

镍铁水滑石/聚S,S-二氧-二苯并噻吩复合材料的合成及其光催化产氢性能

罗旌崧 付清瑶 刘玉祥 汪锋

Synthesis and photocatalytic hydrogen production performance of nickel-iron hydrotalcite/poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide)composites

LUO Jingsong, FU Qingyao, LIU Yuxiang, WANG Feng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211207.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[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>

[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>

[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>

[FeVO₄/Cu₃\(BTC\)₂\(H₂O\)₃异质结制备及光催化性能](#)

Preparation and photocatalytic properties of FeVO₄/Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ heterojunction

复合材料学报. 2020, 37(12): 3128–3136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200917.001>

[石墨烯桥联的ZnO/Ag₃PO₄复合材料的制备及其对环丙沙星的降解性能](#)

Preparation of graphene bridged ZnO/Ag₃PO₄ composite and its degradation performance for ciprofloxacin

复合材料学报. 2021, 38(7): 2254–2264 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200909.001>

[ZnS/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能](#)

Preparation and photocatalytic properties of ZnS/reduced graphene oxide composite

复合材料学报. 2019, 36(1): 207–212 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180509.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211207.001

镍铁水滑石/聚 S,S-二氧-二苯并噻吩
复合材料的合成及其光催化产氢性能



罗旌崧, 付清瑶, 刘玉祥, 汪锋*
(武汉工程大学 化工与制药学院, 武汉 430205)

摘要: 镍铁水滑石 (LDH)(Ni₇Fe₁) 易于合成、来源丰富、价格低廉, 是目前催化体系中性能优良的催化剂之一, 可望用于替代成本高昂的贵金属催化剂。采用原位聚合法将二维层状结构的 Ni₇Fe₁ 与聚 S,S-二氧-二苯并噻吩 (PDBTOS) 复合, 制备了无机/有机复合材料 Ni₇Fe₁/PDBTOS, 并验证了其光催化性能。实验得到: 复合材料 15-Ni₇Fe₁/PDBTOS 相较于添加 3wt% Pt 助催化剂 PDBTOS 的光催化产氢效率提高了 22.6%, 其产氢效率达到 36.8 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 且具有良好的循环稳定性, 表明 Ni₇Fe₁ 为替代光催化制氢反应中贵金属助催化剂理想的候选材料之一。结合 XRD、FTIR、TEM 和 XPS 等手段进一步讨论了复合材料光催化产氢的机制。Ni₇Fe₁/PDBTOS 高效的光催化制氢性能及低成本的制备方法为光催化制氢领域提供了新的思路。
关键词: 光催化; 聚 S,S-二氧-二苯并噻吩; 氢气; 水滑石; 复合材料
中图分类号: O644.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)12-5768-10

Synthesis and photocatalytic hydrogen production performance of nickel-iron
hydrotalcite/poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide)composites

LUO Jingsong, FU Qingyao, LIU Yuxiang, WANG Feng*
(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: Two-dimensional layered double hydroxide (LDH) of Ni₇Fe₁ is the most excellent catalyst in the catalytic system for its facile preparation, abundant sources, and low-cost, which is also an ideal substitute for noble metal catalyst in photocatalytic production. In this study, we prepared composites of Ni₇Fe₁/PDBTOS by in-situ polymerization of Ni₇Fe₁ and poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide) (PDBTOS). Furthermore, we investigated their catalytic performance. The experimental results show that 15-Ni₇Fe₁/PDBTOS exhibits the hydrogen generation rate of 36.8 mmol·g⁻¹·h⁻¹, which is 22.6% higher than that of PDBTOS with 3wt% Pt as co-catalyst. Besides, 15-Ni₇Fe₁/PDBTOS shows good photocatalytic stability, making it an ideal candidate for photocatalytic hydrogen production. XRD, FTIR, TEM and XPS were used to explore the mechanism of photocatalytic hydrogen production performance. The high photocatalytic efficiency and low cost of Ni₇Fe₁/PDBTOS provide a new idea for the field of photocatalytic hydrogen production.
Keywords: photocatalysis; poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide); hydrogen; layered double hydroxide; composite

有机半导体材料来源丰富、结构可调, 在光催化领域受到了广泛关注^[1-8]。与无机光催化剂相比, 有机半导体材料光生载流子复合率高, 极大地影响了光催化效率^[9-11]。贵金属 Pt 具有降低有机光催化剂表面的电子密度, 促使光生电子的迁移, 抑制光生电子和空穴的复合等特点, 常作为有机半导体材料光催化反应中的助催化剂, 有效提高有机光催化剂产氢效率^[12-16]。由于 Pt 等贵

收稿日期: 2021-09-22; 修回日期: 2021-11-09; 录用日期: 2021-11-26; 网络首发时间: 2021-12-08 11:24:57
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211207.001>
基金项目: 湖北省教育厅重点项目 (D20181505); 光电化学材料与器件教育部重点实验室 (江汉大学)(JDGD-202003)
通信作者: 汪锋, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为光催化材料 E-mail: psfwang@wit.edu.cn
引用格式: 罗旌崧, 付清瑶, 刘玉祥, 等. 镍铁水滑石/聚 S,S-二氧-二苯并噻吩复合材料的合成及其光催化产氢性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5768-5777.
LUO Jingsong, FU Qingyao, LIU Yuxiang, et al. Synthesis and photocatalytic hydrogen production performance of nickel-iron hydrotalcite/poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide)composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(12): 5768-5777(in Chinese).

属含量稀少、不可再生、价格昂贵，限制了有机半导体材料在光催化领域的大规模应用。因此，开发来源丰富、价格低廉的材料以替代光催化反应中贵金属助催化剂具有重要意义。

水滑石 (LDH) 广泛存在于自然界中且易于合成、来源丰富、价格低廉，它是由带正电荷的主层板和带负电的层间阴离子通过非共价键的形式形成的二维层状无机半导体材料。其通式为： $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2(A_{x/n}^{n-})\cdot mH_2O$ ，其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表主层板中的二价和三价金属阳离子， A^{n-} 为层间阴离子。水滑石具有以下特性：(1) 层板结构可调。通过调节 M^{2+} 、 M^{3+} 的种类和比例，可获得多种组成和结构不同的 LDH；(2) 比表面积高。为光催化反应提供了充足的反应位点，增大光照有效面积，提升材料的光激发效率；(3) 载流子迁移路程短。层状结构水滑石使载流子迁移至表面的路程缩短，减小光生电子-空穴对复合率。水滑石在电催化^[17-18]及等离子体催化^[19]等领域获得良好的应用，也为水滑石在光催化领域的应用提供了广阔的前景。Nayak 等^[20]将 Ni_5Fe_1 与 $g-C_3N_4$ 复合，与 $g-C_3N_4$ 的光催化性能相比，复合材料 $Ni_5Fe_1/g-C_3N_4$ 的产氢性能和产氧性能分别提升了 2.3 倍和 2.7 倍。随后，Nayak 等^[21]制备了 Z-Scheme 型复合材料 Ni_5Fe_1/N -还原氧化石墨烯 (rGO)/ $g-C_3N_4$ ，该复合材料与任意单一光催化剂的产氢、产氧及光降解罗丹明 B(RhB)、酚酞性能相比，具有更好的效果。Sahoo 等^[22]通过 Ag 纳米颗粒作为固态电子介质，构建了三元 ZnCr-LDH/Ag/ WO_{3-x} Z-Scheme 型光催化剂，该三元催化剂的光催化产氢性能达到 $29\,375\,\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

S,S-二氧-二苯并噻吩单元 (DBTSO) 具有电子亲和势高、亲水性好、电子传输特性优异等性能被广泛应用于光催化领域^[23-25]。然而，单一组分的 S,S-二氧-二苯并噻吩基有机半导体材料存在太阳能转换效率低、光生载流子分离效率低等弊端^[4]。影响了其在光催化领域的进一步推广和应用。

