

非贵金属纳米异质结催化光解水产氢的研究进展

尹兴良 李蕾蕾 曹洪鑫

(聊城大学 山东省化学储能与新型电池技术重点实验室、化学化工学院,山东 聊城 252059)

摘要 催化光解水产氢是一种经济高效和可持续的产氢方式,有望得以广泛应用,但受限于其低催化效率,该技术仍未实现商业化应用.发展低廉、高效的纳米异质结催化剂有望解决该问题.本文将从光解水产氢的机理,非贵金属助催化剂的选择原则及纳米异质结构筑策略和其研究进展等几方面展开深入探讨,并就这方面存在的问题和解决办法做出展望,以期启发高效非贵金属纳米异质结的构筑.

关键词 纳米异质结;光解水;氢气

中图分类号 O611-3

文献标识码 A

0 引言

化石能源的过度开发和利用给环境和资源带来极大的压力,迫切需要开发可替代的绿色能源.其中氢能因其热值高(142 MJ/kg)、产物无污染而备受青睐^[1,2].目前工业产氢的方式主要是化石能源的化学处理,如煤气化、石油裂解和甲烷水蒸汽重整等.但是这些工艺产氢的同时会带来环境的严重破坏,如污水、粉尘和温室气体的排放等,从而使其得不偿失.光解水产氢是一种将太阳能转化为化学能的技术,是一种廉价、清洁和可持续的产氢方式^[3-7].自 1972 年 Fujishima 和 honda 第一次报道 TiO₂ 对催化光解水有活性以来^[8],半导体光催化剂的研究得到了广泛的关注,越来越多的半导体材料被开发为光解水催化剂(如图 1)^[9-23].但时至今日,光解水产氢仍然没有实现工业化应用,其中主要原因是光生电子-空穴的过快复合.基于解决该问题,将半导体催化剂与助催化剂结合构筑纳米异质结型催化剂是一种行之有效的办法.异质结的构筑实现了光生电子-空穴的空间分离,可大大降低光生电荷的复合几率,从而使更多的光生电子参与质子还原产氢反应.半导体基纳米异质结大致可以分为金属-半导体、非金属-半导体和半导体-半导体等三类.贵金属基异质结催化剂可极大地提高催化产氢的活性但是由于贵金属资源匮乏,价格攀升和回收利用困难等限制了其大规模利用.因此开发资源广、高效、低廉的助催化剂以构筑纳米异质结光解水产氢催化剂代表着未来发展方向.围绕非贵金属纳米异质结催化剂,我们将作如下几个方面的介绍和讨论:首先介绍光解水产氢机理和光解水产氢对催化剂的要求,然后详细讨论纳米异质结构筑策略,以及非贵金属纳米异质结催化剂的研究进展,最后展望未来该类光解水产氢催化剂的发展方向.

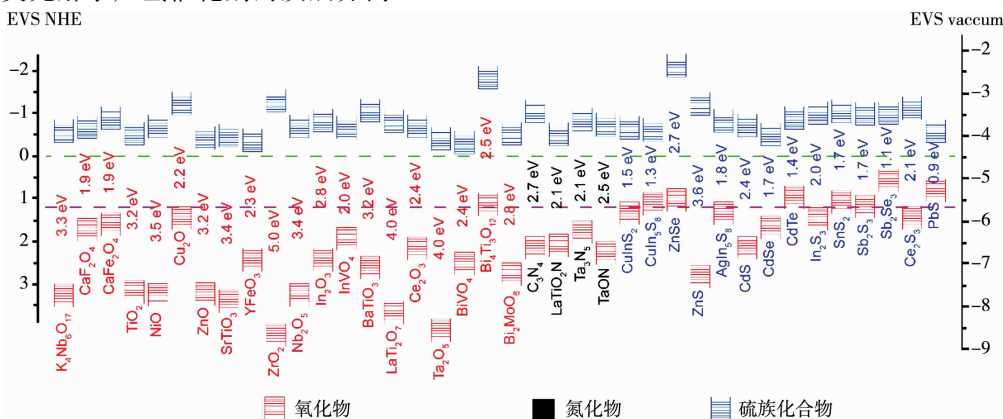


图 1 光解水半导体基催化剂(图中上侧虚线代表产氢能带位,下侧虚线代表产氧能带位)

收稿日期:2018-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21801106);山东省自然科学基金项目(ZR2017PB002,ZR2018PB001);聊城大学博士启动基金(318051643;318051640);大学生创新创业训练计划项目(201710447026)资助

通讯作者:尹兴良,男,汉族,博士,讲师,研究方向:功能纳米材料,E-mail:xingliangyin@126.com.

