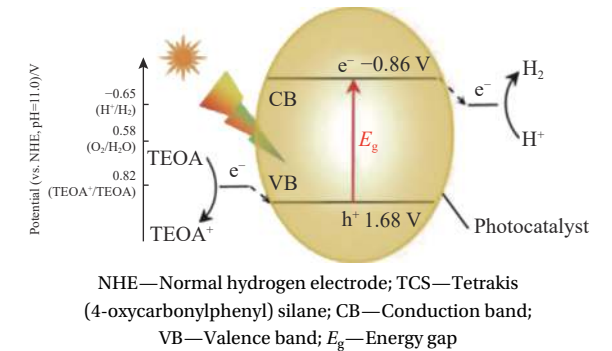


图 3 $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{HTCS})_2$ (AITCS-1) 在水和三乙醇胺 (TEOA) 混合溶剂中光催化裂解水的机制^[24]

Fig. 3 Mechanism of the photocatalytic water splitting process of $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{HTCS})_2$ (AITCS-1) in mixed solvents of H_2O and triethanolamine (TEOA)^[24]

Feng 等^[25]以 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、KOH 和 2-巯基嘧啶为原料, 在 348 K、物质的量比为 1 : 2 : 2 的水热条件下反应 6 h, 合成了一种二维层状的镍 (Ni) 基 MOF $[\text{Ni}_2(\text{PymS})_4]_n$ (PymS = 2-巯代嘧啶), 并用于在发光二极管照射下的高效析氢催化剂。该 MOFs 由双核 $[\text{2Ni}_2\text{S}]$ 和 2-巯代嘧啶作为有机连接剂, 双核镍节点赋予了 $[\text{Ni}_2(\text{PymS})_4]_n$ 光催化高效析氢能力, 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 显示

了 $[\text{Ni}_2(\text{PymS})_4]_n$ 为层状沉积的纺锤状晶体。此外，催化剂的二维结构促进了镍活性节点的暴露，从而提高了催化剂催化性能。

Hu 等^[26] 提出了一系列含 3d-4f 元素化合物构建的 MOFs 材料 $([\text{Ln}_2\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{pydc})_6(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot\text{I}_8)$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$; pydc = 吡啶-2, 5-二羧酸酯)，通过 X 射线粉末衍射 (PXRD) 确认它们是基于轮桨状二级建筑单元 (SBUs) 和金属寡聚体的六连接框架，轮桨状 SBUs 通过 6 个金属配体与 6 个等效邻体相连，生成具有三角形螺旋通道状的三维框架。这些材料均采用紫外线照射来活化高效析氢反应，发现镧基 MOFs 具有最佳的析氢效果，高达 2.26 mmol/(h·g)。作者又对钆 (Gd) 基 MOF $[\text{Gd}_2\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{pydc})_6(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot\text{I}_8$ 的析氢效果进行了研究，结果表明前三个周期的析氢速率稳定，但是三次循环过后，析氢效果明显下降。

由于其可调节的结构和独特的半导体性质，因此 MOFs 作为光催化水裂解制氢催化剂成为研究热点。此外，还有许多基于 MOFs 的催化剂被报道，例如 Ti-MIL-125- NH_2 (MIL: 拉瓦锡研究所材料)^[27]、Fe-MIL-100^[28]、Co-MOF^[29] 等。

2 负载单原子的 MOF 基光催化剂

单原子催化剂以最大的原子效率，对氧化、氢化、电催化等多种反应表现出优异的催化性能。将金属原子固定在载体上得到单原子催化剂是一类新型催化剂，其由于具有很好催化效果而受到越来越多的关注^[30]。MOFs 具有许多潜在的配位位点、缺陷和孔隙，可以锚定金属原子，是镶嵌稳定单原子的理想载体^[31]。

由于乙二胺四乙酸 (EDTA) 配体能够有效捕获一个金属离子，因此 Li 等^[32] 利用 MOF-808 作为一个平台，交换固定在 Zr_6 簇金属节点上的 EDTA 配体和甲酸配体，在 200℃ 氢气气氛中还原后，合成了一系列稳定的 MOF-808-EDTA 包裹的单原子金属催化剂 (Pt、Pd、Rh、Ru、Cu、Co、Ni)。图 4 显示 MOF-808-EDTA 负载的单原子铂 (Pt) 催化剂，其具有较高的稳定性和良好的光催化析氢活性，光催化产氢效率为 68.33 mmol/(h·g)。Zuo 等^[33] 研究了一种负载单原子 Pt 的 2D-MOFs 纳米片，Pt 含量为 12.0wt%，二维 MOFs 纳米片的厚度达到 (2.4 ± 0.9) nm，其光催化产氢效率为 11.32 mmol/(h·g)。

Fang 等^[31] 以 $\text{AlCl}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 和 4, 4', 4'', 4'''-(卟啉-

5, 10, 15, 20-四烷基) 四苯甲酸酯 (H_2TCPP) 为原料，在 180℃ 下进行水热合成 Al-TCPP，使用 Al-TCPP 作为支撑材料，将 Pt(II) 金属化到卟啉中心生成 Al-TCPP-Pt(II)，通过 Al-TCPP 在 180℃ 氢气气氛下还原得到 Pt 原子，从而在 Al-TCPP 成功地负载 Pt 原子，高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 证明了大量 Pt 单原子的存在。通过光谱表征和密度泛函理论 (DFT) 计算表明，Pt 的引入可以产生高效的电子转移通道，从而提高氢结合能，使得产氢活性显著提高。图 5 展示了负载 Pt 单原子的 MOF 基材料光催化产氢机制，在 Al-TCPP 中引入单个 Pt 原子，打开了一个高效的电子转移通道，提高了氢键结合能，从而显著提高了材料催化产氢活性，这为其他负载单原子的 MOF 基催化剂催化产氢机制提供了参考。

He 等^[34] 将 ZrCl_4 、苯甲酸和 H_2O 溶于 N, N-二

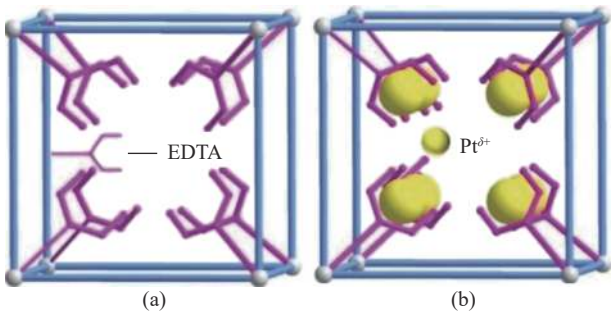


图 4 (a) 金属有机框架-808-乙二胺四乙酸 (MOF-808-EDTA) 模型图；(b) 封装单原子 Pt 的 MOF-808-EDTA 模型图^[32]

Fig. 4 (a) Metal-organic frameworks-808-ethylenediaminetetraacetic acid (MOF-808-EDTA) model diagram; (b) Model diagram of MOF-808-EDTA encapsulating a single atomic Pt^[32]

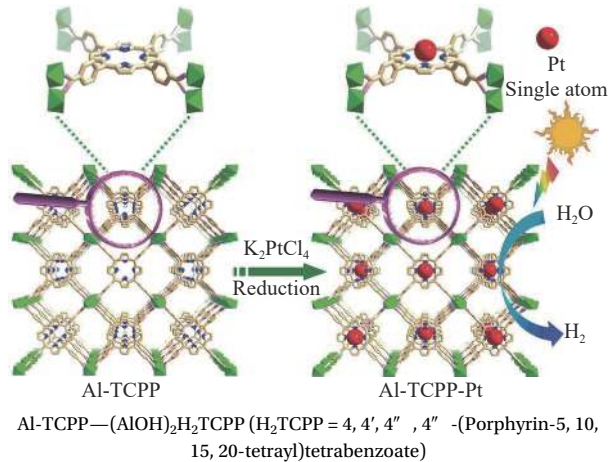


图 5 Al-TCPP-Pt 光催化制氢机制图^[31]

Fig. 5 Schematic illustration showing the synthesis of Al-TCPP-Pt for photocatalytic hydrogen production^[31]

甲基甲酰胺 (DMF) 中, 经磁力搅拌后加入四 (4-羧基苯基) 卟啉 (TCPP), 搅拌后的均匀溶液在高压反应釜中 120℃ 反应 24 h, 产物离心得到 MOF 中空纳米管 (HNTM)。采用溶剂热法, 在 80℃、4 h 条件下, 分别用 IrCl₃、H₂PtCl₆、RuCl₃、H₂AuCl₄ 和 H₂PdCl₆ 水溶液与 HNTM 在 DMF 溶液中反应, 将多种贵金属 M (Ir、Pt、Ru、Au、Pd) 单原子嵌入到 HNTM 卟啉配体中得到负载单原子的 MOFs, 记为 HNTM-M。在可见光下进行了光催化产氢实验, 结果表明 HNTM-Ir/Pt 的产氢速率为 0.20 mmol/(h·g), 分别是 HNTM-Pt 和 HNTM-Ir 的 3.6 倍和 27 倍。通过电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定 Ir 和 Pt 的质量载荷分别为 1.05wt% 和 2.54%, 能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 映射图像显示, C、N、O、Zr、Ir 和 Pt 均匀分布在整个体系结构中。HNTM-Ir/Pt 析氢活性显著提高的原因可能在于: (1) 改善了载流子的分离, 降低了电荷转移阻力; (2) 卟啉-Ir 单元作为光敏剂和卟啉-Pt 单元作为催化剂产生的协同效用提高了光催化性能。以上表明, 某些负载多种单原子的 MOF 基光催化剂的催化产氢效果好于负载一种单原子的 MOF 基光催化剂。