为实现聚 S,S-二氧-二苯并噻吩 (PDBTSO) 光生载流子的有效分离及无贵金属助催化剂条件下

高效产氢性能。本文采用原位聚合法将来源丰富、价格低廉的二维层状镍铁水滑石 (Ni_7Fe_1) 与 PDBTSO 复合，制备了无机/有机复合材料 $Ni_7Fe_1/PDBTSO$ ，通过光催化分解水产氢测试对其性能进行评价，并结合 XRD、FTIR、TEM、XPS 等表征手段，初步揭示了复合材料 $Ni_7Fe_1/PDBTSO$ 光催化产氢机制。

1 实验材料及方法

1.1 试剂

六水合硝酸镍 ($Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$)、九水合硝酸铁 ($Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$)、NaOH、 Na_2CO_3 、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、甲醇、四氢呋喃和四-三苯基磷钯 [$Pd(PPh_3)_4$] 均为分析纯，购于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司；实验用水为去离子水。

1.2 Ni_7Fe_1 的制备

称取 8.120 g $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 、 1.616 g $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ 固体，至于 250 mL 的三口烧瓶中，加入 20 mL 煮沸除掉 CO_2 的二次蒸馏水，超声 20 min ，直至溶液澄清，将三口瓶通入氩气，搅拌，称取 5.0724 g NaOH，将其溶解于 10 mL 煮沸除掉 CO_2 的二次蒸馏水中，将 NaOH 溶液缓慢滴加到三口烧瓶中，直至 $pH=9\sim 10$ ，反应 48 h ，抽滤，用煮沸除掉 CO_2 的二次蒸馏水冲洗滤饼数次，直至 $pH=7$ 。干燥、研磨，得到 Ni_7Fe_1 (其中 Ni_7Fe_1 代表镍/铁投料摩尔比为 $7:1$)。

1.3 $Ni_7Fe_1/PDBTSO$ 的制备

本文制备的复合材料命名为 X- $Ni_7Fe_1/PDBTSO$ (图 1)。其中 X 代表 Ni_7Fe_1 所占 $Ni_7Fe_1/PDBTSO$ 的质量分数，例如 $10-Ni_7Fe_1/PDBTSO$ 代表 $Ni_7Fe_1/PDBTSO$ 中 Ni_7Fe_1 的质量分数为 $10\text{ wt\%}$ 。

将 160 mg 3,7-二溴-S,S-二氧-二苯并噻吩、 200 mg 3,7-双 (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-S,S-二氧-二苯并噻吩、 20.33 mg Ni_7Fe_1 、 30 mL DMF 加入 100 mL 三口烧瓶中，超声分散 30 min ，然后加入 2 mL (2 mol/L) Na_2CO_3 、 15 mg (0.012 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ ，加热至 140°C ，氩气氛围下反应 48 h ，冷却至室温，过滤，滤饼用煮沸除掉 CO_2 的二次

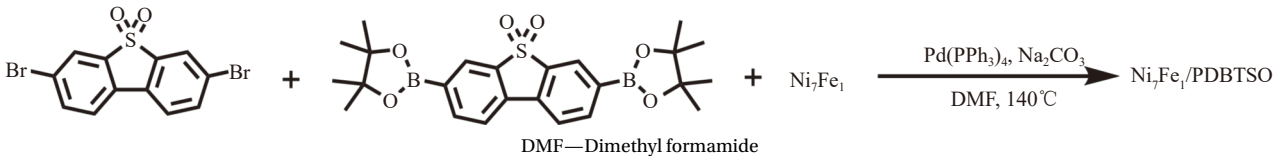


图 1 Ni_7Fe_1 /聚 S,S-二氧-二苯并噻吩 (PDBTSO) 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for Ni_7Fe_1 /poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide) (PDBTSO)

蒸馏水、甲醇、四氢呋喃交替洗涤 3 次，干燥后所得产物再用甲苯、四氢呋喃索氏抽提，真空干燥得到黄绿色固体 10-Ni₇Fe₁/PDBTSO。

1.4 光催化产氢性能测试

采用北京泊菲莱公司的 LabSolar-III 6A 反应系统，气相色谱仪采用山东联众分析仪器公司的 GC-7900 气相色谱仪，测试条件为：将 10 mg 的复合材料超声分散在 100 mL 含三乙醇胺 (TEOA) 的水溶液中，其中 V(H₂O) : V(TEOA)=4 : 1(体积比)，反应容器为 250 mL 双壁玻璃反应釜，采用 PLS-SEX300/300UV 氙灯作为模拟太阳光源垂直照射反应釜，利用滤光片滤掉紫外光。产生的氢气用气相色谱仪在线检测，色谱柱为 5 Å 分子筛填充，载气为氩气。每个样品连续测试 4 h，每一个小时记录一次产氢量。

1.5 循环伏安测试

将一定量的催化剂分散在乙醇溶液中，取少量溶液沉积在碳电极上作为工作电极，Pt 片作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极，0.5 mol/L 四丁基六氟磷酸铵的二氯甲烷溶液，作为电解质。测定材料的还原电位，根据公式换算得到对应的最低未占分子轨道 (LUMO) 能级 (CB) 及最高占据分子轨道 (HOMO) 能级 (VB)。 $E_{LUMO(CB)} = -(E_{red} - E_{red}^{Fe/Fe^{+}} + 4.8) \text{ eV}$ ，用二茂铁 ($E_{red}^{Fe/Fe^{+}}$) 进行校准， $E_{HOMO(VB)} = E_{LUMO(CB)} - E_g$ ，标准氢电极换算： $E_{LUMO(CB)}(NHE) = -(4.5 \text{ eV} + E_{LUMO(CB)})$ ， $E_{HOMO(VB)}(NHE) = -(4.5 \text{ eV} + E_{HOMO(VB)})$ 。

样品 PDBTSO、Ni₇Fe₁ 带隙通过 $E_g^b = 1240/\lambda(\lambda \text{ 为材料 UV-DRS 吸收波长阈值})$ 计算得出。

1.6 Ni₇Fe₁/PDBTSO 的表征

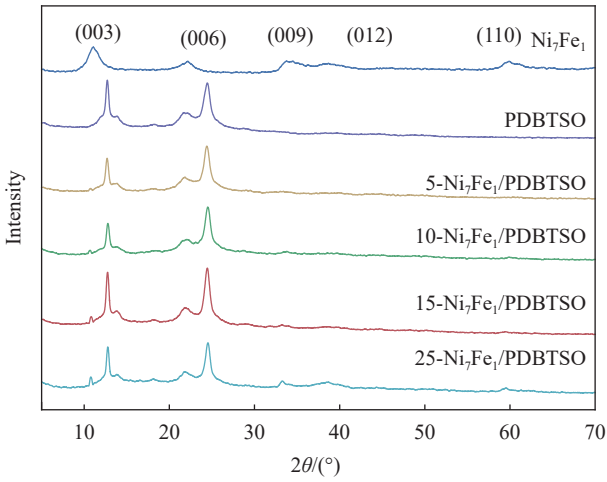
使用 DX-2700 型 X-射线衍射仪 (XRD，浩元仪器公司，辐射源为 Cu Kα，步长为 0.02°/min，2θ=10°~80°) 和 Tensor 27 型红外光谱仪 (FTIR，德国 Bruker 公司) 分析复合材料的结构组成，使用 UV-Lambda 950 型紫外光谱仪 (UV-DRS，Perkin-Elmer 公司) 分析复合材料的光学性质；使用 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM，日本电子公司) 和 H-7650 型高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM，日本日立公司) 观察复合材料的微观形貌；使用 Fisher VG Scienta R400 型电子能谱仪 (XPS，Thermo 公司) 分析复合材料的元素组成；使用 F-7000 PC 型荧光分光光度计 (PL，日本岛津公司)、FLS1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪 (爱丁堡公司) 和 CHI760E 型电化学工作站 (上海辰华公