1 光解水产氢的基本原理

水分解反应是一吸热反应($\Delta G=273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),受动力学控制,O-H 键断裂需要的活化能为 500 kJ/mol ,根据 $E=h\nu$,该能量对应最大波长为 250 nm 光的能量,如此高的反应能垒需要催化剂加入使之降低才有实际的应用价值,如图 2(a)所示.半导体基催化剂是一类在光解水产氢中被广泛应用的催化剂,该类催化剂要求其

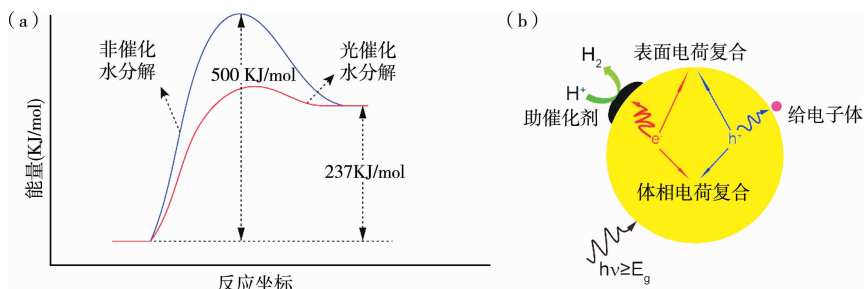


图2 (a)有、无催化剂条件下光解水所需能量示意图,(b)光解水产氢示意图

导带边能量必须比标准氢还原电位更负 H^+/H_2 (0V 相对于 $\text{pH}=0$ 的标准氢电极电位). 半导体基催化剂催化光解水产氢的过程大致可分为三步,如图 2(b)所示:(1)半导体催化剂吸收光产生电子-空穴对;(2)电子和空穴分离并各自迁移到催化剂的表面;(3)电子与 H^+ 发生反应产生 H_2 ,而空穴与牺牲剂反应被消耗掉. 根据该反应机理,光生电荷的快速分离是提升光解水产氢活性的关键. 光生电荷的迁移率数量级在 10^{-10} - 10^{-1} s 范围内,而电荷的复合速率在 10^{-12} - 10^{-6} s 之间,两者相较通常电荷复合速率高于迁移速率,因此抑制光生电荷复合有利于提高光解水产氢效率. 如图 2(b)所示,电荷复合分为体相电荷复合和表面电荷复合两类,将催化剂制备成纳米单晶结构可抑制体相电荷复合,其原因是纳米尺度材料可大大缩短载流子的传输路径,从而提高电荷迁移率;而单晶结构可减少体相缺陷,缺陷通常是电荷复合中心,从而减少电荷复合中心数量. 而将催化剂构筑为异质结结构可抑制表面电荷复合,其原因是异质结可以实现光生电子和空穴的空间分离,从而可使更多电子参与到产氢反应中. 从上述分析可以看出一种好的催化剂要求:(1)有合适的能带位以利于产氢反应(考虑到过电位的存在,一般需要半导体的导带边小于 -0.41 V);(2)光生电子分离、迁移效率高;(3)廉价、高效、稳定.

2 非贵金属纳米异质结光解水产氢催化剂研究进展

2.1 异质结催化剂设计构筑的基本原则

非贵金属纳米异质结催化剂由具有光解水产氢活性的半导体催化剂与助催化剂(金属、非金属或其它半导体)结合构筑而成. 异质结类催化剂借助肖特基结或带边分离实现电荷空间分离,籍此抑制电荷复合,加之助催化剂可降低产氢活化能,抑制催化剂光腐蚀,因此异质结催化剂较单一催化剂有更高的光解水产氢活性.

一种优异的异质结光解水产氢催化剂需满足如下几点要求:

(1) 组成异质结催化剂的半导体必须有合适的带边结构以助光生电荷的高效空间分离;(2) 异质结催化剂中助催化剂能够降低产氢反应的活化能. 图 3 为火山图,用以指导产氢反应助催化剂的选择,该火山图的横坐标为吉普斯自由能(ΔG_{H}),纵坐标为交换电流密度. 越接近火山图顶部材料的产氢活化能越低,也越有利于促进质子的还原反应^[24];