虽然目前已经有一些关于负载单原子 MOFs 作为光解水制氢催化剂的综述报道^[35], 但是单原子 MOFs 光催化剂的研究还处于初级阶段。目前的研究大多使用贵金属制备单原子, 这阻碍了负载单原子 MOFs 催化剂的发展, 利用非贵金属制备负载单原子的 MOFs 材料用于光催化制氢将是未来的研究重点。

3 MOF 基复合材料光催化剂

在光解水制氢的复合材料中, MOFs 既可作为光吸收剂又可作为载体, 甚至是异质结的一部分。在 MOFs 与其他材料组成的复合材料中, MOFs 所具有结构适应性、灵活性、高孔隙率和有序晶孔的优点, 与各种功能材料所具有独特的光、电、磁和催化性能的优点结合时, 使 MOFs 复合材料结合继承各组分的优点, 因而得到广泛的应用^[36]。迄今为止, MOFs 已成功地与各种功能材料结合得到新的 MOFs 复合材料 (图 6), 包括金属纳米粒子/纳米棒 (NPs/NRs)、氧化物、量子点 (QDs)、多金属氧酸盐 (POMs)、共价有机框架 (COFs)、聚合物、石墨烯、碳纳米管 (CNTs)、生物分子等^[37]。比较经典的 MOFs 复合材料有:

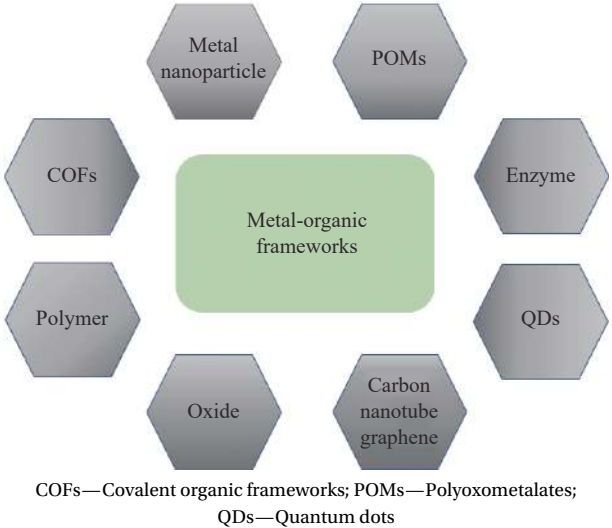


图 6 MOFs 复合材料种类

Fig. 6 Types of MOFs composites

Pd/MIL-100(Al)、Fe₃O₄@ZIF-8、CdS/ZnS@MOF-5^[38]、ZIF-8/g-C₃N₄^[39]、Na_x-C₃N₄/Pt@UiO-66^[40]、Cu-均苯三甲酸 (Cu-BTC)、ZnO/GO^[41]、Cd_{0.2}Zn_{0.8}S@UiO-66-NH₂^[42] 等。

本节主要介绍 MOFs 复合金属纳米粒子材料、MOFs 复合 POMs 材料、MOFs 复合 COFs 材料。

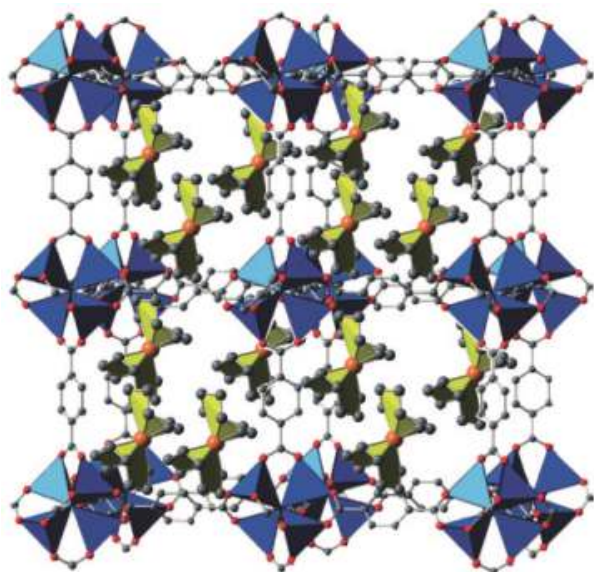
3.1 MOFs 复合金属纳米粒子光催化剂

金属纳米粒子 (MNPs) 可将光生电子转移到 MOFs 中, 并且具有较高的表面能、易于聚集和融合等独特的物理化学性质以及潜在的实际应用而得到了广泛的研究^[43]。但是 MNPs 也具有存储、处理和应用困难等问题, 需要将 MNPs 包裹在具有封闭孔隙空间的结构中应用。MOFs 具有良好的热稳定性, 并且拥有纳米级孔洞和开放式通道, 可作为孔隙尺寸可控的金属纳米颗粒的载体, 有利于其在催化等方面的利用^[44]。

Claudia 等^[45] 将 PdCl₂ 混合到 10vol% HCl 水溶液中, 在 300 K 下搅拌直至完全溶解, 制备了四氯钯酸 (H₂PdCl₄) 的溶液, 将 MIL-100(Al) 浸在 H₂PdCl₄ 溶液中, 在 553 K 的 Ar/H₂ 气流 (0.5 L/min) 中加热 6 h, 使 PdCl₄²⁻ 离子还原, 成功合成了镶嵌分散 Pd 纳米粒子的 MOFs 材料, Pd 纳米粒子平均尺寸在 2.5 nm 左右, Pd/MIL-100(Al) 复合材料的金属含量为 10wt%, 且 Pd 纳米粒子的引入改变了 MIL-100(Al) 的孔结构, 使得新材料的析氢效果几乎是原始材料的两倍。为了表征 MIL-100(Al)/Pd 中氢吸收引起的晶体结构变化, 在室温下进行了不同氢气压力下的原位 X 射线衍射 (XRD) 测试,

采用扫描电子显微镜 (SEM) 进行微观结构分析。

Sabo 等^[46] 通过改变前驱体溶液的浓度来控制金属负载量的方法, 在 CHCl_3 中使用 $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ (acac =乙酰丙酮) 溶液制备 1wt% Pd@MOF-5 ($\text{MOF-5} = [\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3](\text{bdc}=\text{苯二甲酸二甲酯})$) 溶液, 具有较高的催化反应活性, 且与负载在活性碳上的 Pd 相比, 负载于 MOF-5 上 Pd 的催化活性更高。Schroeder 等^[47] 以 MOF-5 为主框架, 获得了纳米复合材料体系 $\text{MNP@MOFs}(\text{M}=\text{Pd}, \text{Au}, \text{Cu})$, 其中 MNPs 主要通过前驱体的氢解嵌入到 MOFs 孔中。 $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]_{3.5}\text{@MOF-5}$ ($\text{cod} = 1, 5$ -环氯乙烷, $\text{cot} = 1, 3, 5$ -环氯乙烷) 模型如图 7 所示, 通过气相负载挥发性化合物 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ 在完整的 MOF-5 框架孔内水解生成钌 (Ru) 纳米粒子, 将干燥、活化的 MOF-5 粉末和 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ 放置史莱克管中, 将管子抽真空, 30°C 真空保存 6 天, 获得一种黄色复合材料, 即 $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]_{3.5}\text{@MOF-5}$, 粒径范围为 1.5~1.7 nm。通过元素分析, 每个 MOF-5 分子式单位的 $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ 分子数为 3.5, 复合材料的 XRD 谱图表明 $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ 和 MOF-5 并不是简单叠加。



cod—1, 5-Cyclochloro ethane; cot—1, 3, 5-Cyclochlorine ethane

图 7 $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]_{3.5}\text{@MOF-5}$ 模型^[47]

Fig. 7 Model of $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]_{3.5}\text{@MOF-5}$ ^[47]

然而, MOF-5 有时不稳定, 这一特性可能会限制其作为支撑框架的实用性^[48]。MOF-177 相较于 MOF-5 更加稳定, 并且对较大的金属有机前体具有更宽的孔隙窗口^[49]。一系列挥发性的前体被加载到去溶剂化的 MOF-177 中, 合成了比较