司) 分析复合材料的光电学和光电学性能。

2 结果与讨论

2.1 Ni₇Fe₁/PDBTSO 复合材料的结构

材料 Ni₇Fe₁、PDBTSO、Ni₇Fe₁/PDBTSO 的 XRD 图谱如图 2 所示。图中所显示 (003)、(006)、(009)、(110) 等衍射峰为典型的 LDH 材料的特征峰 (JCPDS No. 40-0215)^[21]，证明了 Ni₇Fe₁ 的成功制备。PDBTSO 在 2θ=13°、28°处出现衍射峰，这些衍射峰归因于 PDBTSO 分子中芳香结构的面堆积和 π-π 堆积，因此，证实了 PDBTSO 为无定型材料^[26]。Ni₇Fe₁/PDBTSO 的 XRD 图谱均出现了 PDBTSO、Ni₇Fe₁ 的衍射峰，由于 Ni₇Fe₁ 的含量较少且制备过程中 Ni₇Fe₁ 可能被 PDBTSO 不完全包



In X-Ni₇Fe₁/PDBTSO, X—Mass fraction of Ni₇Fe₁ in Ni₇Fe₁/PDBTSO

图2 Ni₇Fe₁、PDBTSO 和 Ni₇Fe₁/PDBTSO 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Ni₇Fe₁, PDBTSO and Ni₇Fe₁/PDBTSO

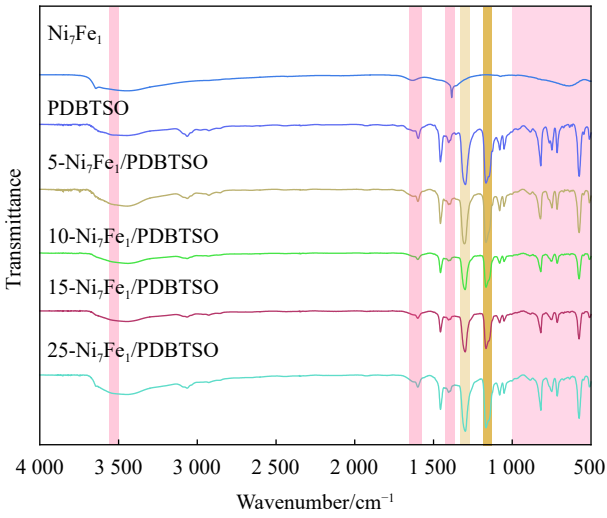


图3 Ni₇Fe₁、PDBTSO 和 Ni₇Fe₁/PDBTSO 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of Ni₇Fe₁, PDBTSO and Ni₇Fe₁/PDBTSO

覆，导致复合材料 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 上的 Ni_7Fe_1 衍射峰不明显。此外，随着 Ni_7Fe_1 含量增加， $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 图谱上 Ni_7Fe_1 的 (003)、(009)、(110) 衍射峰越明显，这说明 Ni_7Fe_1 成功负载在 PDBTSO 上。

Ni_7Fe_1 、PDBTSO、 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 FTIR 图谱如图 3 所示， Ni_7Fe_1 中 $3\,447\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处两个吸收峰由 O—H 伸缩振动和弯曲振动引起，O—H 来源于材料中吸附水和结构中的 OH—基团，位于 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处强吸收峰归因于 NO_3^- 非对称伸缩振动^[27]； $1\,000\sim500\text{ cm}^{-1}$ 出现的弱吸收峰主要是由于层板中金属—氧键(Ni—O、Fe—O)和金属—氧—金属键(Ni—O—Ni、Ni—O—Fe、Fe—O—Fe)振动所引起^[28]。PDBTSO 的特征吸收峰位于 $1\,167\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,302\text{ cm}^{-1}$ 处，这是由聚合物 PDBTSO 分子中砜基

基团 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动产生^[26]。复合材料 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 中同时具有 PDBTSO 和 Ni_7Fe_1 的特征吸收峰，随着 Ni_7Fe_1 负载量增加， $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 中 Ni_7Fe_1 吸收峰响应更明显，且吸收峰位置均没有发生变化。因此，FTIR 的结果进一步表明： Ni_7Fe_1 成功负载在 PDBTSO 上。

2.2 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 复合材料的形貌

图 4(a)~4(c) 为 PDBTSO、 Ni_7Fe_1 、15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 SEM 图像。可知，PDBTSO 为块状无定型结构； Ni_7Fe_1 为二维层状结构；15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 为块状无定型结构。

对复合材料 15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 元素分布进行了表征，如图 4(d)~4(i) 所示，Ni、Fe 元素均匀分布在复合材料 15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 表面。