(3) 异质结催化剂的负载要适量,助催化剂有一最佳载量值,低于该值,催化活性随负载量的增加而增加,这是由于载量增加的同时活性位点也随之增加;而高于该值,催化活性随载量的增加而降低,这是由于过多助催化剂的负载阻止了催化剂对光的吸收和空穴与牺牲剂的反应;(4) 异质结催化剂有合适的形貌和尺寸,催化剂的形貌和尺寸直接决定着催化剂的比表面积和光生电荷数量及传递路径. 通

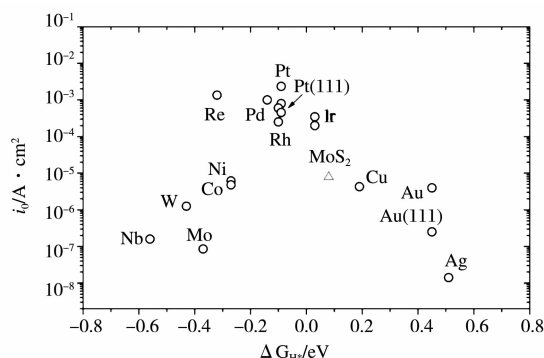


图3 MoS_2 纳米颗粒及一些金属的吸附氢原子自由能^[24]

常异质结催化剂需做成纳米尺度,如上所述该尺度可大大缩短载流子的传输路径,同时该尺寸还可大大增加催化剂活性位点;(5) 异质结催化剂须有紧密接触的表界面和合适的接触形态以便加速电荷传递.要构筑有紧密接触表界面结构的异质结催化剂需要采用原位构筑的方法,而表界面的接触形态通常可以分为点接触、线接触和面接触,其中由于面接触的接触面积更大而有更多的活性位点.

非贵金属纳米异质结催化剂包括三类:廉价金属-半导体、非金属-半导体和半导体-半导体.过去 40 年,该类催化剂得到迅速的发展,并取得了可喜的进展.

2.2 廉价金属-半导体异质结催化剂

对光解水产氢起助催化作用的廉价金属主要有 Ni 和 Cu^[2,25-33],其与半导体催化剂结合在界面接触处形成的肖特基结有利于促进电子和空穴的分离,籍此抑制电荷复合,除此之外 Ni 和 Cu 也可降低产氢的活化能,从而促进质子还原产氢反应. Maksym Zhukovskiy 等人通过光沉积法合成了 Ni 纳米点/CdS 纳米片异质结催化剂.研究发现, Ni/CdS 异质结催化产氢活性明显高于纯相 CdS 的催化产氢活性,并能保持长时间的稳定性.计算表明 Ni/CdS 异质结表观量子产率是 CdS 表观量子产率的 25 倍,催化活性的显著提高归因于金属/半导体异质结的形成,异质结的形成有利于光生电荷的分离,其中电子分离后富集于 Ni 纳米颗粒上,并参与质子还原反应产氢^[33].最近, Thomas 及其合作者也研究了 Ni/CdS 体系,他们发现该催化体系受反应系统 pH 的影响明显.如图 4 所示,反应系统的 pH 值较高时,如 pH 为 14.7 时,价带顶能位比 $E^0(\text{O}^{2-}/\text{OH}^-)$ 的能位低,因此分两步进行 ($\text{OH}^- + \text{hole} \rightarrow \cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$) 的光催化氧化反应易于进行.由于 $\cdot\text{OH}$ 加速了空穴和乙醇的反应从而抑制了光生电荷复合反应和弱化了空穴和电子间的静电吸引.因此有更多的电子参与光沉积 Ni 纳米颗粒,进而提高产氢速率.计算表明外量子产率和内量子产率分别为 53% 和 71%^[2].更令人兴奋的是,在一些体系中, Ni 的助催化活性甚至可以媲美贵金属 Pt,如在 (Ni, Pt)-CdSe@CdS 体系中^[30].除了 CdS, Ni 也可以与其它半导体形成异质结类催化剂, Kong 等将 Ni 纳米颗粒沉积到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上构筑了 Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结,测试表明该异质结催化剂有较高活性和稳定性,在模拟光和自然光照下该催化剂的最高产氢速率分别是 $4318, 4000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[29]. Bi 等多孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为前驱体合成制备了 Ni/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结并采用原位电子顺磁共振光谱研究了其中 Ni 的特性,研究发现光催化过程中形成的 Ni 单质是产氢的活性位点,能极大地提高光催化产氢的活性^[25].