有代表性的纳米粒子复合材料 Pd@MOF-177 以及 Cu@MOF-177 , Pd 和 Cu 纳米粒子在 3 nm 左右, 并且在形成过程中 MOF-177 孔架结构基本保持不变。Proch 等^[50] 将干燥、活化的 MOF-177 粉末和 $\text{Me}_3\text{PtCp}'$ (Cp' =甲基环戊二烯基) 样品放入由玻璃隔开的双腔管中, 并在 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 扩散泵静态/动态 (每小时更新真空) 真空 12 h, 最终生成一种白色粉末, 即为 $[\text{Me}_3\text{PtCp}']_4\text{@MOF-177}$ 。将 $[\text{Me}_3\text{PtCp}']_4\text{@MOF-177}$ 样品置于高压反应釜中, 通过气相加载再氢解, 成功地合成了 Pt@MOF-177 。Pt@MOF-177 的 PXRD 测量显示, MOF-177 主晶格在负载和还原 Pt 前驱体 $\text{Me}_3\text{PtCp}'$ 过程中保持不变, 其中 2~5 nm 的 Pt 纳米粒子嵌入到框架结构不变的 MOF-177 中。通过 TEM 发现粒径高达 5 nm 的粒子, 表明 Pt 粒子发生团聚, 在微晶边缘没有观察到明显的 Pt 团聚现象。

化学性质稳定的 ZIF-8 以及 ZIF-90 可作为宿主基质, Esken 等^[51] 通过 $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ 气相渗透和氢还原, 使 ZIF-8 和 ZIF-90 负载 Au 纳米粒子。根据高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM)、电子断层扫描 (ET)、紫外可见光谱 (UV-Vis) 测量结果表明, Au@ZIF-90 中的金属团簇均匀分散并稳定在晶体和完整的 MOF 基体中, 醛基作为锚点, 更有效地抑制了颗粒的生长和大小分散。Jiang 等^[52] 报道了利用 ZIF-8 通过简单的连续沉积-还原方法, 在 MOFs 基体上得到 Au@Ag 核-壳纳米粒子, 颗粒大小在 2~6 nm 之间, 具有一定的聚集性。还可以通过固体磨削 $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ 和 ZIF-8 制备了不同 Au 负载的 Au@ZIF-8 纳米复合材料^[53]。与 ZIF-8 相比, ZIF-90 的官能基团可以定向锚定中间的较小稳定且分散的金属纳米粒子。此外, Li 等^[54] 将二茂镍 ($\text{Ni}(\text{cp})_2$) 在 Ar/H_2 气流中 300°C 、3 h 通过气相加载然后还原, 引入真空的 ZIF-8 中, 以此来制备 Ni@ZIF-8 , PXRD 测试表明 Ni 被均匀地分散到 ZIF-8 框架中, ZIF-8 主体框架在整个过程中保持良好, TEM 进一步表征了 ZIF-8 固化 Ni 纳米粒子的形貌, TEM 结果与 PXRD 结果吻合较好, 直接证明了高度分散的 Ni 纳米粒子已被 ZIF-8 固定化并控制在较小的粒径范围内。

Horiuchi 等^[55] 采用溶剂热法以钛酸 (四) 正丙脂 (TPOT)、对苯二甲酸- NH_2 ($\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$)、DMF 和甲醇为原料在 423 K 条件下, 反应釜中进行溶剂热反应 48 h。然后采用光沉积的方法在 Ti-MOF-NH_2 上沉积了 Pt 纳米颗粒作为辅助催化剂, 将含

有 Ti-MOF-NH₂、H₂PtCl₆ 甲醇溶液、DMF 和甲醇的悬浮液在 5 mW/cm² 的 100 W 高压汞灯的紫外光照下搅拌 3 h，所得沉淀物经离心、洗涤、干燥得到负载 Pt 纳米粒子的 Ti-MOF-NH₂。通过 XRD、UV-Vis、ESR 表征证实得到了产物 Pt/Ti-MOF-NH₂。根据连接簇电荷转移 (LCCT) 机制制氢的特点，发现钛氧团簇的 CB 边缘位置适合从有机配体的激发态进行有效的电荷转移。因此，Ti-MOF-NH₂ 可作为可见光响应材料，用于光催化制氢反应。Ti-MOF-NH₂ 的作用机制通过图 8 所示的 LCCT 机制可以有效地产氢。

上述 MOF 基光催化剂表现出高效的析氢效果且材料框架结构稳定。此外，表 1 总结了近年来比较有代表性的 MOFs 金属纳米颗粒复合材料作为光解水制氢的催化剂。

3.2 MOFs 复合多金属氧酸盐 (POMs) 光催化剂

POMs 在均相和多相反应中都表现出优异的催化性能。Zhang 等^[63] 根据典型的三步溶剂热反应制备出三元催化剂结晶多氧钛簇/CdS/MIL-101 (PTC/CdS/MIL-101)，并解释了 MOFs 与 POMs 复合材料催化水裂解产氢机制 (图 9)：(1) 制备晶体 MIL-101；(2) 采用水热法，在 180℃ 下用 Cd(CH₃COO)₂·2H₂O 和二甲基亚砷处理 12 h，将硫化镉 (CdS) 纳米颗粒装入 MIL-101 中；(3) 在 CdS/MIL-101 空腔中通过原位水热反应合成了多氧钛团簇 (PTC)。在 420 nm 的可见光下，以甲醇为自牺牲试剂，在没有贵金属 (Pt 或 Pd) 促进剂的情况下，没有检测

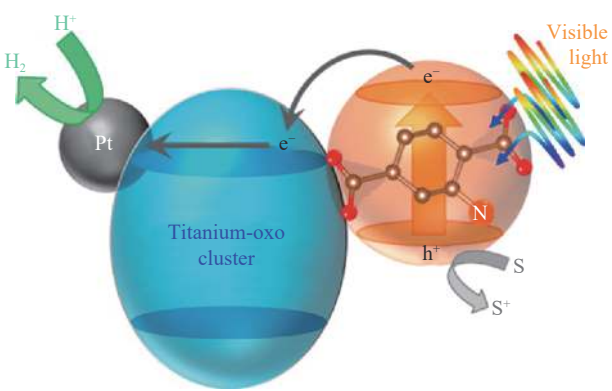


图 8 基于连接簇电荷转移 (LCCT) 机制的 Pt 负载 Ti-MOF-NH₂ 光催化制氢反应机制图^[55]

Fig. 8 A schematic illustration of photocatalytic hydrogen production reaction over Pt-supported Ti-MOF-NH₂ on the basis of the ligand-to-cluster charge transfer (LCCT) mechanism^[55]

到光催化产氢活性。二元材料 CdS/MIL-101 的产氢速率最低，为 1.9 mmol·(g_{CdS}·h)⁻¹，PTC-19/CdS/MIL-101 产氢率最高，为 94.9 mmol·(g_{CdS}·h)⁻¹，比二元材料 CdS/MIL-101 高 50 倍以上，比 PTC-3/CdS/MIL-101 高 1.5 倍以上。在二元 CdS/MIL-101 体系中加入 PTC 后，能有效提高可见光下的产氢活性。由于 PTC 的有机功能化作用，通过提高 PTC 中有机基团的芳香性，PTC/CdS/MIL-101 三元体系的可见产氢活性进一步增强。XRD 谱图证实了 PTC 组分的形成，SEM 显示了 PTC/CdS/MIL-101 具有与纯 MIL-101 相似的晶体形貌。TEM 和 HRTEM 图像表明，CdS 颗粒的尺寸非常小并且高度分散在 MIL-101 上。

表 1 有关 MOF/纳米颗粒复合材料作为可见光照射下的光催化析氢反应的催化剂							
Table 1 MOF/nanoparticle composites as catalysts for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation							
Photocatalyst	Bandgap E _g /eV	Sacrificial agents	Co-catalysts	H ₂ Production rate/(mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹)	Recycled times	Solution stability/h	Ref.
TiO ₂ @ZIF-8	3.28	Methanol	—	0.25	4	24	[56]
MOF-199/Ni	—	Triethanolamine	Pt	24.40	3	9	[57]
Ru-Pt-UiO-67	—	N, N-Dimethylacetamide	—	34.00	3	30	[58]
Pt@MIL-125/Au	—	Triethanolamine	—	1.74	3	6	[59]
Calix-3/Pt@UiO-66-NH ₂	—	Methanol	—	1.53	3	9	[60]
Ni-MOF-74-CdS/Co ₃ O ₄	1.97	Lactic acid	—	0.58	4	20	[61]
ZIF-9/Zn _{0.8} Cd _{0.2} S	—	Triethanolamine	—	6.42	—	—	[62]

Zhang 等^[64] 报道了一种多金属氧酸盐/MOFs (POMs/MOFs) 复合材料，以 Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄ 二级构建单元 (SBUs) 构建 MOFs，以 [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy: 联吡啶) 衍生的二羧酸有机配体 (H₂L) 为节点，使多金属氧酸盐被封装在多孔磷光 MOFs 中，

从而得到新型光催化产氢 MOFs 复合材料，其在可见光照射下，产氢速率为 0.70 mmol·h⁻¹·g⁻¹。

Li 等^[65] 报道了一种 MOFs 光催化剂的复合制备方法，以 MIL-125-NH₂、甲醇、三 (2-吡啶甲基) 胺 (TPA) 为原料，在连续搅拌下引入