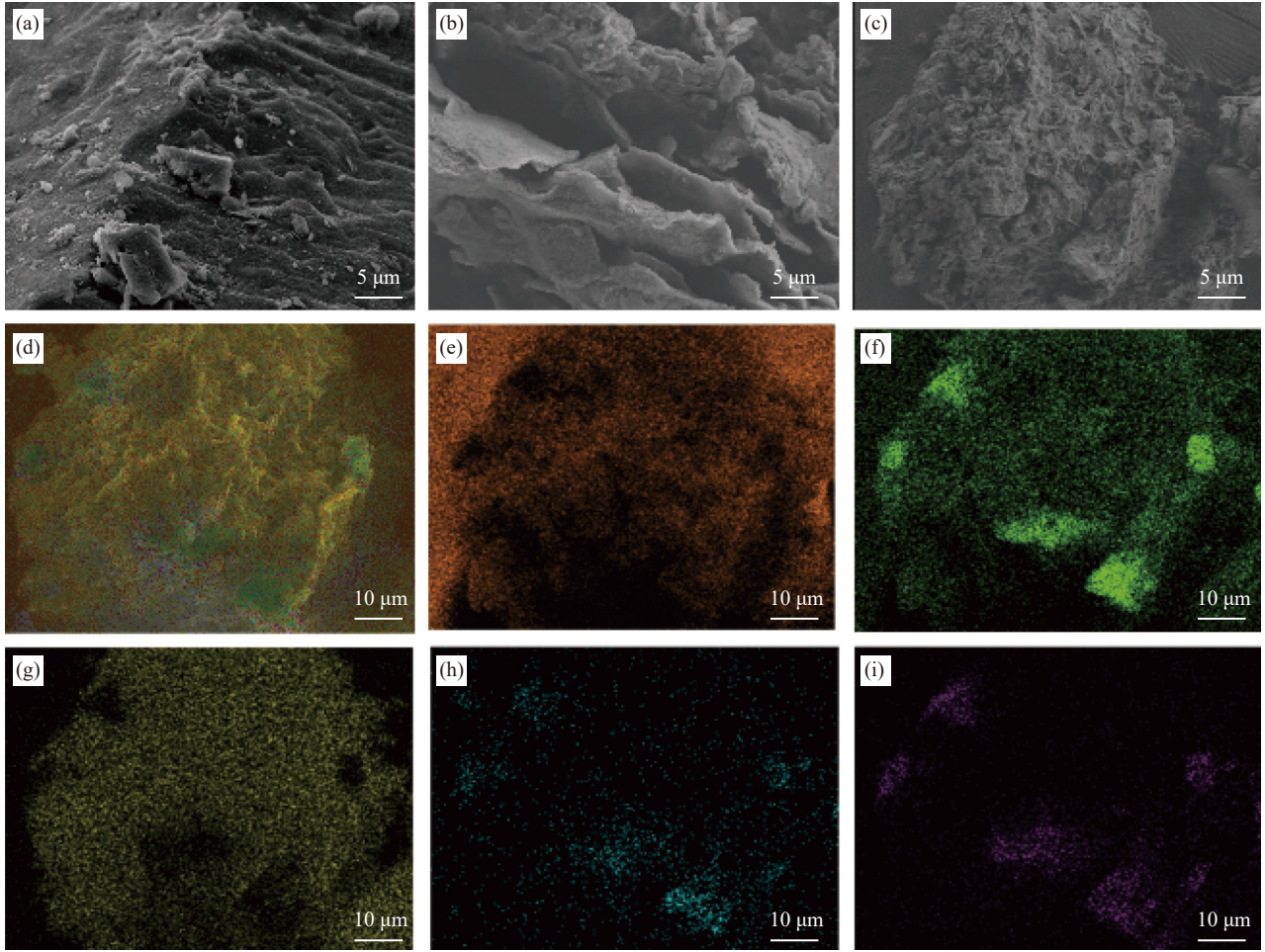
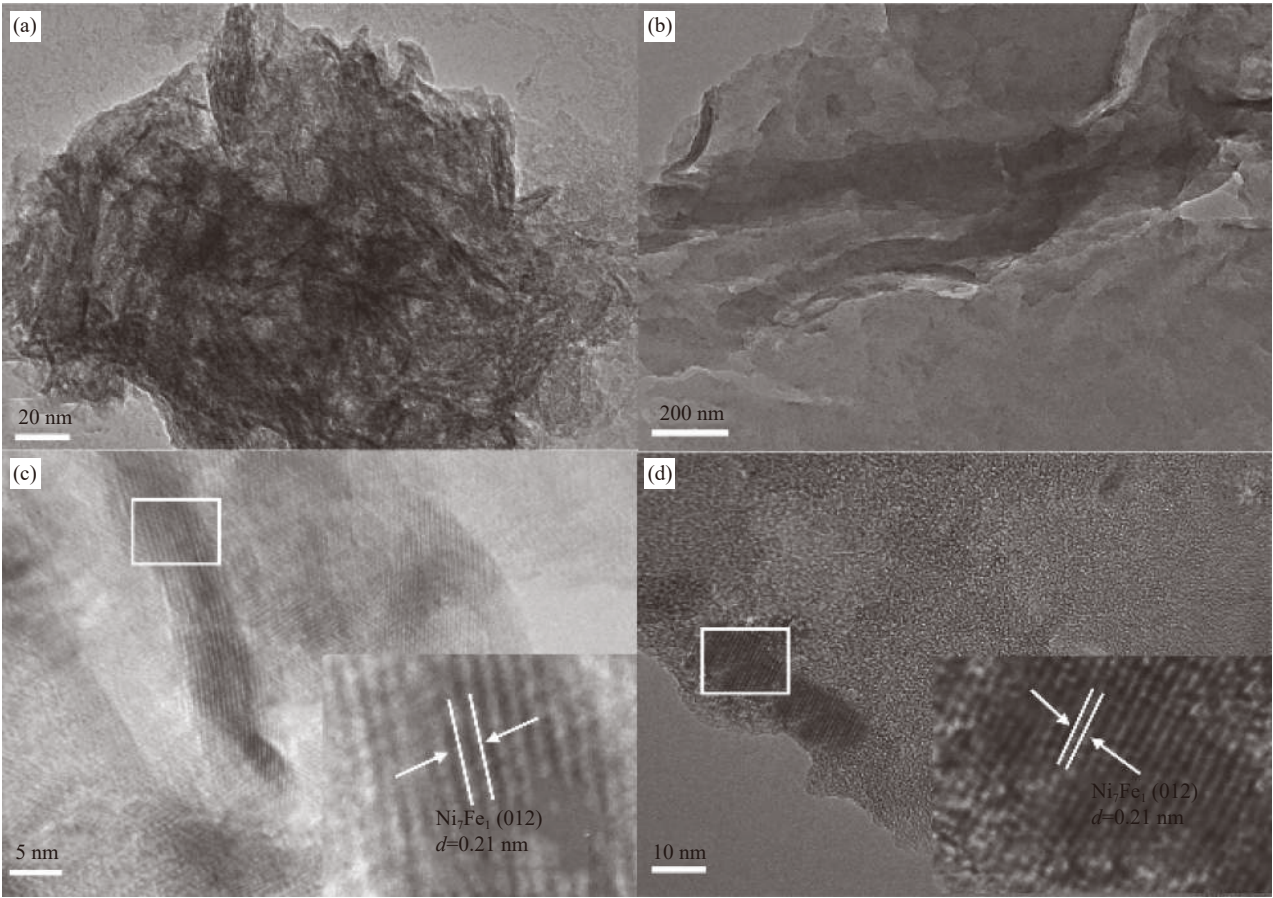


图 4 Ni_7Fe_1 (a)、PDBTSO (b) 和 15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ (c) 的 SEM 图像；(d) 15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 EDX 图谱；((e)~(i)) C、O、S、Ni 和 Fe 元素分布图

Fig. 4 SEM images of PDBTSO (a), Ni_7Fe_1 (b) and 15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ (c); (d) EDX image of a single 15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ and multi-elemental image of C (e), O (f), S (g), Ni (h), Fe (i) elemental maps

图 5 为 Ni_7Fe_1 、15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 TEM 图像。从图 5(b) 可以观察到 Ni_7Fe_1 为晶体结构，两

个平行晶面的距离为 0.21 nm 对应 Ni_7Fe_1 的 (012) 晶面^[21]。图 5(c)、图 5(d) 可以观察到 Ni_7Fe_1 均匀覆盖



d —Distance between two parallel crystal planes

图 5 Ni_7Fe_1 (a)、 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTMO}$ (b) 的 TEM 图像; Ni_7Fe_1 (c) 和 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTMO}$ (d) 的 HRTEM 图像

Fig. 5 TEM images of Ni_7Fe_1 (a) and $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTMO}$ (b); HRTEM images of Ni_7Fe_1 (c) and $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTMO}$ (d)

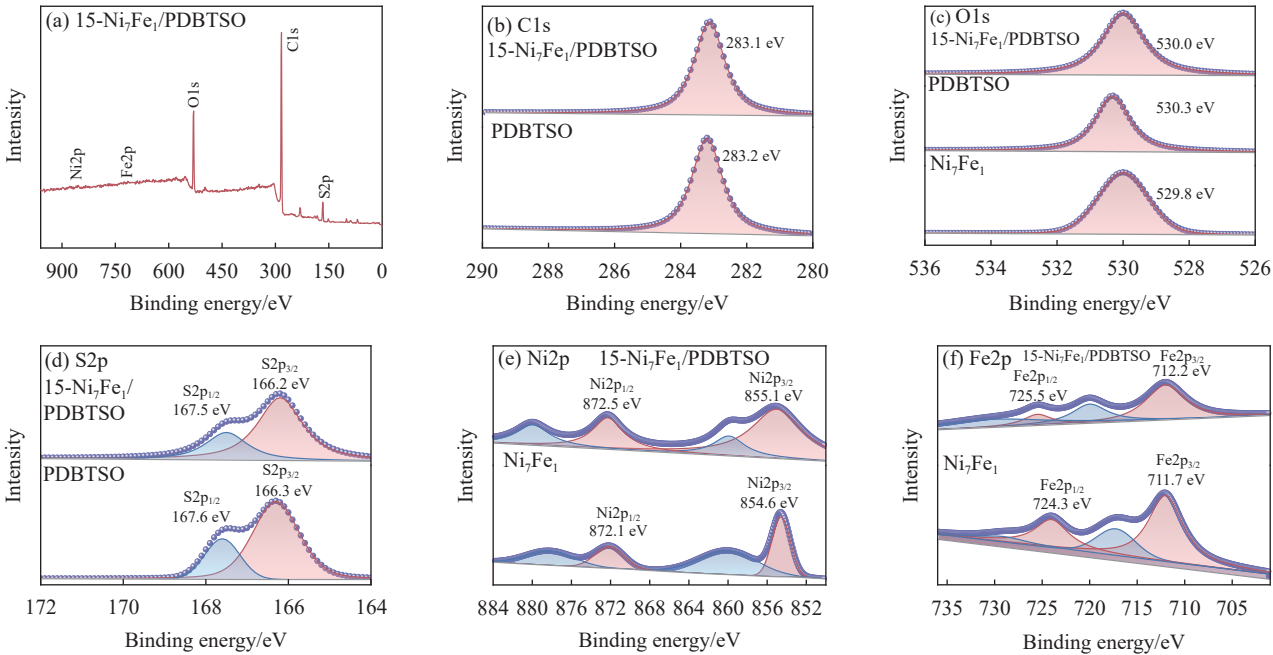


图 6 (a) $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTMO}$ 的 XPS 全谱图; C1s (b)、O1s (c)、S2p (d)、Ni2p (e)、Fe2p (f) 的 XPS 谱图

