文章编号: 1007 - 4252(2021)04 - 0004 - 349

MIL-101 应用于光催化产氢的研究进展

沈丛丛,肖 斌,闫瑞晗,张 瑾,柳清菊*
(云南省微纳材料与技术重点实验室,云南大学 材料与能源学院,昆明 650091)

摘要: MIL-101 是一种具有高比表面积、高孔隙率的金属有机框架结构材料。其骨架结构在 300 ℃以下不发生变化,在水、空气和有机溶剂中结构更稳定,克服了大多数 MOFs 材料水热稳定性差的缺点,使 MIL-101 改性过程不易坍塌。其独特的框架结构有利于负载和调控具有优异催化性能的金属纳米粒子或化合物,有利于光生电子传输,便于进行官能团修饰,使其在光催化领域具有较大的应用潜力。本文介绍了 MIL-101 的合成与设计方法,综述了 MIL-101 在光催化产氢应用中存在的问题和优化改性策略,并对其应用前景进行了展望。

关键词: MIL-101; 光催化剂; 光催化分解水
中图分类号: O643.38 **文献标志码:** A

Research progress of MIL-101 in photocatalytic hydrogen production

SHEN Cong-cong, XIAO Bin, YAN Rui-han, ZHANG Jin, LIU Qing-ju*
(Key Laboratory of Micro-Nano Materials and Technology, School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: MIL-101 is a kind of metal-organic frame structure material with high specific surface area and high porosity. Its framework structure does not change under 300 ℃, and it has better structural stability in water, air and organic solvents. It overcomes the shortcomings of poor hydrothermal stability of most MOFs materials, which makes the structure of MIL-101 difficult to collapse in the modification process. Its unique frame structural is beneficial to loading and regulating metal nanoparticles or compounds with excellent catalytic properties, to the transmission of photo-generated electron, and to the modification of functional group. Therefore, MIL-101 has great application potential in the field of photocatalysis. In this review, the synthesis and design methods of MIL-101 are introduced, the existing problems in the application of MIL-101 in photocatalytic hydrogen production and its optimization and modification strategies are summarized, the application prospect of MIL-101 is prospected.

Key words: MIL-101; Photocatalyst; Photocatalytic water splitting

收稿日期: 2021-06-02; **修订日期:** 2021-07-30
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51562038).
作者简介: 沈丛丛(1996-),女,山东淄博人,在读硕士,师承柳清菊教授,从事光催化材料的研究。
通信作者: 柳清菊,E-mail: qjliu@ynu.edu.cn.

0 引言

随着经济的快速发展，对能源的需求和消耗不断增加，同时环境污染也日益严峻，因此发展可再生清洁能源已是迫在眉睫[1,2]。氢作为一种新型清洁可再生能源备受关注，但传统制氢方法能耗大，使氢能的生产成本增加[2,3]。太阳能作为地球取之不尽的资源，比核能更安全，比水能、风能成本更低，并且不受地理条件的限制。因此，利用太阳能制氢具有重大意义和发展潜力[4,5]。

1972 年，Fujshima 等[6]发表了关于在 TiO_2 作用下 H_2O 分解为 H_2 的研究，拉开了光催化分解水产氢的序幕。光催化分解水制氢是将太阳能转化为氢能的过程[7]，其核心是半导体光催化材料。在能量大于禁带宽度的光照射下，光催化材料价带中的电子吸收入射光子的能量跃迁到导带，产生光生载流子，光生载流子分离并迁移到半导体表面，与表面吸附的水分子发生氧化还原反应，即电子与水发生还原反应产生氢气，空穴氧化水产生氧气[8,9]，光催化分解水的转化过程如图 1 所示。

光催化材料的比表面积和电子传输对其性能具有重要影响。金属-有机框架材料(Metal-organic frameworks，MOFs)独特的孔道结构可以缩短光生电荷传输距离[10]，其金属中心可作为“量子点”，有机配体作为天线，在光照下，光生电子可沿着有机配体快速传递，实现载流子的短距离传输[11]，从而加速电子的转移；除此之外，MOFs 与其他材料进行复合形成异质结，可调节光生电子的转移路径，有效分离光生载流子，延长光生电荷寿命[12]，提高光催化材料的反应活性和效率[13,14]，但 MOFs 材料因水热稳定性较差而使其在催化领域的应用受限。在众多 MOFs 材料中，MIL-101 具有高的比表面积和特殊的孔结构，目前报道的 MIL-101 最大比表面积约为 6000 m^2/g，是沸石比表面积的 7 倍左右[15,16]。骨架结构在 300 ℃以下不发生变化，在水、空气和有机溶剂中结构稳定性更好，克服了大多数 MOFs 材料水热稳定性差的缺点，因而备受关注。本文介绍了 MIL-101 的结构特点，总结了 MIL-101 的合成与设计方法，重点综述了通过金属纳米粒子、官能团及有机化合物、与硫化物复合、形成多元复合材料及衍生材料等方式对 MIL-101 进行改性的研究现状，对存在的问题进行归纳总结，并对其在光催化剂领域的应用发展前景进行了展望。

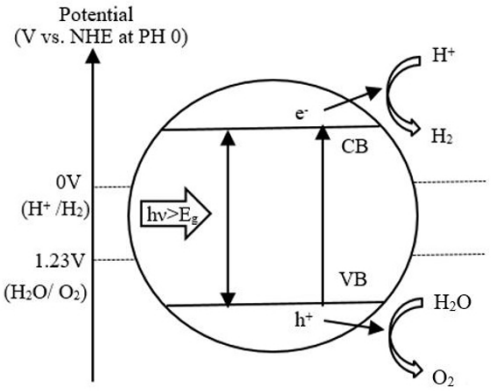

图 1 光催化分解水的转化过程

Fig. 1 Photocatalytic decomposition of water conversion process

1 MIL-101 的结构特点与制备方法

1.1 结构特点

MIL-101 的结构由铬盐(或铁盐)与对苯二甲酸(H_2BDC)连接，形成微孔超四面体后进一步连接成具有拓扑结构的三维空间骨架，结构中具有吸附和催化的配位不饱和的铬(或铁)位及两个不同的空腔，孔径分别为 2.9~3.4 nm(铁基孔径分别为2.3~2.7 nm)，孔窗口为 1.2~1.6 nm(铁基孔窗口为 1.2 nm)，MIL-101 的合成及结构如图 2(a)所示[17]。除此之外，MIL-101 在真空条件 150 ℃下加热会脱除掉骨架中与铬(或铁)配位的一分子水而产生配位不饱和金属位点[18,19](如图 2(b)所示)，骨架上的 Cr^{3+}(或 Fe^{3+})会与负载的活性组分如金属纳米粒子、金属氧化物、不同功能的官能团等协同进行催化进而提高催化效率[20]。MIL-101(Cr)的能带结构如图 2(c)所示[21]，其最低未占轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital，LUMO)电位与产氢还原电位较为接近，光催化分解水产氢的性能不佳。但因 MIL-101 具有较大的比表面积、均匀的窄孔径分布、较高的水热稳定性且可以加速电子传输[22]，表现出巨大的光催化潜力。