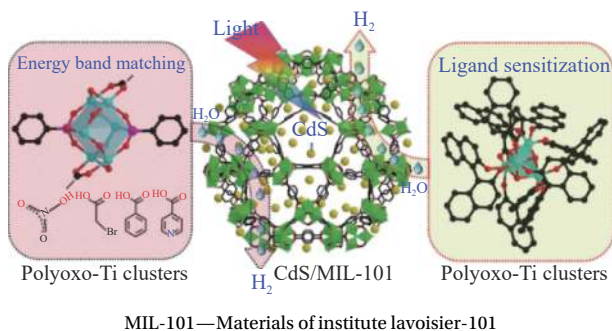


图9 结晶多氧钛簇/CdS/MIL-101 (PTC/CdS/MIL-101) 催化水裂解制氢示意图^[63]

Fig. 9 Schematic diagram of polyoxo-titanium clusters/CdS/MIL-101 (PTC/CdS/MIL-101) catalytic water cracking for hydrogen production^[63]

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 再经过甲醇洗涤后 50°C 真空干燥, 将钴 (Co) (II) 分子 ($[\text{Co}(\text{II})(\text{TPA})\text{Cl}][\text{Cl}]$) 包裹在 MIL-125- NH_2 中, 合成复合催化剂 $\text{Co}(\text{II})@\text{MIL-125-NH}_2$, 其产氢速率为 $0.55 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})$, 要明显好于 MIL-125- NH_2 的催化产氢效果。UV-Vis 光谱表明, $\text{Co}(\text{II})@\text{MIL-125-NH}_2$ 的吸收峰由于 $\text{Co}(\text{II})$ 分子的引入而红移到 900 nm 。 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物在光照后几乎保留了 Co^{2+} 顺磁性, 由此进一步支持了 $\text{Co}2@\text{MIL-125-NH}_2$ 中 MOFs 与 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物之间有效的电荷转移, 从而提高了光催化水裂解产氢速率。上述科研成果表明, MOFs 为配合物的多相化提供了理想的平台, 为 MOF 基材料的高效光催化开辟了新的道路。

3.3 MOFs 复合 COFs 光催化剂

共价有机框架 (COFs) 是一种类似于 MOFs 的多孔材料, 仅由配体组成。COFs 在光催化反应中具有广泛的应用, 其与 MOFs 的结合可以显著提高光催化产氢性能。

Zhang 等^[66] 选择基于 TpPa-1-共价有机框架 (TpPa-1-COF) 的席夫碱和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 构建复合材料, 该复合材料具有高比表面积、多孔性等特点。 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1-COF}$ 杂化材料的 PXRD 谱图表明了 TpPa-1-COF 的形成以及 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 在所产生的一系列杂化材料中的结构完整性。热重分析 (TGA) 表明, TpPa-1-COF、 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1-COF}$ 杂化材料系列的热稳定性高达 400°C 。TEM 图像证明了 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 纳米颗粒均匀分布在 TpPa-1-COF 表面, HRTEM 结果显示了 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1-COF}(4:6)$ 中 COF 的多孔结构。 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1-COF}(4:6)$ 杂化材料在可见光下以抗坏血酸钠 (SA) 为牺牲剂、以 Pt 为助催化剂时催化产氢活性最高, 为 $0.02 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})$,

比杂化前的 TpPa-1-COF 活性高出近 20 倍, 另外 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1-COF}(4:6)$ 杂化材料具有较高的光催化稳定性, 经过 20 次光催化后, 其 XRD 谱和形貌基本保持不变。MOFs 复合 COFs 材料催化系统的机制如图 10 所示, 在 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1-COF}$ 中, TpPa-1-COF 的组分具有优异的光吸收能力, 并在可见光照射下起到光捕获作用。TpPa-1-COF 的光生电子从 VB 迁移到导带 CB, 通过共价连接进一步快速转移到 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 CB, 以确保光生电子和空穴的反向迁移。 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 导带中成功分离的电子在 Pt 助催化剂下进行 H_2 还原, TpPa-1-COF 的 VB 中留下的空穴被 SA 捕获。

Zou 等^[67] 提供了一种新的思路, 利用合成后共价改性制备多孔 MOFs/COFs 复合材料。苯甲酸修饰共价三嗪基骨架 (B-CTF-1) 与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$, 将一定量的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 和 B-CTF-1 粉末放入圆底烧瓶中加入干的 DMF, 在惰性气氛下水浴超声处理, 向上述分散体中加入 N-(3-二氨基丙基)-N'-苄基二亚胺盐酸盐 (EDC)、1-羟基苯并三唑和 N,N-二异丙基乙胺, 超声辅助搅拌 1 h 后室温搅拌 45 h, 最后 60°C 真空干燥, 获得 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})/\text{B-CTF-1}(\text{TBC})$ 样品。XRD 衍射峰表明, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 在 B-CTF-1 上固定, 成功的合成了 TBC。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 在 B-CTF-1 存在下, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 中的胺基有效地转化为酰胺键。光催化结果表明, 15wt%TBC 在可见光照射下的产氢量超过 $0.36 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})$, 是 B-CTF-1 的两倍。光化学分析表明, MOF/COF 杂

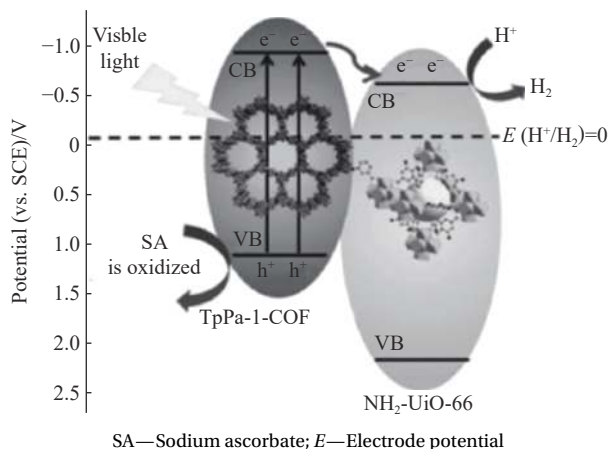


图10 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1}$ -共价有机框架 ($\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1-COF}$) (4:6) 杂化材料制氢机制示意图^[66]

Fig. 10 Mechanism schematic of hybrid material $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1}$ -covalent organic framework ($\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{TpPa-1-COF}$) (4:6) for photocatalytic hydrogen production^[66]

化材料优异的光催化性能是由 B-CTF-1 与 MOFs 之间形成了酰胺键。因此, 合成合理有效的共价键, 有利于提高光催化剂的电荷分离能力和稳定性。

4 MOFs 衍生的光催化剂

由于 MOFs 结构具有适应性、灵活性、大孔径以及稳定性好, 因此衍生出一些广泛应用于光催化反应中以 MOFs 为模板的衍生复合材料。

4.1 MOFs 衍生的氧化物光催化剂

Dekrafft 等^[68] 将 MIL-101 分散在 HCl 中, 加入二(2-羟基丙酸)二氢氧化二铵合铁 (TALH), 在室温下搅拌 2 h, 离心并干燥, 得到 TiO₂ 包裹的 MIL-101(Fe) 粒子, 将 MIL-101@TiO₂ 复合材料在 550℃ 的空气中煅烧 16 h, 得到深红色的 Fe₂O₃@TiO₂ 粉末。PXRD 结果表明, MIL-101 在包裹条件下没有分解, TEM 显示 Fe₂O₃@TiO₂ 颗粒与原始 MIL-101 颗粒相似, 核-壳粒子的 XRD 谱图说明氧化钛的壳是非晶态的。在可见光下以三乙醇胺 (TEA) 为牺牲剂、Pt 为助催化剂, Fe₂O₃@TiO₂ 产氢量为 0.63 mmol/(h·g)。

Yan 等^[69] 采用 MIL-125-NH₂ 固态热解法制备 Pd 纳米颗粒, 得到负载 Pd 的分层 TiO₂。利用 TEM、HRTEM 和 XPS 观察分析, 证实了 Pd 粒子有效地负载在 TiO₂ 表面。Pd 修饰后的 TiO₂ 对氢的光催化活性明显增强, 这主要是由于改善了光吸收、光致电子-空穴对的高效分离和迁移。Valero-Romero 等^[70] 将 MIL-125(Ti) 分散在甲醇中, 然后加入适量 Fe(NO₃)₃·9H₂O, 也采用了固态热解法, 以 Fe/MIL-125 晶体为原料合成了掺铁的 TiO₂(图 11), 该技术可应用于制备其他 MOFs 衍生的氧化物催化剂材料。通过元素映射、XPS、UV-Vis 谱和光致发光谱 (PL), 证实了 TiO₂ 晶格中存在高度分散的 Fe³⁺ 离子, 这导致了光响应向可见光的明显红移, 降低了低铁含量时电子-空穴对的复合率, 当铁含量为 0.15wt% 和 0.5wt% 时, 其光催化效果最佳。