Fig. 6 (a) XPS spectra of $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTMO}$ and comparison results of the deconvoluted XPS spectra of Ni_7Fe_1 , PDBTMO and $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTMO}$ for C1s (b), O1s (c), S2p (d), Ni2p (e), Fe2p (f)

于 PDBTSO 表面且出现 Ni_7Fe_1 晶格，说明 Ni_7Fe_1 与 PDBTSO 复合材料的成功构建。

2.3 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 复合材料的元素组成和价态

复合材料元素组成及价态进行表征，如图 6 所示。图 6(b) 为 PDBTSO 和 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 $\text{C}1\text{s}$ 图谱。PDBTSO 的 $\text{C}1\text{s}$ 特征峰位于 283.2 eV 处， $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 $\text{C}1\text{s}$ 特征峰位于 283.1 eV 处。图 6(c) 为 Ni_7Fe_1 、PDBTSO 和 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 $\text{O}1\text{s}$ 图谱。 Ni_7Fe_1 中 $\text{O}1\text{s}$ 的特征峰位于 529.8 eV 处；PDBTSO 中 $\text{O}1\text{s}$ 特征峰位于 530.3 eV 处，对应 PDBTSO 主链上 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 基团； $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 中 $\text{O}1\text{s}$ 特征峰出现在 530.0 eV 处。图 6(d) 为 PDBTSO 和 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 $\text{S}2\text{p}$ 图谱，PDBTSO 中 $\text{S}2\text{p}$ 特征峰位于 166.3 eV 、 167.6 eV 处； $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 特征峰位于 166.2 eV 、 167.6 eV 处。图 6(e) 为 Ni_7Fe_1 和 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 $\text{Ni}2\text{p}$ 图谱。 Ni_7Fe_1 中 $\text{Ni}2\text{p}$ 特征峰位于 854.6 eV 、 872.1 eV 处； $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 中 $\text{Ni}2\text{p}$ 特征峰位于 855.1 eV 、 872.5 eV 处。图 6(f) 为 Ni_7Fe_1 和 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 $\text{Fe}2\text{p}$ 图谱。 Ni_7Fe_1 中 $\text{Fe}2\text{p}$ 特征峰位于 711.7 eV 、 724.3 eV 处； $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 中 $\text{Fe}2\text{p}$ 特征峰位于 712.2 eV 、 725.5 eV 处。

复合材料元素间化学环境发生了变化，表明 Ni_7Fe_1 与 PDBTSO 存在相互作用。相对于 Ni_7Fe_1 ， $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 中 $\text{Ni}2\text{p}$ 、 $\text{Fe}2\text{p}$ 的结合能发生了红移，说明复合材料中 Ni_7Fe_1 表面的电子云密度降低。相对于 PDBTSO， $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 中 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{S}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 的结合能发生了蓝移，说明复合材料中 PDBTSO 表面的电子云密度增加^[29-30]。

2.4 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 复合材料的光吸收性能

图 7 为 Ni_7Fe_1 、PDBTSO、 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 紫外-可见光固体紫外漫反射吸收光谱 (UV-DRS)。可知， Ni_7Fe_1 在 $200\sim400\text{ nm}$ 和 $600\sim800\text{ nm}$ 处显示出两个较强的吸收峰，这归因于配体到金属的电荷迁移 (LMCT)，电子从 O 原子的 2p 轨道迁移到 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 的 3d 轨道 ($\text{O}2\text{p}\rightarrow\text{Ni}_{3\text{d}-\text{t}2\text{g}}$ 、 $\text{O}2\text{p}\rightarrow\text{Fe}_{3\text{d}-\text{t}2\text{g}}$)^[31]。

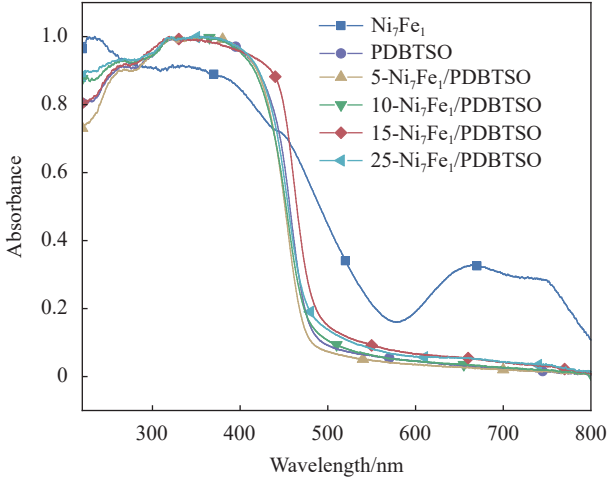


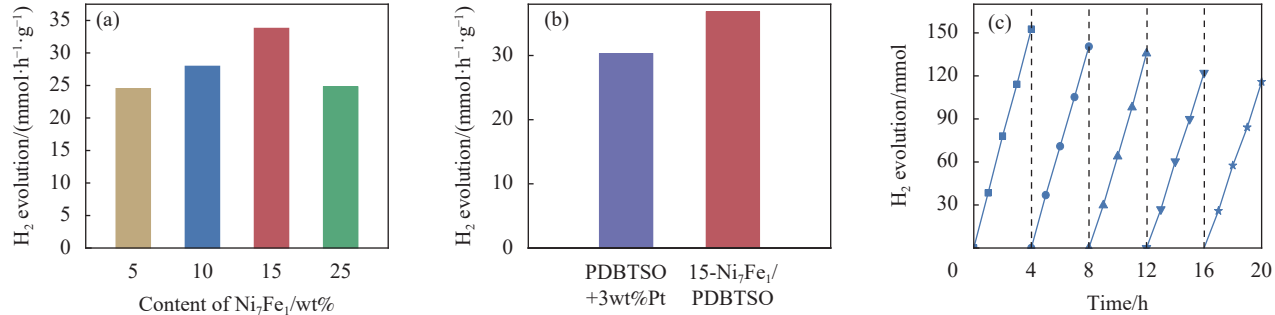
图 7 Ni_7Fe_1 、PDBTSO 和 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 紫外-可见光固体紫外漫反射吸收光谱图

Fig. 7 UV-DRS of Ni_7Fe_1 , PDBTSO and $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$

PDBTSO 的光吸收范围为 $200\sim500\text{ nm}$ 。由于 Ni_7Fe_1 的存在，复合材料 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 在紫外-可见光区域吸收能力增加。 $25\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 相较于 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 光吸收能力减弱，结合 TEM 表征结果可知，过高的 Ni_7Fe_1 负载量会产生光屏蔽效应，降低 PDBTSO 的光吸收^[32]。因此， Ni_7Fe_1 的负载量对复合材料 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的光响应范围有重要影响。