1.2 制备方法

随着 MIL-101 的广泛应用，研究者在 MIL-101 传统制备方法的基础上，不断寻求更加高效便捷的制备方法。

最早且目前应用最广的制备方法为传统的水热

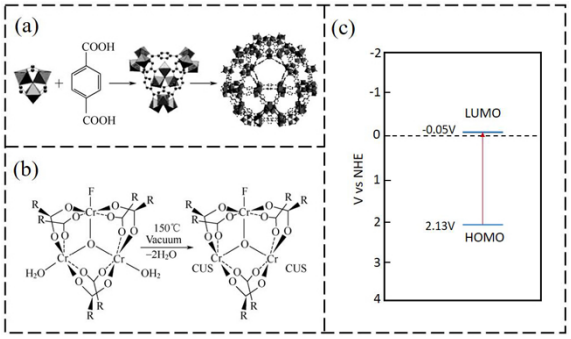

图 2　(a) MIL-101 的合成及结构示意[17]；(b) 配位不饱和金属位点的形成示意[18]；(c) MIL-101(Cr) 的能带结构[21]

Fig. 2 (a) Composition and structure of MIL-101[17]; (b) schematic diagram of the formation of CUS[18]; (c) energy band position of MIL-101(Cr)[21]

法[23]，制备 MIL-101(Cr) 的主要原料为对苯二甲酸(H_2BDC)、$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和去离子水。除此以外，使用 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$、H_2BDC 和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 作为原料，采用相同的制备工艺可得到 MIL-101(Fe)[32,33]。由于传统水热法存在耗时较长、原料溶液中 H_2BDC 会沉入釜底而导致成分分布不均等问题[26]，故研究者在传统制备工艺基础上进行了优化提升。Jhung[27] 和 Zheng 等[28] 采用微波辅助水热法将微波加热代替传统的高温高压反应，通过局部过热效应为晶核提供更多生长核心，从而缩短了整体合成时间。在此基础上，通过控制反应物溶液的浓度和 pH 值，可以使晶粒尺寸更加均匀，晶粒大小约缩小为传统水热法的十分之一[29]，不过该制备方法的产率较低[30,31]。Yang 等[32] 在水热法的基础上，以膨胀石墨(EG) 为模板，在 2 h 内即可制备出尺寸约为 200 nm 的 MIL-101 晶体，其比表面积达 3751 m^2/g，产率为 43%。与水热法相比，该方法不仅可以缩短反应时间，还可以获得更小尺寸的纳米晶体，但 EG 在 MIL-101 合成中的具体作用还不能给出合理解释。

除了上述制备工艺之外，晶种导向法和动态水热法也能有效提高产率并控制晶粒尺寸。Shibata[33] 和 Qiu 等[34] 在水热法基础上，添加晶种后再放入高压反应釜中，不仅晶体结晶度增加，而且晶化时间有效缩短，提高了产率，同时由于晶种引起的成核速率增加幅度大于晶体生长速率，晶粒尺寸分布较为均匀。动态水热法[35,36] 是将动态水热晶化装置代替水热法中的高压反应釜，装置的搅拌作用提高了原料的均匀程度、促进了体系传质和传热，有利于合成小晶粒的 MIL-101。该方法中搅拌速率的控制十分关键，在 200 r/min 时样品产率可达 45%，且晶粒尺寸由静态条件下的 300 nm 左右降至 160 nm 左右。

晶种导向法和动态水热法相比于水热法表现较好，但与研磨辅助干凝胶转化法相比产率并不算高。Kim 等[37] 使用研磨辅助干凝胶转化法将精细研磨的反应混合物 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 H_2BDC 放入反应釜内带有小孔的聚四氟乙烯盘上，盘下方放入 H_2O 和 HF，所制备的 MIL-101 表面积大于 4100 m^2/g，且仅通过简单的水洗即可得到 90% 的产率。用此方法，研磨后细小的非晶态 H_2BDC 动力学上优先与 Cr^{3+} 相互作用，避免了水热合成过程中底物过度溶解于水中导致 H_2BDC 重结晶，克服了纯化过程繁杂的问题，为规模化生产提供了可能。

2　MIL-101 用于光催化产氢的研究现状

MIL-101 因具有较好的结构优势而应用于光催化产氢领域，但由于导带位置较低、光响应范围较窄及光生载流子分离效率低等问题而使其应用受限。研究发现通过金属纳米粒子改性、官能团及有机化合物改性、与硫化物复合、形成多元复合材料及衍生材料等方式，可以有效提高其光催化产氢活性。

2.1　金属纳米粒子改性

一般来说，金属纳米粒子(Metal Nanoparticles，MNPs) 活性较高[38]，但因高表面能引起严重的团聚而丧失活性[39]。利用 MIL-101 较高的比表面积和特殊的孔结构，可以实现 MNPs 的有效分散并控制其形核和生长，减小粒径并防止团聚，从而保证 MNPs 的高活性[40]。另外，MIL-101 的多孔结构有利于电子传输和传质。因此，MNPs 的改性能有效提高 MIL-101 的光催化性能。

在用于改性的 MNPs 中，对催化活性影响最大的当属贵金属纳米粒子。贵金属不仅具有较低的光催化析氢反应过电位，而且适合接受光生电子[41]，但因成本较高而难以推广[42]。相比于贵金属，非贵金属因可以提高产氢活性且成本较低倍受关注。为

了提高催化活性且最大程度的减少贵金属的用量，将非贵金属与贵金属粒子进行合金化，不仅可以提高贵金属的利用效率、增强催化活性及稳定性、降低成本，还可以改变贵金属的表面原子结构及电子结构，改善合金粒子与载体的相互作用，有利于合金粒子的吸附和活性激发[44,45]。Cao 等[46]采用液相浸渍法将 NiPt 限制在 MIL-101(Cr)孔内，Ni 和 Pt 的协同作用使催化活性增强，合成的 $Ni_{88}Pt_{12}$@MIL-101(Cr)在 25 ℃时的转化频率(Turnover frequency，TOF)为 65.2 h^{-1}，50 ℃时的 TOF 值为 375.1 h^{-1}。Zhang 等[47]通过控制还原速率的方法将 NiPt NPs 限制在 MIL-101(Cr)的孔道中，研究发现，因 MIL-101 的孔结构可以提高传质效率、控制 NiPt NPs 的粒径大小、防止 NiPt NPs 团聚，同时 NiPt NPs 与 MIL-101 之间存在强协同作用，这些因素使得 Pt 含量较低的 $Ni_{0.9}Pt_{0.1}$/MIL-101_A($NaBH_4$/(Ni+Pt)摩尔比为 10:1)表现出较好的催化活性。次年，该课题组[48]采用相同的方法制备了 $Rh_{0.8}Ni_{0.2}$/MIL-101，其 TOF 值达 1200 h^{-1}，是 $Rh_{0.8}Ni_{0.2}$ NPs 的 20 倍。Zhu 等[40]通过水热法结合液相浓度控制的还原策略将 AuNi NPs 封装到 MIL-101 的孔中合成 AuNi@MIL-101(Cr)，TOF 值为 3972 h^{-1}，在 5 次运行后产氢效率比较稳定。Zhang 等[49]采用简单的液相浸渍还原法分别将单金属 Pd、Ni 和双金属 PdNi 负载在 MIL-101(Cr)上，由于 PdNi NPs 分布均匀且具有较强的双金属协同效应，所合成的 $Pd_{10}Ni_6$@MIL-101(Cr)催化剂催化活性最高，TOF 为 4986 h^{-1}。