Zhao 等^[71] 利用 2-甲基咪唑、Zn(Ac)₂ 和四异丙氧基钛 (Ti(OiPr)₄) 加入高压反应釜中, 在 200℃ 下加热 24 h, 将 Ti 前驱体包封在 ZIF-8 中, 水解得到 TiO₂@ZIF-8, 然后用盐酸对 TiO₂@ZIF-8 中的 ZIF-8 进行刻蚀, 得到微孔的 TiO₂。TEM 结果显示, ZIF-8、Ti(OiPr)₄@ZIF-8、TiO₂@ZIF-8 形貌相似, 经 Ti(OiPr)₄ 液相浸渍后, ZIF-8 的形貌没有变化。PXRD 图显示出清晰的衍射峰, 说明 ZIF-8

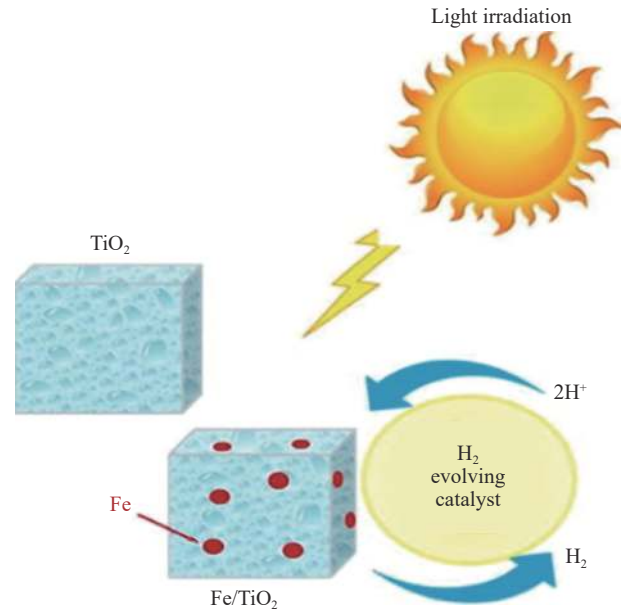


图 11 掺 Fe 的 TiO₂ 用于可见光下催化产氢^[70]
Fig. 11 Fe-loaded TiO₂ catalyzes hydrogen production under visible light^[70]

在整个包封和水解过程中都能保持良好的结晶度。以甲醇为牺牲剂、Pt 为助催化剂, 在可见光下进行光催化制氢实验, 最佳的 TiO₂ 产氢速率为 2.46 mmol/(h·g), 是非多孔 TiO₂ 的 3.16 倍, 这是一种以 MOFs 为模板合成高比表面积大孔金属氧化物的新方法, 但也增加了制备成本。

4.2 MOFs 衍生的硫化物光催化剂

除 MOFs 衍生的氧化物催化剂, MOFs 衍生的硫化物催化剂也被广泛应用于光催化制氢。Zhao 等^[72] 通过 Zn 和 Ni 掺杂 Cd-MOF, 进行溶剂热硫化和热退火, TEM 结果表明合成了一个平均尺寸为 12 nm 且分布均匀的 NiS/Zn_xCd_{1-x}S 异质结系列。元素映射和电子色散谱 (EDS) 结果表明, Ni 和 Zn 元素成功掺杂到 Cd-MOF 中, 并均匀分布在 Ni-Zn_xCd_{1-x}-MOF。其中 NiS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 为最优组, 在可见光照射下, 以 Na₂S 和 Na₂SO₃ 为牺牲供体, 产氢量为 16.78 mmol/(h·g)。

Luo 等^[73] 以咪唑分子筛骨架 67 (ZIF-67) 为前驱体, 通过水热硫化和热处理制备了 Co₉S₈ 十二面体网箱结构材料, 通过水热反应使 Co₉S₈ 表面生成一层 ZnIn₂S₄ 纳米片, FESEM 图像显示, ZnIn₂S₄ 纳米片均匀地包覆在 Co₉S₈ 网箱表面, 形成 Co₉S₈@ZnIn₂S₄ 异质结构, TEM 图进一步显示了 Co₉S₈@ZnIn₂S₄ 的分层空心结构。紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 表明, Co₉S₈@ZnIn₂S₄ 杂化膜表现出较强的可见光吸收。Co₉S₈@ZnIn₂S₄ 促进了电子-

空穴对的分离和运输，提供了较大的比表面积，并且优化后的复合材料 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 在可见光下具有良好的分解水活性，在不需要助催化剂的情况下，产氢效率为 $6.25\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结构中，两种光活性硫化物半导体具有强耦合非均匀壳层和二维超薄亚基的层次中空结构，这种独特的结构可以有效地促进光诱导电荷的分离和转移，提供大的表面积，并为光催化氧化还原反应暴露丰富的活性位点。因此， $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结构在没有任何辅助催化剂的情况下表现出相当高的光催化析氢活性和高稳定性。

Zhuang 等^[74] 用 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 溶液蚀刻微尺度的 MIL-68(In) 单晶，得到由对齐的 MIL-68(In) 纳米棒组成的微管。在空气中以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 500°C 下退火 2 h 得到 In_2O_3 微管。采用低温水热法在 In_2O_3 微管表面生长 ZnIn_2S_4 纳米片，将 In_2O_3 和水混合搅拌，然后加入 ZnCl_2 、 InCl_3 和硫代乙酰胺， 80°C 油浴加热 2 h，洗涤干燥后得到产物 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ 。光解水产氢实验表明， $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ 可见光催化析氢率为 $8.75\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ，催化产氢活性强于 ZnIn_2S_4 ，纯 In_2O_3 基本无活性。XRD、SEM、UV-Vis 以及 XPS 对 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ 进行了表征，其中 UV-Vis 表明了 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ 的光吸收能力和类似的能带结构 (图 12)，由于 S 型 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结的形成，使得电子能够在 ZnIn_2S_4 的 CB 中保持较强的还原能力，两个半导体 CB 电子之间的静电斥力会阻止电子从 ZnIn_2S_4 向 In_2O_3 的转移。有序结构显著促进了 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-}$

In_2O_3 异质结的短程电子转移，而单一组分 In_2O_3 中松散连接的纳米晶体丰富的晶界极大地抑制了远程电子转移，使光生载流子快速复合的催化剂通常表现出较低的催化效率。因此，有序结构和异质结结构是光活性显著增强的关键。

Chen 等^[75] 首次引入均相多金属 MOFs 作为牺牲前驱体，合成了以 NiS 为助催化剂的 $\text{NiS}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 异质结。此方法采取了 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 离子与 Cd-MOF 共掺杂形成 $\text{NiS}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 材料，通过调节 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ MOF 中的 Zn 含量，来优化 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 材料的光催化活性。在不添加 Cd 的情况下， NiS/ZnS 在可见光的照射下光催化析氢速率仅为 $0.09\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。随着 Cd 加入 $\text{NiS}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ，其析氢率不断增加，其中 $\text{NiS}/\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的产氢速率为 $16.78\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ，为 NiS/ZnS 的 186 倍。但是当 Cd 的含量超过 50% 时， $\text{NiS}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 的产氢率开始降低， NiS/CdS 的产氢速率仅为 $3.52\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。除上述 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结构外，Xu 等^[76] 通过热分解涂敷 g- C_3N_4 纳米片于 UiO-66- NH_2 -MOF 上，并沉积 Ni_2P 共催化剂，合成了碳掺杂的 $\text{ZrO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}_2\text{P}$ 异质结构 $\text{C-ZrO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/20\%\text{Ni}_2\text{P}$ 复合材料的表观量子效率可为 35.5%。Hu 等^[77] 通过硫化和煅烧 Cu 基 MOFs HKUST-1 制备了负载在 g- C_3N_4 ($\text{C-Cu}_{2-x}\text{S@g-C}_3\text{N}_4$) 上的碳包裹 Cu(I) 硫化物组成的三组分异质结光催化剂，与 g- C_3N_4 不同的是复合材料在 300~800 nm 范围内具有良好的光吸附性能， $\text{C-Cu}_{2-x}\text{S@g-C}_3\text{N}_4$ 的反应活性为 $1.06\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ，相对于 g- C_3N_4 ($0.16\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$) 的反应活性提高了近 7 倍。

4.3 MOFs 衍生的磷化物光催化剂

Zhang 等^[78] 构建了一种壳核前驱体材料 $\text{Cu-MOFs@ZIF-9}(\text{Co})$ 。将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 1,3,5-邻苯二甲酸溶于乙醇，置于 140°C 烘箱 24 h，经洗涤、干燥后得到 Cu-MOFs；将苯并咪唑和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中，加入氨水，搅拌 45 min，避光 5 h，经离心、干燥后得到 ZIF-9(Co)。通过低温磷化处理控制 Cu 的磷化程度和调整 Cu/Co 比例，得到了一种新型的核壳前驱体 $\text{Cu}_3\text{P@CoP}$ 具有自支撑结构的复合催化剂，用 SEM、TEM、XPS 等对其进行了表征，证明了 Cu-MOFs@ZIF-9(Co) 的磷化是成功的，并且在其界面上形成了 p-n 异质结。 $\text{Cu}_3\text{P@CoP}$ 光催化机制 (图 13) 为在可见光下，CoP 和 Cu_3P 半导体在曙红 Y (EY) 敏化作用下吸收足够的能量产生电子-空穴对。EY 分子作为敏化剂吸