2.5 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 复合材料光催化产氢性能

$\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 复合材料的光催化产氢测试，在可见光 ($\lambda > 420\text{ nm}$)、三乙醇胺为牺牲剂且不使用贵金属 Pt 作为助催化剂的条件下进行。复合材料 4 个小时的平均产氢性能如图 8(a) 所示。复合材料 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 光催化产氢速率随 Ni_7Fe_1 的负载量，先增大后减小。这是由于 Ni_7Fe_1 的负载量较小时， Ni_7Fe_1 对 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 光生载流子的迁移率影响较小，光催化性能提升较小；当 Ni_7Fe_1 的负载量为 $15\text{wt}\%$ 时， $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 具有最佳的产氢速率 ($36.8\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)，这是由于 Ni_7Fe_1 与 PDBTSO 的复合使光生载流子高效分离；



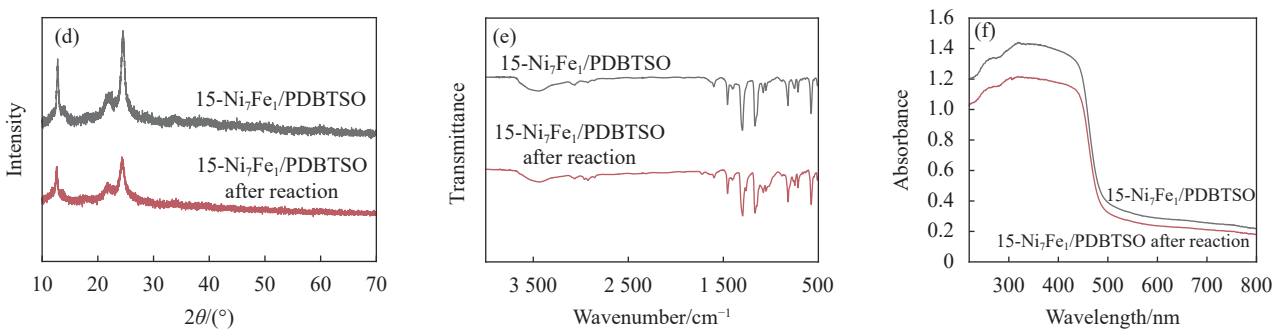


图 8 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ (a)、PDBTSO 添加 3wt%Pt 助催化剂和 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ (b) 的光催化产氢性能; (c) $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 光催化制氢稳定性测试; 光催化反应前后 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的 XRD 图谱 (d)、FTIR 图谱 (e) 和 UV-DRS 图谱 (f)

Fig. 8 Hydrogen evolution reactions of $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ (a), PDBTSO with 3wt%Pt and $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ (b); (c) Stability test of $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ photocatalytic reaction; XRD patterns (d), FTIR spectra (e) and UV-DRS spectra (f) of $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ before and after photocatalytic reaction

当 Ni_7Fe_1 的负载量较大时, Ni_7Fe_1 覆盖在 PDBTSO 表面, 产生了遮光效应, 阻碍了光生载流子的激发, 从而降低了光催化制氢活性^[33]。由图 8(b) 可知, 复合材料 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的光催化产氢效率为 $36.8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, PDBTSO 添加 3wt%Pt 为助催化剂的光催化产氢效率为 $30.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。复合材料 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 相较于添加 3wt%Pt 助催化剂 PDBTSO 的光催化产氢效率提高了 22.6%。

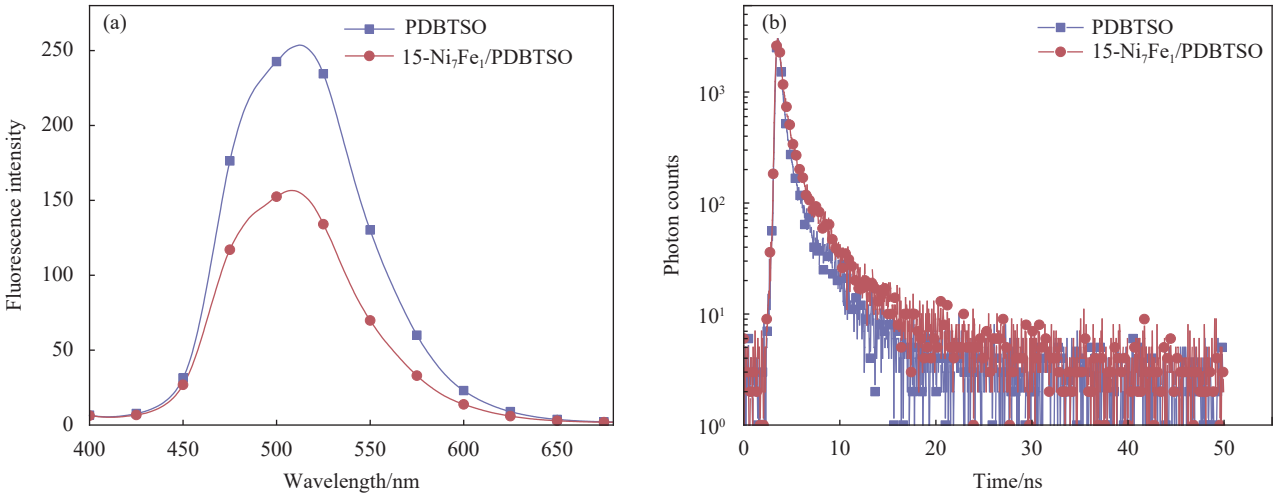
复合材料 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$, 在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 条件下, 连续 20 h 光催化产氢稳定性测试如图 8(c) 所示, 复合材料在连续光照 20 h 后, 光催化产氢效率由 $36.8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 下降到 $28.9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 光催化性能衰减约 24%。PDBTSO 添加 3wt%Pt 助催化剂, 连续光照 20 h 后, 光催化产氢效率由 $30.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 下降到 $21.6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 光催化性能衰减约 27.8%^[26]。 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 在连续光照 20 h 后仍然具有较良好的光催化稳定性。复合材料光催化性能衰减可能是在长时间的光催化反应中 Ni_7Fe_1 发生了聚集,

从而阻碍了光生电子参与界面光反应, 致使复合材料的光催化性能衰减。

图 8(d)~8(f) 为 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 光催化反应前后 XRD、FTIR、UV-DRS 测试图。可知, $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 光催化反应前后的分子结构没有明显变化。

2.6 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 复合材料的光电学性能

利用稳态荧光光谱 (PL) 对 PDBTSO、 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 光生载流子复合率进行了表征。如图 9(a) 所示, PDBTSO 和 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 最大荧光发射峰在 515 nm 和 508.7 nm 处, $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 发射峰强度较 PDBTSO 出现较明显的降低, 这表明 PDBTSO 光生电子-空穴复合率较高, 而 Ni_7Fe_1 的引入使 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 光生电子-空穴复合率大大降低。PDBTSO 与 Ni_7Fe_1 在界面处的相互作用, 使光生电子-空穴对有效分离, 抑制了光生电子-空穴复合, 光催化制氢活性得到提高。图 9(b) 为 PDBTSO、 $15\text{-Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 在 $\lambda=365 \text{ nm}$ 激发波长下荧光衰减寿命拟合曲线, 由表 1 可知