与含 Pt、Pd 和 Ru 的贵金属催化剂相比，只含 Cu、Fe、Co、Ni、Mo 等的非贵金属的合金纳米粒子催化剂不仅成本低，且可以发挥金属间协同作用提高产氢活性而受到广泛关注[50]。Liu 等[51]采用超声辅助原位法分别将非晶态 CuCo、FeCo 和 NiCo NPs 负载于 MIL-101(Cr)，催化 NH_3BH_3 析氢的 TOF 值分别为 3102、3048 和 2658 h^{-1}，其催化活性的提升与 MIL-101(Cr)限制 MNPs 的团聚及促进对 NH_3BH_3 等有机催化底物的吸附有关。Zhen 等[52]采用双溶剂法封装无贵金属 NiMo 合金团簇合成 NiMo@MIL-101(Cr)，在 pH=7 的 10%三乙醇胺(Triethanolamine，TEOA)水溶液中，520 nm 波长的光照下，表现出了优异的光催化性能(14.804 mmol $h^{-1}g^{-1}$)和 75.7%的高表观量子效率(Apparent quantum efficiency，AQE)，产氢机理如图 3 所示，敏化剂曙红(Eosin Y，EY)产生的电子转移至 MIL-101(Cr)后，经 MIL-101(Cr)优异的电荷转移能力转移至 $MoNi_4$ 的活性位点，合金粒子与载体之间的有效协同加速了电子转移，使产氢效率提高。

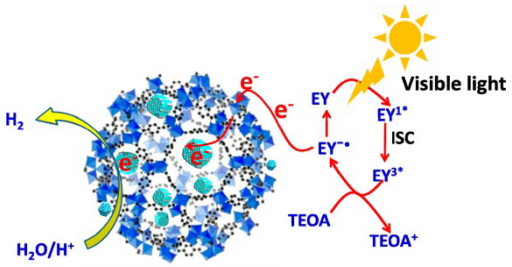

图 3 可见光照射下 EY 敏化的 NiMo@MIL-101(Cr)的产氢机理[52]

Fig. 3 Mechanism of HER over EY-Sensitized NiMo@MIL-101(Cr) under visible illumination[52]

2.2 官能团或有机化合物改性

MIL-101 不仅具有高比表面积和精确可控的晶体结构，并且在原子水平上进行合成后修饰或配体设计易于进行有机官能化[53]，通过不同官能团修饰 MIL-101 可调节电子结构和化学特征表面，进一步增强 MNPs 和 MIL-101 之间的相互作用，提高光捕获能力从而提高催化活性[54,55]。

(1) MNPs 与氨基协同改性

氨基官能化的 MIL-101 不仅可以通过配位效应固定 MNPs 形成高度分散的小尺寸 MNPs，而且可以作为电子给体促进与 MNPs 间的相互作用，增加对可见光的吸收，加速电子传输，使催化活性增强。Song 等[56]将 Co NPs 负载于 NH_2 官能化的 MIL-101 合成一系列的复合材料，其中，Co/MIL-101(Cr)-NH_2 的 TOF 值达 7062 h^{-1}，经过 25 次催化后仍具有较高的活性，产氢示意图如图 4(a)所示，除可见光诱导 MNPs 产生激发电子外，NH_2 官能化的 MIL-101 可促进光生电子向 MNPs 转移，发挥可见光驱动协同电子效应，加速产氢速率。Wen 等[57]将 Pt NPs 负载在 MIL-101(Cr)-NH_2 上形成 Pt/MIL-101(Cr)-NH_2，该复合物在相同条件下显示出比 MIL-101(Cr)-NH_2、Pt/TiO_2 和 Pt/SiO_2 更高的光催化活性，可重复使用至少 5 次而不损失，产氢机理如图 4(b)所示，除各组分相互协调作用加速电子转移外，MIL-101(Cr)作为导电体和光电子发生器也有效增

加了产氢活性。

与负载单金属的 MIL-101-NH_2 催化剂相比，负载合金 NPs 不仅可以实现纳米颗粒的均匀分布、金属粒子间协同效应、调节可见光吸收范围，而且可以发挥 NPs 与 MIL-101-NH_2 载体之间强烈的金属-载体相互作用。Gao 等[58]采用顺序浸渍还原法将 CrPd NPs 固定在 MIL-101(Cr)-NH_2 上得到 $Cr_{0.4}Pd_{0.6}$/MIL-101(Cr)-NH_2 催化剂，在 323 K 条件下，初始 TOF 值可达 2009 h^{-1}，分别是 $Cr_{0.4}Pd_{0.6}$ NPs 和 $Cr_{0.4}Pd_{0.6}$/MIL-101(Cr) 的 11 倍和 5 倍。Han 等[59]在 MIL-101(Cr)-NH_2 表面修饰 CdSe 量子点得到 CdSe/MIL-101(Cr)-NH_2，7 h 最大产氢量达 17.664 mmol g^{-1}，四个循环后的产氢率可维持在 92.7%，如图 4(c) 所示，该复合材料不仅提高了可见光吸收强度和范围，促进了光生电子转移，而且有效抑制了光生电子-空穴对的复合。

(2) 其他不同功能的官能团或有机化合物改性

除通过氨基官能团进行改性以外，还可以通过其他官能团或有机化合物进行改性。不同形式的官能团可作为电子供体或受体改变 MNPs 的电子态和密度，增强与反应物的相互作用，从而提高催化活性。Roy 等[60]将一种钴肟化合物固定在 MIL-101(Cr) 上得到 MIL-101(Cr)-CH_2，最初 10 小时 MIL-101(Cr)-CH_2 的产氢速率可达 1.5 mmol $h^{-1}g^{-1}$。Wang 等[61]发现优化后的 MIL-101(Cr)/Ni(dmgH)$_2$ 复合材料产氢速率可达 4.55 mmol $h^{-1}g^{-1}$，是未加载 Ni(dmgH)$_2$ 对照样品的 10 倍。Cheng 等[62]用给电子氨基和三种有机胺分子分别修饰 MIL-101(Cr) 上的有机连接体和不饱和配位 Cr^{3+} 位点，然后负载 AuPd NPs 形成四种不同配位络合物中间体(图 4(d))，不同官能团修饰的 MIL-101(Cr) 具有不同的化学环境，其中，$Au_1Pd_{1.5}$/MIL-101(Cr)-NH_2 表现出较好的催化活性，光催化产氢路径如图 4(d)-Ⅲ，NH_2 基团不仅可以结合更多的 AuPd NPs 获得较高的电子密度，而且可以加速 HCOOH 分子中 O-H 键的裂解，有效降低空间位阻，促进产氢速率。Liu 等[63]通过易溶浸渍还原工艺将 NiPt NPs 负载于含有不同官能团的 MIL-101(Cr) 中，由于功能化催化剂中 NiPt NPs 的电子态不同，反应物与官能团之间的相互作用强度不同，显示出不同的催化活性。其中，NiPt/MIL-101(Cr)-NH_2 产氢速率最高，TOF 值达 137 h^{-1}。