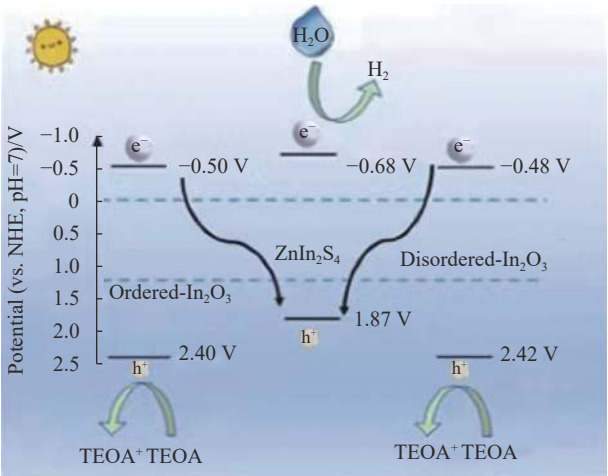
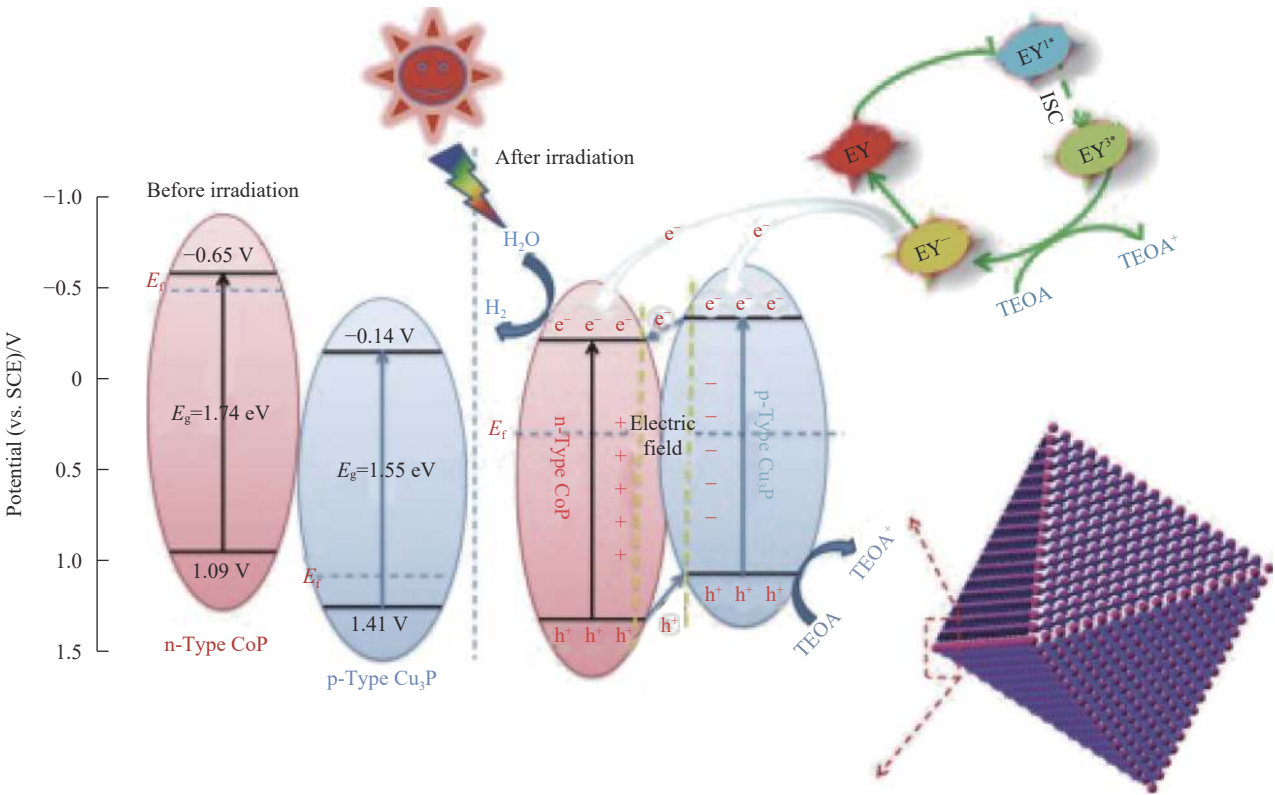


图 12 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结构用于产生 H_2 的电荷分离和转移的示意图^[74]

Fig. 12 Schematic illustration of the charge separation and transfer in the $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ heterostructure for H_2 evolution^[74]



SCE—Saturated calomel electrode; E_f —Fermi level; ISC—Inter system crossing
图 13 Cu₃P@CoP 的曙红 Y (EY) 敏化剂 p-n 异质结在可见光照射下水分解制氢过程机制图^[78]

Fig. 13 Mechanism diagram of the hydrogen production process by water decomposition of Eosin Y (EY) sensitizer p-n heterojunction of Cu₃P@CoP under visible light irradiation^[78]

附在光催化剂表面，在可见光照射下形成单激发态 EY^{1*} ，然后经过带隙转换形成更稳定的三激发态 EY^{3*} 。以 TEOA 为电子供体，还原 EY^{3*} ，形成具有较强还原能力的 $EY^{\cdot-}$ 。 $EY^{\cdot-}$ 的电子被转移到复合光催化剂表面，并参与还原反应生成 H_2 。p-n 异质结使得复合材料中的光生载流子具有更有效的分离和更低的复合速率，从而使得复合催化剂的最大产氢活性可达 $9.40\text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ，这项工作为过渡金属磷化光催化剂的设计以及异质结催化剂

的发展提供了参考。
由此看来，MOFs 衍生的氧化物、硫化物、磷化物以及异质结等催化剂均表现出良好的光解水制氢效果。此外，学者们还报道了表 2 中 $\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{2.1}\text{S}_4@\text{MoS}_2$ ^[79]、 $\text{FeO}_{3.3}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.0}$ ^[80]、 $\text{CoZn}_{0.5}\text{-Cd}_{0.5}\text{S}$ ^[81]、空心 CdS 纳米复合材料^[82]、 $\text{Pt-Zn}_3\text{P}_2\text{-CoP}$ ^[83]、空心 $\text{Cu-TiO}_2/\text{C}$ ^[84]、Co/氮掺杂石墨碳@ ZnIn_2S_4 (Co/NGC@ ZnIn_2S_4)^[85] 等良好的光催化析氢催化剂。

表 2 部分用于可见光催化析氢反应的 MOFs 衍生物							
Table 2 Some MOFs derivatives used in visible light catalytic hydrogen evolution reaction							
Photocatalyst	MOF precursors	Bandgap E_g/eV	Sacrificial agents	Co-catalysts	H_2 Production rate/ $(\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$	Recycled times	Solution stability/h
$\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{2.1}\text{S}_4@\text{MoS}_2$	ZIF-67(Cu/Co)	—	Triethanolamine	—	40.16	3	30
$\text{FeO}_{3.3}\text{C}_{0.2}\text{H}_{1.0}$	MIL-101(Fe)	1.61	—	—	125.00	4	24
$\text{Pt-Zn}_3\text{P}_2\text{-CoP}$	ZnCoZIF-8	—	Methanol	—	9.15	4	24
$\text{Co-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$	ZnCoZIF-8	—	$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$	—	17.36	6	30
Hollow Cu-TiO ₂ /C	SiO ₂ @HKUST-1	—	Methanol	Pt	14.05	3	18
Hollow CdS nanoboxes	Cd-MOF-74	2.30	Lactic acid	Pt	21.65	4	16
Co/NGC@ZnIn ₂ S ₄	ZIF-8@ZIF-67	2.10	Triethanolamine	—	11.27	5	20

Notes: NGC—N-Doped graphitic carbon; HKUST-1—Hong Kong University of Science and Technology-1.