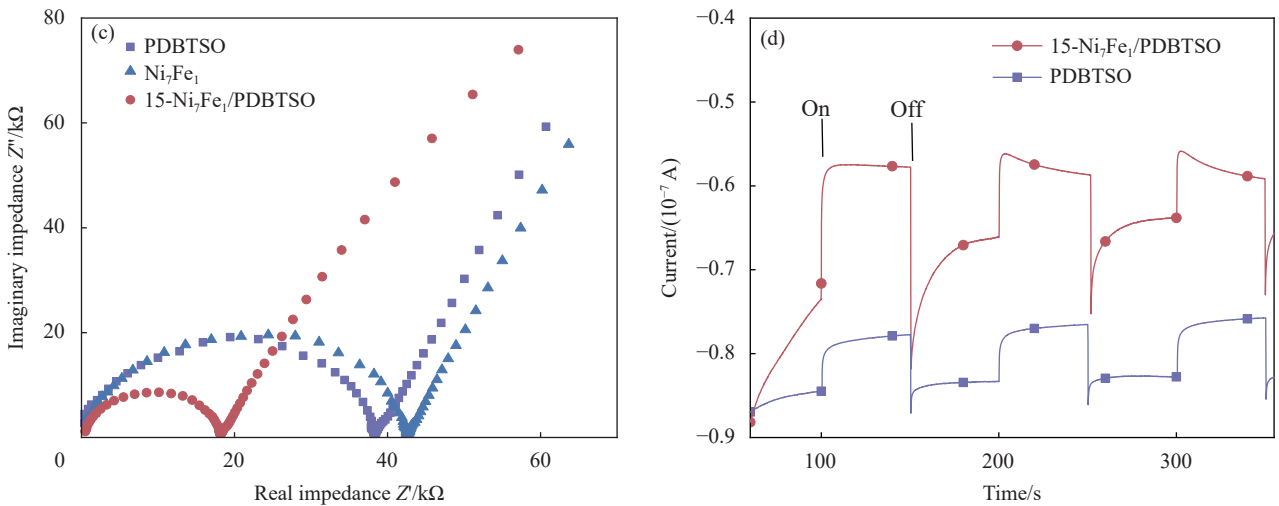


图9 PDBTMO 和 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 的稳态荧光光谱图 (a) 和荧光寿命图 (b); (c) Ni_7Fe_1 、PDBTMO 和 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 的 EIS 图谱; (d) PDBTMO 和 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 的光电流响应图谱

Fig. 9 Photoluminescence spectroscopy spectra (a) and time-resolved PL spectra (b) of PDBTMO and 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO; (c) EIS spectra of Ni_7Fe_1 , PDBTMO and 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO; (d) Photoelectrode transient photocurrent response image of PDBTMO and 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO

表 1 PDBTMO 和 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 荧光寿命
Table 1 Fitted decay time of the PDBTMO and 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO

Sample	τ_1 /ns	Rel/%	τ_2 /ns	Rel/%	τ_3 /ns	Rel/%	τ /ns
PDBTMO	0.291	43.68	0.767	31.62	2.946	24.70	0.502
15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO	0.468	53.54	2.122	37.30	8.252	9.16	0.751

Notes: τ_1 , τ_2 , τ_3 —Fitted fluorescence lifetime value; τ —Average lifetime; Rel—Related function.

PDBTMO 荧光衰减寿命为 0.503 ns, 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 荧光衰减寿命为 0.751 ns。复合材料 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 光生电子寿命更长, 光生电子-空穴对复合率更低, 这也印证了稳态荧光光谱的测试结果。

通过测试电化学交流阻抗谱 (EIS) 来研究样品电荷转移动力学。图 9(c) 为样品的 EIS 图谱, 图中圆弧半径与样品的电荷转移电阻相对应, 半圆半径越小则表明样品界面处电荷转移电阻越小^[31]。可知, 复合材料 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 具有比 PDBTMO、 Ni_7Fe_1 更小的电荷转移阻力, 这意味着 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 光生电子-空穴对分离效率最高。进一步证明 PDBTMO 与 Ni_7Fe_1 复合可以加快电子转移, 从而提高了样品光催化制氢活性。

图 9(d) 为样品 PDBTMO、15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 在 $\lambda > 420$ nm 和外加电压 -0.2 V 条件下的可见光-电流响应曲线。相较于 PDBTMO, 15- Ni_7Fe_1 /PDBTMO 具有更快速的光响应电流, 并且具有良好的光电流响应稳定性。

2.7 Ni_7Fe_1 /PDBTMO 复合材料光催化产氢机制

PDBTMO、 Ni_7Fe_1 带隙及电位通过循环伏安法

测定 (图 10(a)、表 2)。基于以上表征结果, 复合材料 Ni_7Fe_1 /PDBTMO 光催化产氢的机制如图 10(b) 所示, PDBTMO 带隙为 2.66 eV, LUMO 能级为 -1.15 eV, HOMO 能级为 1.51 eV。 Ni_7Fe_1 的带隙为 2.25 eV, 导带 (CB) 为 -0.65 eV, 价带 (VB) 为 1.60 eV。

在可见光照射下, PDBTMO 与 Ni_7Fe_1 受到激发, 两者处于 HOMO 能级/VB 上的电子因吸收能量向 LUMO 能级/CB 跃迁。由于 PDBTMO 的 LUMO、HOMO 能级比 Ni_7Fe_1 的 CB、VB 更负, 因此, Ni_7Fe_1 的光生电子与 PDBTMO 的空穴复合, 而 Ni_7Fe_1 光生空穴停留在 VB 上发生氧化反应, PDBTMO 的光生电子在 LUMO 能级上发生还原反应。复合材料 Ni_7Fe_1 /PDBTMO 中电荷的转移为 S-Scheme 型路径, 其中 PDBTMO 处于 LUMO 能级上的电子具有强还原能力, Ni_7Fe_1 处于 VB 上空穴具有强氧化能力。 Ni_7Fe_1 与 PDBTMO 的复合为 H^+ 的还原提供了强大的驱动力, 从而提高了光催化制氢活性^[34-36]。

3 结论

(1) 通过构建无机/有机复合材料的手段, 采用原位聚合法制备了复合材料 Ni_7Fe_1 /聚 S,S-二氧-二苯并噻吩 (PDBTMO)。

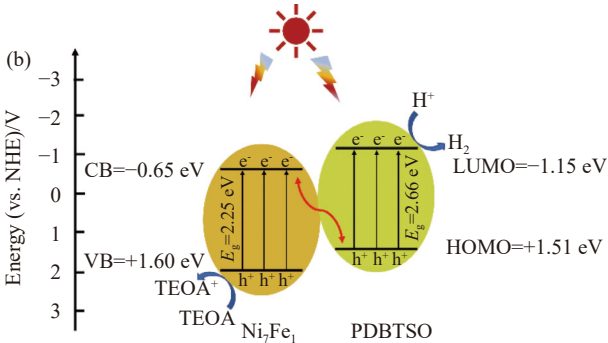
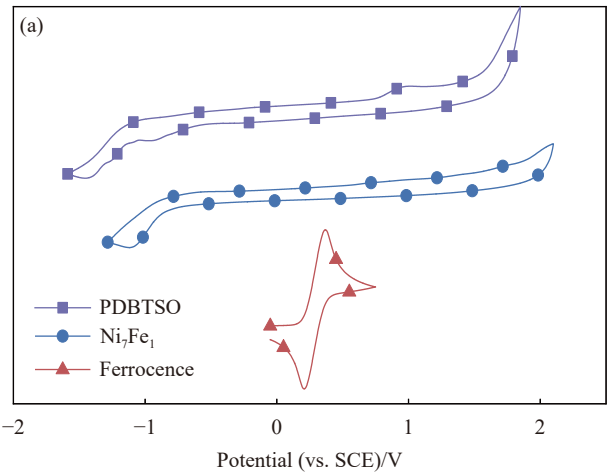


图 10 (a) Ni_7Fe_1 和 PDBTSO 的伏安 (CV) 曲线; (b) $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 的产氢机制图

Fig. 10 (a) Current-voltage (CV) curves of Ni_7Fe_1 and PDBTSO; (b) Proposed mechanism for photocatalytic hydrogen evolution at the $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ composite

表 2 Ni_7Fe_1 和 PDBTSO 的光化学性能

Table 2 Optical and electrochemical properties for the PDBTSO and Ni_7Fe_1

Sample	Reduction potential/eV	Oxidation potential/eV	$E_{\text{LUMO(CB)}}$ /eV	$E_{\text{HOMO(VB)}}$ /eV	E_g^a /eV	E_g^b /eV
PDBTSO	-1.15	1.51	-3.35	-6.01	2.66	2.55
Ni_7Fe_1	-0.65	1.60	-3.86	-6.11	2.25	2.20

Notes: $E_{\text{LUMO(CB)}}$ —Conduction band potential; $E_{\text{HOMO(VB)}}$ —Valence band potential; E_g^a —Band gaps calculated from $E_{\text{LUMO(CB)}}$ — $E_{\text{HOMO(VB)}}$; E_g^b —Optical band gaps; $E_g^b=1\ 240/\lambda$.