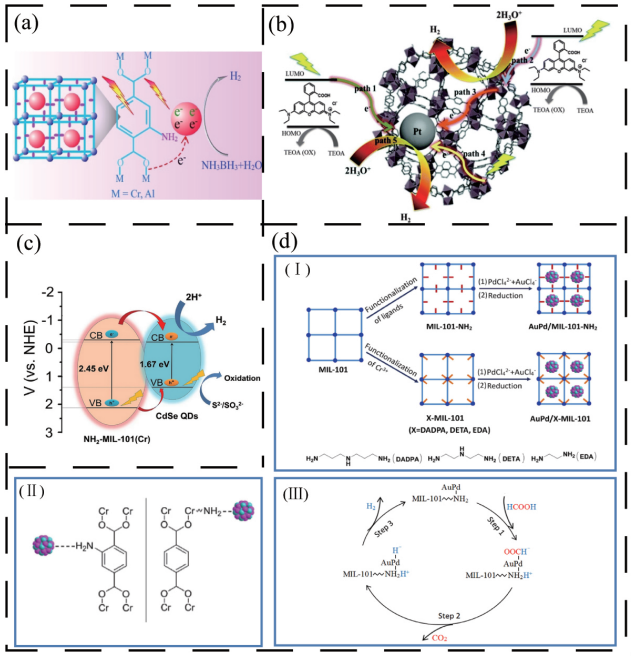

图 4　(a) Co/MIL-101(Cr)-NH_2 产氢示意图[56]；(b) Pt/MIL-101(Cr)-NH_2 的产氢机理[57]；(c) CdSe/MIL-101(Cr)-NH_2 的催化机理[59]；(d) Ⅰ改性示意图、Ⅱ相互作用模式示意图、Ⅲ催化产氢路径[62]

Fig. 4 (a) Hydrogen production schematic diagram of Co/MIL-101(Cr)-NH_2 [56]; (b) Hydrogen production mechanism of Pt/MIL-101(Cr)-NH_2 [57]; (c) Catalytic mechanism of CdSe/MIL-101(Cr)-NH_2 [59]; (d) Ⅰ Modification schematic diagram, Ⅱ Schematic diagram of interaction patterns, Ⅲ Catalytic hydrogen production pathway [62]

2.3 硫化物与 MIL-101 复合改性

过渡金属硫化物因理想的价带和导带位置，较好的光学性质及高析氢活性受到广泛关注。将过渡金属硫化物嵌入 MIL-101，可以实现过渡金属硫化物的有效分散，产生更多的吸附位点和光催化反应中心，使催化活性增强[64]。其中，CdS 因合适的导带位置和带隙宽度（E_g = 2.4 eV）被作为产氢光催化剂广泛研究[65,66]，但由于颗粒易团聚，光生电子-空穴对复合过快，以及严重的光腐蚀，纯 CdS 的活性和应用受到限制[67,68]。研究发现将 CdS 与 MIL-101 复合可有效提高光催化活性[69]。He 等[70] 用水热合成法将 CdS 限制在 MIL-101（Cr）孔内构筑 CdS@MIL-101（Cr）异质结，因 CdS 在 MIL-101（Cr）上的有效分散获得更多的吸附位点和光催化反应中心，CdS/MIL-101（Cr）（10 wt% CdS）活性达到 75.5 mmol $h^{-1}g^{-1}$，进行四次连续 5 h 催化实验后耐久性良好。近年来，三元硫化物因具有类贵金属性质而备受青睐。Gao 等[64] 制备的 $Co_2Ni_2S_4$@MIL-101（Cr）复合材料 2 h 内产生 0.8827 mmol H_2，产氢效率分别为 NiS@MIL-101（Cr）、NoS@MIL-101（Cr）和 $Co_2Ni_2S_4$ 的 1.57、1.69 和 5-6 倍，AQE 提高至 48.9%，催化过程如图 5（a）所示，MIL-101（Cr）作为导电体接收 EY^- 的电子并快速转移至 $Co_2Ni_2S_4$，$Co_2Ni_2S_4$ 因氢气吸附能较低且在 MIL-101（Cr）上有效分散产生较多的活性位点而使析氢速率显著提高。

2.4 多元复合材料改性

多元复合材料不仅可以发挥各组分自身的光催化活性，而且多组分协同作用可加速电子转移，从而提高光催化产氢速率。Jiang 等[21] 采用逐步水热法制备了 PTCs/CdS/MIL-101（Cr）三元复合材料（PTCs=Polyoxo-titanium clusters，聚氧钛团簇），催化产氢活性最高可达到 94.9 mmol $h^{-1}g^{-1}$，比二元催化剂 CdS/MIL-101（Cr）高出 50 多倍，光催化机制如图 5（b）所示，CdS 在可见光条件下产生光生电子后，PTCs 将生成的电子转移至 MIL-101（Cr），三种成分协同作用加速产氢速率。Tilgner 等[71] 运用水热法将 Ni NPs 修饰的 CdS/TiO_2 异质结负载于 MIL-101（Cr）制得 Ni/CdS/TiO_2@MIL-101（Cr），在不使用牺牲剂的情况下也能表现出较好的产氢活性，连续运行 10 次没有明显的光催化活性损失，催化过程如图 5（c）所示，因 CdS 和 TiO_2 可以形成Ⅱ型异质结构，且 Ni/TiO_2 界面处存在电势梯度，促进了电荷转移到 Ni NPs；Ni NPs 作为产氢的助催化剂，促进产氢速率。Meng 等[72] 通过一步双溶剂和热处理的方法将碳纳米点（carbon nanodots，CDs）和 CdS 共同引入 MIL-101（Cr）中合成 CDs/CdS@MIL-101（Cr），CDs 含量为 5.2 wt% 时的析氢速率为 0.489 mmol $h^{-1}g^{-1}$，分别是 CdS@MIL-101（Cr）和单独 CDs 时的 8.5 倍和 18.6 倍，如图 5（d）所示，可见光条件下，CdS 被激发产生电子并传递到 MIL-101（Cr），CDs 作为电子收集器收集电子，从而阻止电子-空穴复合，延长光生载流子寿命，使产氢活性增强。Wang 等[73] 利用双溶剂法合成 Au@CdS/MIL-101（Cr）异质结构，产氢率为 25 mmol $h^{-1}g^{-1}$，是纯 CdS 的 2.6 倍，光催化活性提高主要是由于在可见光照射下，MIL-101（Cr）有效分散 CdS 和 Au NPs，提供更多的活性吸附位点和反应中心，Au NPs 发挥局域表面等离子体共振效应（Localized Surface Plasmon Resonance，LSPR）加速电子从 MIL-101 到硫化镉的转移，拓宽了 CdS 的光谱响应范围。Chang 等[74] 采用逐步水热法将 PTCs 和 NiS 集成到 CdS/MIL-101 形成 NiS/CdS/MIL-101（Cr）/PTCs，产氢速率可达 16.5 mmol $h^{-1}g^{-1}$，分别是 CdS/MIL-101（Cr）和 NiS/CdS/MIL-101（Cr）的 230 倍和 12 倍。