5 结语

本文简要介绍了金属-有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 基材料以及其作为光催化剂分解水制氢的研究进展。由于较大的孔隙率以及比表面积, MOFs 不仅可以作为良好的框架支撑材料而且还可以将负载催化剂的尺寸限制在几纳米以内, 与半导体相比, 表现出了很好的光催化析氢性能。虽然现在 MOFs 相关的光氧化还原催化方面已经取得了令人瞩目的成果, 但 MOFs 介导的光催化研究仍处于起步阶段, 还有很大的发展潜力。

目前, 使 MOFs 作为催化剂还存在一些亟待解决的问题。首先, MOFs 作为实用催化剂有一定的局限性, 大多数 MOF 基催化剂包含有机成分, 操作过程中它们的稳定性往往比无机固体低得多; 许多 MOF 基催化剂在水中稳定性较差, 在催化过程中易分解; MOFs 通过节点链接键连接在一起, 在某些催化反应条件下是不稳定的, 反应过程中, 一些反应物或者生成物可能与 MOFs 发生反应, 进而使其解体; 反应原料中的杂质有可能改变 MOFs 性质。大多数 MOFs 的催化效率很低, 需要提高催化性能才能满足实际应用的要求。其次, 大多数 MOF 基材料及牺牲剂的合成原料为贵金属材料, 成本很高, 这与可持续发展理念相违背。最后, MOF 基材料作为水分解光催化剂, 其光催化性能还受带隙、活性位点和电荷分离转移效率的影响, 这些问题都需要进一步的研究解决。

今后, 成本低廉且具有一定的氧化还原能力的半导体光催化剂比广泛使用含贵金属的光催化剂具有更大的优势, 半导体材料的应用将是 MOFs 光催化水解制氢的关键点。大量研究表明, Pt 纳米粒子的掺杂可显著提高 MOFs 的光催化活性, 但是 Pt 储量有限、成本高, 这阻碍了其大规模的应用。因此在 MOFs 中开发非贵金属纳米粒子以提高光催化活性是今后研究的重点, 例如高效小尺寸的 Ni 粒子等。电荷转移以及分离效率对光催化水裂解反应起至关重要的作用, 今后的研究应注重于电荷转移以及分离效率, 例如新型催化剂的设计, 将电子从光激发的有机连接物转移到金属团簇中, Ti 基 MOFs 将是高效析氢反应的高活性光催化剂的良好选择。MOFs 基光催化剂中添加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等功能添加剂, 也是用来提高 MOFs 基光催化剂的电荷转移和分离效率的方法,

例如 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{UiO-66}$ 复合材料在光催化高效析氢反应中表现出很强的活性。

在此篇综述中, 虽然介绍了大量的 MOF 基材料的光催化制氢的实验研究, 但这些工作仍处于起步阶段。因此, 开发新型 MOF 基材料并利用其将太阳能转化为氢能仍有待进一步研究, 未来应以 MOFs 为中心, 开发更多更具有吸引力的新型催化剂或光吸收剂。最终的目标是利用太阳能、氢能取代化石能源, 如煤炭、石油等不可再生能源。

参考文献:

- [1] SOHAIL M, KIM H, KIM T W. Enhanced photocatalytic performance of a Ti-based metal-organic framework for hydrogen production: Hybridization with ZnCr-LDH nanosheets[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1-11.
- [2] PARIDA B, INIYAN S, GOIC R. A review of solar photovoltaic technologies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(3): 1625-1636.
- [3] TACHIBANA Y, VAYSSIERES L, DURRANT J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(8): 511-518.
- [4] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253-278.
- [5] LI Y, XU H, OUYANG S, et al. Metal-organic frameworks for photocatalysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(11): 7563-7572.
- [6] FUJISHIMA A, HONDA K J N. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [7] WEI J W, WEI S M, CHANG N, et al. Construction of Z-scheme $\text{Ag/In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ nanorods composite photocatalysts for degradation of 4-nitrophenol[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(10): 105706.
- [8] LOPEZ-VASQUEZ A, DELGADO-NINO P, SALAS-SIADO D. Photocatalytic hydrogen production by strontium titanate-based perovskite doped europium ($\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.02}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$)[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(5): 4202-4214.
- [9] NAWAZ A, SARAVANAN P. C-Dot TiO_2 nanorod composite for enhanced quantum efficiency under direct sunlight[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(33): 19490-19500.
- [10] HUA X L, LI H G, TAN B E. COFs-based porous materials for photocatalytic applications[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(7): 673-684.

- [11] LI S S, HU C, PENG Y N, et al. One-step scalable synthesis of honeycomb-like $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with broad sub-band gap absorption for superior visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(56): 32674-32682.
- [12] LIU X P, QIN H, FAN W L. Enhanced visible-light photocatalytic activity of a $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{m-LaVO}_4$ heterojunction: Band offset determination[J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(8): 645-655.
- [13] CONTRERAS D, MELIN V, PÉREZ-GONZÁLEZ G, et al. Advances and challenges in BiOX (X: Cl, Br, I)-based materials for harvesting sunlight[J]. *Green Photocatalysts*, 2020, 34: 235-282.
- [14] ZHONG Y, MA S, CHEN K, et al. Controlled growth of plasmonic heterostructures and their applications[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(8): 1398-1417.
- [15] SONG Y, CHO D, VENKATESWARLU S, et al. Systematic study on preparation of copper nanoparticle embedded porous carbon by carbonization of metal-organic framework for enzymatic glucose sensor[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(17): 10592-10600.
- [16] LIU S J, ZHANG C, SUN Y D, et al. Design of metal-organic framework-based photocatalysts for hydrogen generation[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 413: 213266.
- [17] HALL J N, BOLLINI P. Structure, characterization, and catalytic properties of open-metal sites in metal organic frameworks[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2019, 4(2): 207-222.
- [18] DUAN C X, YU Y, XIAO J, et al. Water-based routes for synthesis of metal-organic frameworks: A review[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(5): 667-685.
- [19] BAVYKINA A, KOLOBOV N, KHAN I S, et al. Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: Recent progress, new trends, and future perspectives[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8468-8535.
- [20] ZHU S S, WANG D W. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700841.
- [21] YU D Y, LI L B, WU M H, et al. Enhanced photocatalytic ozonation of organic pollutants using an iron-based metal-organic framework[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 66-75.
- [22] ALVARO M, CARBONELL E, FERRER B, et al. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF)[J]. *Chemistry*, 2007, 13(18): 5106-5112.
- [23] GOMES S C, LUZ I, LLABRES I X X, et al. Water stable Zr-benzene dicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation[J]. *Chemistry*, 2010, 16(36): 11133-11138.
- [24] LAN Y Q, GUO Y Y, ZHANG J, et al. Syntheses of exceptionally stable Al(III) metal-organic frameworks: How to grow high quality large single crystals?[J]. *Chemistry*, 2017, 61(23): 15518-15528.
- [25] FENG Y N, CHEN C, LIU Z G, et al. Application of a Ni mercaptopyrimidine MOF as highly efficient catalyst for sunlight-driven hydrogen generation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(13): 7163-7169.
- [26] HU X L, SUN C Y, QIN C, et al. Iodine-templated assembly of unprecedented 3d-4f metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(34): 3564-3566.
- [27] SANTA CLARA J G, OLIVOS-SUAREZ A, FOSSÉ I, et al. Harvesting the photoexcited holes on a photocatalytic proton reduction metal-organic framework[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 201: 71-86.
- [28] GUESH K, CAIUBY C A D, MAYORAL Á, et al. Sustainable preparation of MIL-100(Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(4): 1806-1813.
- [29] LIU M, QIAO L Z, DONG B B, et al. Photocatalytic coproduction of H_2 and industrial chemical over MOF-derived direct Z-scheme heterostructure[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273: 119066.
- [30] CHEN Y J, JI S F, WANG Y G, et al. Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(24): 6937-6941.
- [31] FANG X Z, SHANG Q C, WANG Y, et al. Single Pt atoms confined into a metal-organic framework for efficient photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(7): 1705112.
- [32] LI J, HUANG H L, LIU P, et al. Metal-organic framework encapsulated single-atom Pt catalysts for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 351-360.
- [33] ZUO Q, LIU T T, CHEN C S, et al. Ultrathin metal-organic framework nanosheets with ultrahigh loading of single Pt atoms for efficient visible-light-driven photocatalytic H_2 evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 2019, 58(30): 10198-101203.
- [34] HE T. Zirconium-porphyrin-based metal-organic framework hollow nanotubes for immobilization of noble-metal single atoms[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(13): 3493-3498.
- [35] JIAO L, JIANG H L. Metal-organic-framework-based single-atom catalysts for energy applications[J]. *Chem*, 2019, 5(4): 786-804.
- [36] YANG S J, CHOI J Y, CHAE H K. Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(9): 1893-1897.
- [37] ZHU Q L, XU Q. Metal-organic framework composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5468-5512.
- [38] BUSO D, JASIEŃIAK J, LAY M D, et al. Highly luminescent metal-organic frameworks through quantum dot doping[J]. *Small*, 2012, 8(1): 80-88.
- [39] TIAN L, YANG X F, LIU Q Q, et al. Anchoring metal-organic framework nanoparticles on graphitic carbon nitrides for solar-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 403-409.
- [40] PAN Y T, LI D D, JIANG H L. Sodium-doped C_3N_4 /MOF heterojunction composites with tunable band structures for photocatalysis: Interplay between light harvesting and electron transfer[J]. *Chemistry*, 2018, 24(69): 18403-18407.
- [41] SHI X F, ZHANG J H, CUI G W, et al. Photocatalytic H_2 evolution improvement for H free-radical stabilization by electrostatic interaction of a Cu-BTC MOF with ZnO/GO[J]. *Nano Research*, 2017, 11(2): 979-987.
- [42] SU Y, ZHANG Z, LIU H, et al. $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S@UiO-66-NH_2$ nanocomposites as efficient and stable visible-light-driven photocatalyst for H_2 evolution and CO_2 reduction[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 200: 448-457.
- [43] ZHANG H, JIN M S, XIA Y N. Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of Pt-based catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 8035-8049.
- [44] MEILIKHOV M, YUSENKO K, ESKEN D, et al. Metals@MOFs-loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(24): 3701-3714.
- [45] CLAUDIA Z, RENATO C, FERMIN C, et al. Pd Nanoparticles embedded into a metal-organic framework: Synthesis, structural characteristics, and hydrogen sorption properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(9): 2991-2997.
- [46] SABO M, HENSCHER A, FRÖDE H, et al. Solution infiltration of palladium into MOF-5: Synthesis, physisorption and catalytic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(36): 3827.
- [47] SCHROEDER F, ESKEN D, COKOJA M, et al. Ruthenium nanoparticles inside porous $[Zn_4O(bdc)_3]$ by hydrogenolysis of adsorbed $[Ru(cod)(cot)]$: A solid-state reference system for surfactant-stabilized ruthenium colloids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(19): 6119-6130.
- [48] GREATHOUSE J A, ALLENDORF M D. The interaction of water with MOF-5 simulated by molecular dynamics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(33): 10678-10679.
- [49] CHAE H K, SIBERIO-PEREZ D Y, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523-527.
- [50] PROCH S, HERRMANNSDÖRFER J, KEMPE R, et al. Pt@MOF-177: Synthesis, room-temperature hydrogen storage and oxidation catalysis[J]. *Chemistry A European Journal*, 2008, 27(14): 8204-8212.
- [51] ESKEN D, TURNER S, LEBEDEV O I, et al. Au@ZIFs: Stabilization and encapsulation of cavity-size matching gold clusters inside functionalized zeolite imidazolate frameworks ZIFs[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(23): 6393-6401.
- [52] JIANG H L, AKITA T, ISHIDA T, et al. Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(5): 1304-1306.
- [53] JIANG H L, LIU B, AKITA T, et al. Au@ZIF-8: CO oxidation over gold nanoparticles deposited to metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(32): 11302-11303.
- [54] LI P Z, ARANISHI K, XU Q. ZIF-8 immobilized nickel nanoparticles: Highly effective catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane[J]. *Chemical Communications*, 2012, 26(48): 3173-3175.
- [55] HORIUCHI Y, TOYAO T, SAITO M, et al. Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti(IV) metal-organic framework[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(39): 20848-20853.
- [56] ZHANG M, SHANG Q G, WAN Y Q, et al. Self-template synthesis of double-shell $TiO_2@ZIF-8$ hollow nanospheres via sonocrystallization with enhanced photocatalytic