(2) 通过光催化分解水产氢测试对 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 进行了评价, 其中, 复合材料 15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ (Ni_7Fe_1 的质量分数为 15wt%) 相较于添加 3wt%Pt 助催化剂 PDBTSO 的光催化产氢效率提高了 22.6%, 其产氢效率达到 $36.8\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在连续产氢 20 h 后, 15- $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 仍具有较良好的光催化稳定性。

(3) 通过 XRD、FTIR、TEM 和 XPS 等测试证明了 $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 复合材料的成功构建并推测了可能的 S-Scheme 型光催化机制。

(4) $\text{Ni}_7\text{Fe}_1/\text{PDBTSO}$ 高效的光催化制氢性能, 表明 Ni_7Fe_1 为替代光催化制氢反应中贵金属助催化剂理想的候选材料之一。其低成本的制备方法为光催化制氢领域提供了新的思路。

参考文献:

[1] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.

[2] CHENG C, WANG X C, LIN Y Y, et al. The effect of molecular structure and fluorination on the properties of pyrene-

benzothiadiazole-based conjugated polymers for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(35): 4468-4475.

[3] LIU L J, KOCHMAN M A, XU Y J, et al. Acetylene-linked conjugated polymers for sacrificial photocatalytic hydrogen evolution from water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(32): 17242-17248.

[4] DAI C H, LIU B. Conjugated polymers for visible-light-driven photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 24-52.

[5] WANG Z J, YANG X Y, YANG T J, et al. Dibenzothiophene dioxide based conjugated microporous polymers for visible-light-driven hydrogen production[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 8590-8596.

[6] FU J W, YU J G, JIANG C J, et al. g- C_3N_4 -based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503.

[7] YANG C, MA B C, ZHANG L Z, et al. Molecular engineering of conjugated polybenzothiadiazoles for enhanced hydrogen production by photosynthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(32): 9348-9352.

[8] DAMAS G, MARCHIORI C F N, ARAUJO C M. On the design of donor-acceptor conjugated polymers for photocatalytic hydrogen evolution reaction: First-principles theory-based assessment[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(47): 26876-26888.

[9] 王晓爽, 李育珍, 易思远, 等. Bi_2MoS_4 改性 g- C_3N_4 光催化降

- 解罗丹明B[J]. 复合材料学报, 2022, 39(8): 3845-3851.
- WANG Xiaoshuang, LI Yuzhen, YI Siyuan, et al. Bi₂MoS₂O₄ modified g-C₃N₄ photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39(8): 3845-3851(in Chinese).
- [10] 胡新军, 胡勇, 谢文玲, 等. ZnS/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(1): 207-212.
- HU Xinjun, HUong, XIE Wenling, et al. Preparation and photocatalytic properties of ZnS/reduced graphene oxide composite[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2019, 36(1): 207-212(in Chinese).
- [11] 黄有鹏, 吴福礼, 李兵, 等. WO₃/g-C₃N₄复合光催化剂制备及其可见光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(12): 4287-4294.
- HUANG Youpeng, WU Fuli, LI Bing, et al. Preparation and visible light catalytic performance of WO₃/g-C₃N₄ composite photocatalyst[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2021, 38(12): 4287-4294(in Chinese).
- [12] ZHANG X, SHEN F, HU Z C, et al. Biomass nanomicelles assist conjugated polymers/Pt cocatalysts to achieve high photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4128-4135.
- [13] SUN D R, LIU W J, FU Y H, et al. Noble metals can have different effects on photocatalysis over metal-organic frameworks (MOFs): A case study on M/NH₂-MIL-125(Ti) (M=Pt and Au)[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(16): 4780-4788.
- [14] LIU J Z, LI Y H, ZHOU X D, et al. Positively charged Pt-based cocatalysts: An orientation for achieving efficient photocatalytic water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(1): 17-26.
- [15] XIAO N, LI S, LI X, et al. The roles and mechanism of cocatalysts in photocatalytic water splitting to produce hydrogen[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(4): 642-671.
- [16] LI X G, BI W T, ZHANG L, et al. Single-atom Pt as Co-catalyst for enhanced photocatalytic H₂ evolution[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(12): 2427-2431.
- [17] MENG X Y, YANG Y S, CHEN L F, et al. A control over hydrogenation selectivity of furfural via tuning exposed facet of Ni catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 4226-4235.
- [18] GAO Z, LIU F Q, WANG L, et al. Hierarchical Ni₂P@NiFeAlO_x nanosheet arrays as bifunctional catalysts for superior overall water splitting[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(5): 3247-3255.
- [19] GAO Y, DOU L G, ZHANG S, et al. Coupling bimetallic Ni-Fe catalysts and nanosecond pulsed plasma for synergistic low-temperature CO₂ methanation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127693.
- [20] NAYAK S, MOHAPATRA L, PARIDA K. Visible light-driven novel g-C₃N₄/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(36): 18622-18635.
- [21] NAYAK S, PARIDA K M. Deciphering Z-scheme charge transfer dynamics in heterostructure NiFe-LDH/N-rGO/g-C₃N₄ nanocomposite for photocatalytic pollutant removal and water splitting reactions[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 2458.
- [22] SAHOO D P, PATNAIK S, PARIDA K. Construction of a Z-scheme dictated WO_{3-x}/Ag/ZnCr LDH synergistically visible light-induced photocatalyst towards tetracycline degradation and H₂ evolution[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(12): 14721-14741.
- [23] SPRICK R S, BONILLO B, CLOWES R, et al. Visible-light-driven hydrogen evolution using planarized conjugated polymer photocatalysts[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(5): 1792-1796.
- [24] DAI C H, XU S D, LIU W, et al. Dibenzothiophene-S, S-dioxide-based conjugated polymers: Highly efficient photocatalysts for hydrogen production from water under visible light[J]. *Small*, 2018, 14(34): 1801839.
- [25] SACHS M, SPRICK R S, PEARCE D, et al. Understanding structure-activity relationships in linear polymer photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4968.
- [26] SHU G, LI Y D, WANG Z, et al. Poly(dibenzothiophene-S, S-dioxide) with visible light-induced hydrogen evolution rate up to 44.2 mmol·h⁻¹·g⁻¹ promoted by K₂HPO₄[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118230.
- [27] XU K L, CHEN G M, SHEN J Q, et al. Exfoliation and dispersion of micrometer-sized LDH particles in poly(ethylene terephthalate) and their nanocomposite thermal stability[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 75-76: 114-119.
- [28] SAIHAH F B D, SU B L, BETTAHAR N. Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1): 206-217.
- [29] XU Q L, ZHANG L Y, YU J G, et al. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1042-1063.
- [30] ZHANG X Z, XIAO J, HOU M, et al. Robust visible/near-infrared light driven hydrogen generation over Z-scheme conjugated polymer/CdS hybrid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 871-876.
- [31] MOHAPATRA L, PARIDA K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(28): 10744-10766.
- [32] WANG Z, LI C, DOMEN K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(7): 2109-2125.
- [33] SHU G, WANG Y, LI Y D, et al. A high performance and low cost poly(dibenzothiophene-S, S-dioxide)@TiO₂ composite with hydrogen evolution rate up to 51.5 mmol·h⁻¹·g⁻¹[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 18292-18301.
- [34] WAGEH S, AL-GHAMDI A A, JAFER R, et al. A new heterojunction in photocatalysis: S-scheme heterojunction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(5): 667-669.
- [35] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chemistry*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [36] ZHEN L, DAN J, WANG Z H. ZnO/CdSe-diethylenetriamine nanocomposite as a step-scheme photocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 529: 147071.