除硫化物外，其他化合物与 MIL-101 形成的多元复合材料也表现出较好的催化活性。Zou 等[75] 采用浸渍还原法合成 $Ni_{0.9}Pt_{0.1}$/MIL-101（Cr）/rGO，TOF 值为 960.0 h^{-1}，经 8 次循环催化活性没有明显下降。Kempe 等[76] 利用 MOFs 的大分子吸附特性合成 MIL-101（Cr）-Au/TiO_2，该材料析氢速率为 0.903 mmol $h^{-1}g^{-1}$，活性高于 Au@TiO_2，如图 5（e）所示，MIL-101（Cr）负载 TiO_2 并分散 Au NPs，Au NPs 捕获可见光并发挥 LSPR 效应产生热电子，热电子经 TiO_2 导带被分离后发生还原反应，加速产氢速率。Guo 等[25] 经一步水热合成法制备 Fe_3O_4/VAN@MIL-101（Fe）（VAN=vanillin，香草醛），产氢速率为 0.584 mmol $h^{-1}g^{-1}$，循环使用 5 次催化活性良好。Chang 等[77] 采用分步原位反应法制备 ZIS/MIL-101（Cr）/PTCs 系列复合催化剂（ZIS=$ZnIn_2S_4$），其中 La-ZIS/MIL-101（Cr）/PTC-9 表现出最佳光催化制氢效率 5.8 mmol $h^{-1}g^{-1}$，各组分的能带位置及电子传输过程如图 5（f）所示，匹配的导带位

置及电子的快速转移是产氢活性增加的关键。

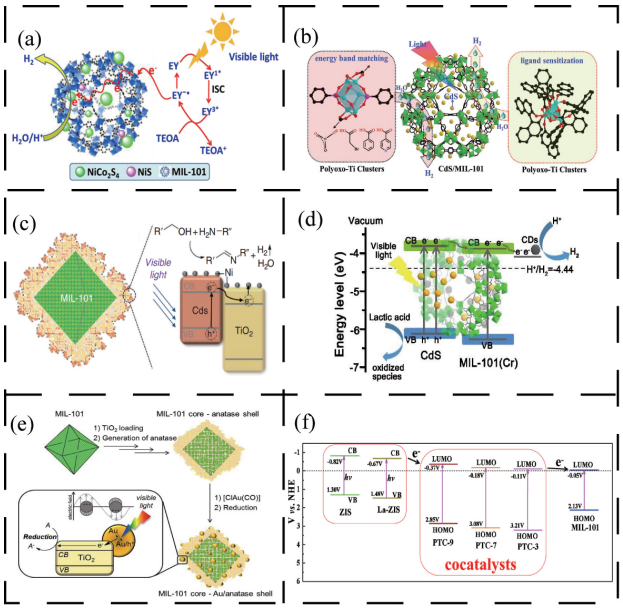

图 5　改性和光催化产氢机理 (a) $Co_2Ni_2S_4$@ MIL-101(Cr) [64] ; (b) PTC/CdS/MIL-101(Cr) [21] ; (c) Ni/CdS/TiO_2@ MIL-101(Cr) [71] ; (d) CD/CdS@ MIL-101(Cr) [72] ; (e) MIL-101(Cr) -Au/TiO_2 [73] ; (f) La-ZIS/MIL-101(Cr) /PTC-9 [77]

Fig. 5 Modification and photocatalytic hydrogen production mechanism(a) $Co_2Ni_2S_4$@ MIL-101(Cr) [64] ; (b) PTC/CdS/MIL-101 (Cr) [21] ; (c) Ni/CdS/TiO_2@ MIL-101(Cr) [71] ; (d) CD/CdS@ MIL-101(Cr) [72] ; (e) MIL-101(Cr) -Au/TiO [73] ; (f) La-ZIS/MIL-101(Cr) /PTC-9 [77]

2.5　MIL-101 衍生材料改性

不同于前文提到的改性方法，将 MIL-101 与其他物质通过碳化、煅烧、原位磷化等处理工艺可以生成新的衍生材料，衍生材料因可以保持 MIL-101 原有框架结构，具有宽的光响应范围和较好的光生电子-空穴分离能力，使光催化活性提高。

Chen 等 [78] 通过 MIL-101(Cr) @ TiO_2 煅烧合成了 Cr_2O_3/C@ TiO_2 复合材料(制备过程如图 6(a) -Ⅰ所示) 。这种复合结构形成异质结，改善可见光吸收且调节光生电子的转移路径，有效分离光生载流子，可见光条件下最大产氢率达到 0.446 mmol h^{-1} g^{-1}，比相同条件下的 TiO_2 高出 4 倍，其催化机理和电子转移路径如图 6(a) -Ⅱ所示，利用 C 层将 Cr_2O_3 的光生电子和 Cr 掺杂的 TiO_2 的光生空穴中和，从而将 Cr 掺杂的 TiO_2 的 CB 中光生电子充分用于光催化水分解，以此实现复合材料中光生载流子分离。DeKrafft 等 [79] 煅烧 MIL-101(Fe) /TiO_2 合成晶态 Fe_2O_3@ TiO_2 复合纳米粒子，然后在其表面沉积 Pt 纳米颗粒，如图 6(b) 所示，该材料不仅保持了原有的框架结构且可以充分发挥 Fe_2O_3@ TiO_2/Pt 的光催化活性。Xu 等 [80] 采用 NH_2-MIL-101(Fe) /Ni (OH) $_2$ 原位磷化得到 CN/FeNiP(C、N-共掺杂的 Fe_2P/Ni_2P) 多面体后进一步合成 CN/$FeNi_{7.47}P$/g-C_3N_4，在波长为 420 nm 的光照条件下，AQE 为 48.5%，析氢速率达 13.81 mmol h^{-1} g^{-1}，分别为 g-C_3N_4 和 CN/FeP/g-C_3N_4 的 10 倍和 5 倍，如图 6(c) 所示，CN/$FeNi_{7.47}P$/g-C_3N_4 产氢活性的提升主要归因于光生电子从激发态的 EY 到 g-C_3N_4、CN/Fe_2P 和 Ni_2P 的有效转移，较为合适的能带结构及 CN/Fe_2P 较多的表面活性位点。