- activities in hydrogen generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 149-158.
- [57] ZHAO J S, WANG Y, ZHOU J W, et al. A copper(II)-based MOF film for highly efficient visible-light-driven hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7174-7177.
- [58] YANG S Z, FAN D H, HU W H, et al. Elucidating charge separation dynamics in a hybrid metal-organic framework photocatalyst for light-driven H_2 evolution[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(6): 3305-3311.
- [59] XIAO J D, HAN L L, LOU J, et al. Integration of plasmonic effects and schottky junctions into metal-organic framework composites: Steering charge flow for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(4): 1115-1119.
- [60] CHEN Y F, TAN L L, LIU J M, et al. Calix[4]arene based dye-sensitized Pt@UiO-66- NH_2 metal-organic framework for efficient visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 206(8): 426-433.
- [61] ZHANG Y K, WANG G R, MA W, et al. CdS p-n heterojunction co-boosting with Co_3O_4 and Ni-MOF-74 for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(32): 11176-11189.
- [62] RAN J R, QU J T, ZHANG H P, et al. Atomically dispersed single Co sites in zeolitic imidazole frameworks promoting high-efficiency visible-light-driven hydrogen production[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25(41): 9670-9677.
- [63] ZHANG J, ZHANG J X, JIANG Z Q, et al. Assembling polyoxo-titanium clusters and CdS nanoparticles to a porous matrix for efficient and tunable H_2 evolution activities with visible light[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1603369.
- [64] ZHANG Z M, ZHANG T, WANG C, et al. Photosensitizing metal-organic framework enabling visible-light-driven proton reduction by a Wells-Dawson-type polyoxometalate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(9): 3197-3200.
- [65] LI Z, XIAO J D, JIANG H L. Encapsulating a Co(II) molecular photocatalyst in metal-organic framework for visible-light-driven H_2 production: Boosting catalytic efficiency via spatial charge separation[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(8): 5359-5365.
- [66] ZHANG F M, SHENG J L, YANG Z D, et al. Rational design of MOF/COF hybrid materials for photocatalytic H_2 evolution in the presence of sacrificial electron donors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(37): 12106-12110.
- [67] LI F, WANG D K, XING Q J, et al. Design and syntheses of MOF/COF hybrid materials via postsynthetic covalent modification: An efficient strategy to boost the visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 621-628.
- [68] DEKRAFFT K E, WANG C, LIN W B. Metal-organic framework templated synthesis of Fe_2O_3/TiO_2 nanocomposite for hydrogen production[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(15): 2014-2018.
- [69] YAN B L, SU X T, ZHANG L J, et al. Palladium-decorated hierarchical titania constructed from the metal-organic frameworks NH_2 -MIL-125(Ti) as a robust photocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 743-750.
- [70] VALERO-ROMERO M J. Photocatalytic properties of TiO_2 and Fe-doped TiO_2 prepared by metal organic framework-mediated synthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 75-88.
- [71] ZHAI L Z, QIAN Y H, WANG Y X, et al. In situ formation of micropore-rich titanium dioxide from metal-organic framework templates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 36933-36940.
- [72] ZHAO X X, FENG J R, LIU J, et al. An efficient, visible-light-driven, hydrogen evolution catalyst $NiS/Zn_xCd_{1-x}S$ nanocrystal derived from a metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(31): 9938-9942.
- [73] WANG S B, GUAN B Y, WANG X, et al. Formation of hierarchical $Co_9S_8@ZnIn_2S_4$ heterostructured cages as an efficient photocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(45): 15145-15148.
- [74] ZHUANG G X, FANG Q H, WEI J X, et al. Branched In_2O_3 mesocrystal of ordered architecture derived from the oriented alignment of a metal-organic framework for accelerated hydrogen evolution over In_2O_3 - $ZnIn_2S_4$ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(8): 9804-9813.
- [75] WEI S, ZHAO X X, FENG J R, et al. An efficient, visible-light-driven, hydrogen evolution catalyst $NiS/Zn_xCd_{1-x}S$ nanocrystal derived from a metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(31): 9938-9942.
- [76] XU J X, QI Y H, WANG C, et al. NH_2 -MIL-101(Fe)/ $Ni(OH)_2$

- derived C, N-codoped Fe₂P/Ni₂P cocatalyst modified g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water splitting[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2019, 241: 178-186.
- [77] HU C Y, ZHOU J, SUN C Y, et al. HKUST-1 derived hollow C-Cu₂S nanotube/g-C₃N₄ composites for visible-light CO₂ photoreduction with H₂O vapor[J]. *Chemistry A European Journal*, 2019, 25(1): 379-385.
- [78] ZHANG L J, WANG G R, HAO X Q, et al. MOFs-derived Cu₃P@CoP p-n heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395(4): 125113.
- [79] MA B, CHEN T T, LI Q Y, et al. Bimetal-organic-framework-derived nanohybrids Cu_{0.9}Co_{2.1}S₄@MoS₂ for high-performance visible-light-catalytic hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(2): 1134-1148.
- [80] XU J Y, ZHAI X P, GAO L F, et al. In situ preparation of a MOF-derived magnetic carbonaceous catalyst for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(3): 2011-2018.
- [81] TANG X, ZHAO J H, LI Y H, et al. Co-Doped Zn_{1-x}Cd_xS nanocrystals from metal-organic framework precursors: Porous microstructure and efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(32): 10553-10557.
- [82] LI Y L, JIN T, MA G, et al. Metal-organic framework assisted and in situ synthesis of hollow CdS nanostructures with highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(17): 5649-5655.
- [83] LAN M, GUO R M, DOU Y B, et al. Fabrication of porous Pt-doping heterojunctions by using bimetallic MOF template for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 238-246.
- [84] CHEN H, GU Z G, MIRZA S, et al. Hollow Cu-TiO₂/C nanospheres derived from a Ti precursor encapsulated MOF coating for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(16): 7175-7181.
- [85] SU B, HUANG L J, XIONG Z, et al. Branch-like ZnS-DETA/CdS hierarchical heterostructures as an efficient photocatalyst for visible light CO₂ reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(47): 26877-26883.