3　总结与展望

MIL-101 虽然具有独特的结构特点及相对其他 MOFs 而言具有较好的热稳定性，但因本身 LUMO 电位与产氢还原电位较为接近而使其应用受限。根据近年来 MIL-101 在光催化产氢方面的研究，目前 MIL-101 在光催化应用中存在以下问题: 1) 对 MIL-101 进行改性的方法大多需要加入活性物质，且催

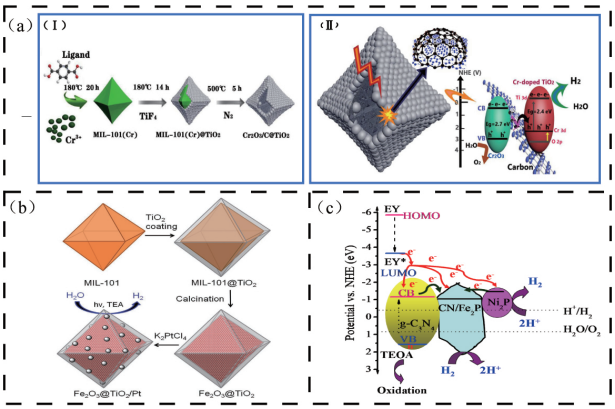

图 6 (a) Cr_2O_3/C@ TiO_2 Ⅰ制备过程、Ⅱ催化机理和电子转移路径[78]；(b) Fe_2O_3@ TiO_2的制备过程及结构[79]；(c) CN/$FeNi_{7.47}P$/g-C_3N_4的催化机理[80]

Fig. 6 (a) Cr_2O_3/C@ TiO_2 Ⅰ Preparation process, Ⅱ Catalytic mechanism and electron transfer pathway[78]; (b) The preparation process and structure of Fe_2O_3@ TiO_2[79]; (c) Catalytic mechanism of CN/$FeNi_{7.47}P$/g-C_3N_4[80]

化产氢效率主要取决于活性物质的产氢性能。2) 目前的研究大多添加牺牲剂(TEOA、甲醇等)，而这样既不经济也不环保，对实际应用有很大限制。3) MIL-101 导带位置较低，大多数 MNPs 是导体，但两者结合后的复合物光催化产氢性能明显提升，而现有报道未从能带角度研究改性机理。4) 现有光催化产氢研究大多数为 MIL-101(Cr)，但 Cr 作为重金属元素并不环保；对 MIL-101(Fe) 的研究较少，且没有报道对两者之间的差异与优劣进行对比。

MIL-101 作为光催化产氢材料的重要内容之一，因独特的结构和特性预示着其具有较为广阔的发展前景。为了改善目前 MIL-101 存在的问题，可以从以下几个方面入手：

1) 减小负载的金属纳米颗粒尺寸，达到金属纳米团簇，甚至是单原子的级别，同时保证其高分散程度，以充分发挥金属催化活性和原子利用率。

2) 加强负载的催化活性物质与 MIL-101 间相互作用在促进光催化活性方面的研究；加强局部电子结构或局部配位环境对光催化活性的影响研究。

3) 开发和利用原位表征，对光催化反应中间产物和电子转移行为进行更加详细、深入的研究，以加深对光催化水分解机制的理解。

4) 探索 MIL-101(Fe) 在产氢方面研究的可能性，运用合适的改性方法提高产氢性能。

5) 虽然 MIL-101 应用于光催化制氢的产氢率已有很大提高，但距离工业化规模生产和应用仍有距离，所以寻找更优的改性策略，加强实际应用研究尤为重要。

参考文献:

[1] Takata T, Jiang J, Sakata Y, et al. Photocatalytic Water Splitting with a Quantum Efficiency of Almost Unity [J]. Nature, 2020, 581(7809): 411-414.

[2] Cheng H-E, Li W-L, Yang Z-P. Enhancement of Hydrogen Evolution Reaction by Pt Nanopillar-Array Electrode in Alkaline Media and the Effect of Nanopillar Length on the Electrode Efficiency [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(57): 30141-30150.

[3] Ganguly P, Harb M, Cao Z, et al. 2D Nanomaterials for Photocatalytic Hydrogen Production [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4: 1687-1709.

[4] Huang W, He Q, Hu Y, et al. MolecularHeterostructures of Covalent Triazine Frameworks for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(26): 8676-8680.

[5] Gao J, Shen Q, Guan R, et al. Oxygen Vacancy Self-Doped Black TiO_2 Nanotube Arrays by Aluminothermic Reduction for Photocatalytic CO_2 Reduction under Visible Light Illumination [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2020, 35: 205-215.

[6] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.

[7] Chandrasekaran S, Yao L, Deng L, et al. Recent Advances in Metal Sulfides: From Controlled Fabrication to Electrocatalytic, Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting and Beyond [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(15): 4178-4280.

[8] 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.

[9] Reddy C V, Reddy K R, Shetti N P, et al. Hetero-Nanostructured Metal Oxide-Based Hybrid Photocatalysts for Enhanced Photoelectro chemical Water Splitting - A Review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(36): 18331-18347.

[10] Xiao Y, Guo X, et al. Heterostructured MOFs photocata-

lysts for water splitting to produce hydrogen [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 5: 508-522.

[11] Chen Y, Tan L, et al. Calix [4] arene based dye-sensitized Pt@ UiO-66-NH2 metal-organic framework for efficient visible-light photocatalytic hydrogen production [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 426-433.

[12] Zhao C, Zhang Y, et al. Combined Effects of Octahedron NH2-UiO-66 and Flowerlike ZnIn2S4 Microspheres for Photocatalytic Dye Degradation and Hydrogen Evolution under Visible Light [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019,29(123): 18037-18049.

[13] Shi Y, Yang A-F, Cao C-S, et al. Applications of MOFs: Recent Advances in Photocatalytic Hydrogen Production from Water [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 390: 50-75.

[14] Alhumaimess M S. Metal Organic Frameworks and Their Catalytic Applications [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24(6): 461-473.

[15] Hupp J T. Chemistry: Enhanced: Better Living Through Nano pore Chemistry [J]. Science, 2005, 309(5743): 2008-2009.

[16] Yang H, Trieu T X, Zhao X, et al. Lock and Key and Shape Memory Effects in an Unconventional Synthetic Path to Magnesium Metal Organic Frameworks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(34): 11757-11762.

[17] Ferey G. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area [J]. Science, 2005, 309(5743): 2040-2042.

[18] Hwang Y K, Hong D-Y, Chang J-S, et al. Selective Sulfoxidation of Aryl Sulfides by Coordinatively Unsaturated Metal Centers in Chromium Carboxylate MIL-10 [J]. 2009: 5 249-253.

[19] Zou M, Dai W, Mao P, et al. Integration of Multifunctionalities on Ionic Liquid-Anchored MIL-101(Cr): A Robust and Efficient Heterogeneous Catalyst for Conversion of CO_2 into Cyclic Carbonates [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 312: 110750.

[20] Cirujano F G, Llabrés I Xamena F X, Corma A. MOFs as Multifunctional Catalysts: One-Pot Synthesis of Menthol from Citronellal over a Bifunctional MIL-101 Catalyst [J]. Dalton Transactions, 2012, 41(14): 4249.

[21] Jiang Z, Liu J, Gao M, 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.

[22] Guo H, Su S, Liu Y, et al. Enhanced Catalytic Activity of MIL-101(Fe) with Coordinatively Unsaturated Sites for Activating Persulfate to Degrade Organic Pollutants [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(14): 17194-17204.

[23] Ding C, Zhu T, Wang F, et al. High Active Pd@ MIL-101 Catalyst for Dehydrogenation of Liquid Organic Hydrogen Carrier [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(32): 16144-16152.

[24] Liu B, Wu Y, Han X, et al. Facile Synthesis of g-C_3N_4/Amine-Functionalized MIL-101(Fe) Composites with Efficient Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(20): 17591-17601.

[25] Guo Y, Feng C, Qiao S, et al. Magnetic Fe_3O_4-Encapsulated VAN@ MIL-101(Fe) with Mixed-Valence Sites and Mesoporous Structures as Efficient Bifunctional Water Splitting Photocatalysts [J]. Nanoscale, 2020, 12(23): 12551-12560.

[26] Henschel A, Gedrich K, Kraehnert R, et al. Catalytic Properties of MIL-101 [J]. Chemical Communications, 2008(35): 4192-4194.

[27] Jhung S H, Lee J-H, Yoon J W, et al. Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability [J]. Advanced Materials, 2007, 19(1): 121-124.

[28] Ni Z, Masel R I. Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(38): 12394-12395.

[29] Zhao Z, Li X, Huang S, et al. Adsorption and Diffusion of Benzene on Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101 Synthesized by Microwave Irradiation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(4): 2254-2261.

[30] Lin W, Rieter W J, Taylor K M L. Modular Synthesis of Functional Nanoscale Coordination Polymers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(4): 650-658.

[31] Khan N A, Kang I J, Seok H Y, et al. Facile Synthesis of Nano-Sized Metal-Organic Frameworks, Chromium-Benzenedicarboxylate, MIL-101 [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(3): 1152-1157.

[32] Yang L-T, Qiu L-G, Hu S-M, et al. Rapid Hydrothermal Synthesis of MIL-101(Cr) Metal-Organic Framework Nanocrystals Using Expanded Graphite as a Structure-Directing

Template [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2013, 35: 265-267.

[33] Shibata M, Gérard J, Gabelica Z. Rapid Synthesis of MFI Titanosilicates Using in Situ Seeding Method [J]. Microporous Materials, 1997, 12(1-3): 141-148.

[34] Qiu F, Wang X, Zhang X, et al. Preparation and Properties of TS-1 Zeolite and Film Using Sil-1 Nanoparticles as Seeds [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 147(2-3): 316-322.

[35] Ernst S, Weitkamp J, Martens J A, et al. Synthesis and Shape-Selective Properties of ZSM-22 [J]. Applied Catalysis, 1989, 48(1): 137-148.

[36] Hanif N, Anderson M W, Alfredsson V, et al. The Effect of Stirring on the Synthesis of Intergrowths of Zeolite Y Polymorphs [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2(14): 3349-3357.

[37] Kim J, Lee Y-R, Ahn W-S. Dry-Gel Conversion Synthesis of Cr-MIL-101 Aided by Grinding: High Surface Area and High Yield Synthesis with Minimum Purification [J]. 2013: 49: 7647-7649.

[38] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment [J]. ChemInform, 2003, 34(16): 3701-3714.

[39] Liu H, Chang L, Bai C, et al. Controllable Encapsulation of "Clean" Metal Clusters within MOFs through Kinetic Modulation: Towards Advanced HeterogeneousNanocatalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(16): 5019-5023.

[40] Zhu Q-L, Li J, Xu Q. Immobilizing Metal Nanoparticles to Metal - Organic Frameworks with Size and Location Control for Optimizing Catalytic Performance [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(28): 10210-10213.

[41] Li Z, Kong C, Lu G. Rhodium Tin Composite Oxides Co-Catalyst for High Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(30): 9061-9068.

[42] Tian B, Li Z, Zhen W, et al. Uniformly Sized (112) Facet Co_2P on Graphene for Highly Effective Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(12): 6409-6415.

[43] Hsu I J, Kimmel Y C, Jiang X, et al. Atomic Layer Deposition Synthesis of Platinum - Tungsten Carbide Core - Shell Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction [J]. Chem. Commun., 2012, 48(7): 1063-1065.

[44] Zhang Z, Wang Y, Chen X, et al. Facile Synthesis of NiPt - CeO_2 Nanocomposite as an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrazine Borane [J]. Journal of Power Sources, 2015, 291: 14-19.

[45] Zhang Z, Lu Z-H, Chen X. Ultrafine Ni - Pt Alloy Nanoparticles Grown on Graphene as Highly Efficient Catalyst for Complete Hydrogen Generation from Hydrazine Borane [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(6): 1255-1261.

[46] Cao N, Yang L, Dai H, et al. Immobilization of Ultrafine Bimetallic Ni - Pt Nanoparticles Inside the Pores of Metal - Organic Frameworks as Efficient Catalysts for Dehydrogenation of Alkaline Solution of Hydrazine [J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(19): 10122-10128.

[47] Zhang Z, Zhang S, Yao Q, et al. Controlled Synthesis of MOF-Encapsulated NiPt Nanoparticles toward Efficient and Complete Hydrogen Evolution from Hydrazine Borane and Hydrazine [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(19): 11938-11945.

[48] Zhang Z, Zhang S, Yao Q, et al. Metal - Organic Framework Immobilized RhNi Alloy Nanoparticles for Complete H_2 Evolution from Hydrazine Borane and Hydrous Hydrazine [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(2): 370-377.

[49] Zhang L. PdNi Nanoparticles Supported on MIL-101 as High-Performance Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016: 9: 87-95.

[50] Yao Q, Lu Z-H, Huang W, et al. High Pt-like Activity of the Ni - Mo/Graphene Catalyst for Hydrogen Evolution from Hydrolysis of Ammonia Borane [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(22): 8579-8583.

[51] Liu P, Gu X, Kang K, et al. Highly Efficient Catalytic Hydrogen Evolution from Ammonia Borane Using the Synergistic Effect of Crystallinity and Size of Noble-Metal- Free Nanoparticles Supported by Porous Metal-Organic Frameworks [J] ACS Applied Materials & Interfaces. 2017,1-30.

[52] Zhen W, Gao H, Tian B, et al. Fabrication of Low Adsorption Energy Ni - Mo Cluster Cocatalyst in Metal - Organic Frameworks for Visible Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(17): 10808-10819.

[53] O'Keeffe M, Yaghi O M. Deconstructing the Crystal Structures of Metal - Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 675-702.

[54] Yu X-Y, Yu L, Wu H B, et al. Formation of Nickel Sulfide Nanoframes from Metal-Organic Frameworks with Enhanced Pseudocapacitive and Electrocatalytic Properties [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(18): 5421-5425.

[55] Choi K M, Na K, Somorjai G A, et al. Chemical Environment Control and Enhanced Catalytic Performance of Platinum Nanoparticles Embedded in Nanocrystalline Metal - Organic Frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(24): 7810-7816.

[56] Song J, Gu X, Cheng J, et al. Remarkably Boosting Catalytic H2 Evolution from Ammonia Borane through the Visible-Light-Driven Synergistic Electron Effect of Non-Plasmonic Noble - Metal - Free Nanoparticles and Photoactive Metal-Organic Frameworks [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 225: 424-432.

[57] Wen M, Mori K, Kamegawa T, et al. Amine-Functionalized MIL-101(Cr) with Imbedded Platinum Nanoparticles as a Durable Photocatalyst for Hydrogen Production from Water [J]. Chem. Commun., 2014, 50(79): 11645-11648.

[58] Gao D, Wang Z, Wang C, et al. CrPd Nanoparticles on NH2-Functionalized Metal-Organic Framework as a Synergistic Catalyst for Efficient Hydrogen Evolution from Formic Acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 953-959.

[59] Han J, Wang Y, Liu Y, et al. Preparation of CdSe/NH_2-MIL-101(Cr) Nanocomposites with Improved Photocatalytic Hydrogen Production Performance [J]. Catalysis Letters, 2021.

[60] Roy S, Bhunia A, Schuth N, et al. Light-Driven Hydrogen Evolution Catalyzed by a Cobaloxime Catalyst Incorporated in a MIL-101(Cr) Metal - Organic Framework [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(6): 1148-1152.

[61] Wang R, Wu L, et al. Ni(DmgH)$_2$ Complex Coupled with Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr) for Photocatalytic H_2 Evolution under Visible Light Irradiation [J]. Journal of Materiomics, 2017, 3(1): 58-62.

[62] Cheng J. Achieving Efficient Room-Temperature Catalytic H_2 Evolution from Formic Acid through Atomically Controlling the Chemical Environment of Bimetallic Nanoparticles Immobilized by Isoreticular Amine-Functionalized Metal-Organic Frameworks [J]. 2017, 10: 460-469.

[63] Liu P. Construction of Bimetallic Nanoparticles Immobilized by Porous Functionalized Metal-Organic Frameworks toward Remarkably Enhanced Catalytic Activity for the Room-Temperature Complete Conversion of Hydrous Hydrazine into Hydrogen [J]. Internati - onaljournal of hydrogenenergy, 2017, 19096-19105.

[64] Gao H, Zhen W, Ma J, et al. High Efficient Solar Hydrogen Generation by Modulation of Co-Ni Sulfide (220) Surface Structure and Adjusting Adsorption Hydrogen Energy [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 353-363.

[65] Tian L, Min S, Wang F. Integrating Noble-Metal-Free Metallic Vanadium Carbide Cocatalyst with CdS for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic H_2 Evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: 118029.

[66] Zheng L, Teng F, Ye X, et al. Photo/Electrochemical Applications of Metal Sulfide/TiO_2 Heterostructures [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(1): 1902355.

[67] Liang Q. Polytriptycene @ CdS Double Shell Hollow Spheres with Enhanced Interfacial Charge Transfer for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. J. Mater. Chem. A, 2021: 8.

[68] Shi Y, Lei X, Xia L, et al. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Activity of CdS Coated with Zn-Anchored Carbon Layer [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124751.

[69] Li Q, Guo B, Yu J, et al. Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(28): 10878-10884.

[70] He J, Yan Z, Wang J, et al. Significantly Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light over CdS Embedded on Metal - Organic Frameworks [J]. Chemical Communications, 2013, 49(60): 6761.

[71] Tilgner D, Klarner M, Hammon S, et al. H_2-Generation from Alcohols by the MOF-Based Noble Metal-Free Photocatalyst Ni/CdS/TiO_2@ MIL-101 [J]. Australian Journal of Chemistry, 2019, 72(10): 842.

[72] Meng X-B, Sheng J-L, Tang H-L, et al. Metal-Organic Framework as Nanoreactors to Co-Incorporate Carbon Nanodots and CdS Quantum Dots into the Pores for Improved H_2 Evolution without Noble-Metal Cocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 340-346.

[73] Wang Y, Zhang Y, Jiang Z, et al. Controlled Fabrication and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production of Au@ CdS/MIL-101 Heterostructure [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 185: 307-314.

[74] Chang H, Fan W, Liu J, et al. Polyoxo-Titanium Clusters Promoted Photocatalytic H_2 Evolution Activity in a NiS Modified CdS/MIL-101 System [J]. International Journal of

Hydrogen Energy, 2021, 46(9): 6369-6379.

[75] Zou H, Zhang S, Hong X, et al. Immobilization of Ni - Pt Nanoparticles on MIL-101/RGO Composite for Hydrogen Evolution from Hydrous Hydrazine and Hydrazine Borane [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 835: 155426.

[76] Tilgner D, Kempe R. A Plasmonic Colloidal Photocatalyst Composed of a Metal-Organic Framework Core and a Gold/Anatase Shell for Visible-Light-Driven Wastewater Purification from Antibiotics and Hydrogen Evolution [J]. Chemistry - A European Journal, 2017, 23(13): 3184-3190.

[77] Chang H, Wu H, Yang Y, et al. Polyoxo-Titanium Clusters Dually Functionalized $ZnIn_2S_4$/MIL-101 Catalyst for Photocatalysis of Aquatic Hydrogen Production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(55): 30571-30582.

[78] Chen Y, Mao G, Tang Y, et al. Synthesis of Core-Shell Nanostructured Cr_2O_3/C@ TiO_2 for Photocatalytic Hydrogen Production [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1): 225-234.

[79] Dekrafft K E, Wang C, Lin W. Metal-Organic Framework Templated Synthesis of Fe_2O_3/TiO_2 Nanocomposite for Hydrogen Production [J]. Advanced Materials, 2012, 24(15): 2014-2018.

[80] Xu J, Qi Y, Wang C, et al. NH_2-MIL-101(Fe)/Ni$(OH)_2$-Derived C, N-Codoped Fe_2P/Ni_2P Cocatalyst Modified g-C_3N_4 for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 241: 178-186.