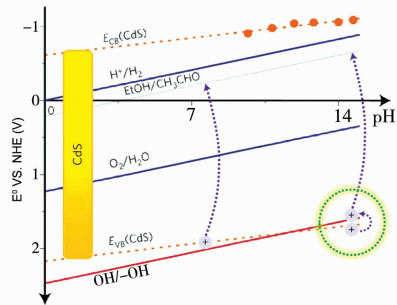


图 4 两步氧化反应的能量图解^[2]

2.3 非金属-半导体异质结催化剂

非金属如石墨烯^[34,35]、碳纳米管^[36,37]、碳点^[1]和黑磷^[38,39]等常被用作助催化剂与半导体材料结合构筑异质结类光解水产氢催化剂.自 2010 年 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 因成功得到石墨烯而获得诺贝尔奖以来,石墨烯因其独特的性能而被广泛应用于催化,电子和能源转化等领域^[40-43].在石墨烯基纳米异质结催化剂中,石墨烯起导体和载体作用,以加速电荷迁移和便于催化剂均匀分散.余家国教授课题组采用溶剂热法将 CdS 纳米点生长于石墨烯上构筑了 CdS/RGO 异质结催化剂,其中石墨烯起载体和导体的作用,不仅有利于收集电荷而且有利于加速电子的传递,因此该异质结催化剂较纯相 CdS 可明显提高光解水产氢活性^[34].通常石墨烯基纳米异质结催化剂的构筑需要加入氧化石墨烯作为前驱体^[35,44-46],而氧化石墨烯表面缺陷较多,这些缺陷会降低电子的传递效率,从而影响催化产氢活性的进一步提升,因此该类催化剂的构筑需要更多关注如何降低石墨烯表面的缺陷.除石墨烯外,碳纳米管是另一类被广泛用作构筑异质结催化剂且性能优异的碳材料.在所构筑的异质结催化剂中,如 CdS/CNTs^[37], $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}/\text{CNTs}$ ^[47], $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{S}/\text{CNTs}$ ^[36] 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$ ^[48] 等,其中碳纳米管与石墨烯一样起载体和导体的作用.最近碳点和黑磷也被证实为高效非金属光解水产氢助催化剂. C_3N_4 光解水分两步进行: (i) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$, (ii) $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, 在反应过程中, C_3N_4 往往受限于 H_2O_2 吸附引起的毒化作用和最高吸收波限 500 nm.为了解决上述问题,康振辉教授课题组将碳点嵌入 C_3N_4 中构筑了 CDots/ C_3N_4 具有可见光响应的纳米异质结,如图 5(a)、(b),在该异质结中碳点有很高的催化 H_2O_2 分解的活性,从而抑制了 H_2O_2 对催化剂的毒化作用.该异质结催化剂在纯水中即可表现出产氢、产氧的活性,并可长时间(200d)维持活性的稳定,如图 5(c),计算表明在 $\lambda=420 \pm 20 \text{ nm}$ 和 $\lambda=580 \pm 15 \text{ nm}$ 光照下其表观量子产率分别为 16% 和 6.3%^[1].在非金属

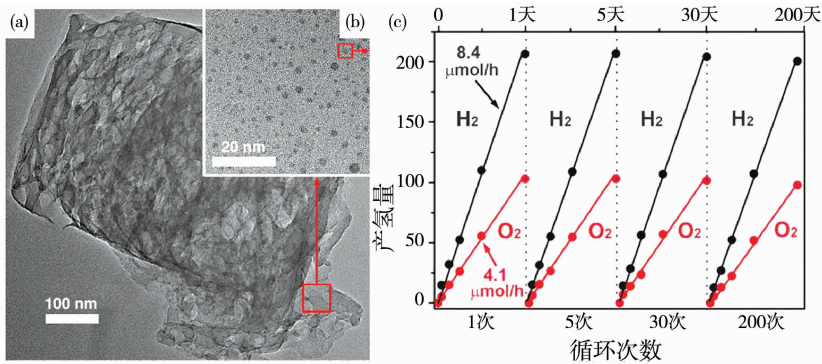


图5 (a)(b)CDots-C₃N₄的透射电镜图片,(c)CDots-C₃N₄催化光解水反应随时间的变化^[1]

助催化剂中,磷烯(单层黑磷)是后起之秀,因其具有高的载流子迁移率、优良的光吸收特性和可调变的带隙结构等而备受关注.2017年Ran等报道了由磷烯参与构筑的P-CS异质结(P:只有几层厚的磷烯;CS:CdS),见图6(a),该异质结催化剂通过物理混合构筑而成.催化产氢测试表明当异质结催化剂中磷烯的质量分数为1%时,异质结催化剂产氢速率最高,为 $11192 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,该值远超纯相CdS($968 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$),Pt质量分数为1%的Pt/CdS($10107 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)和一些等质量分数的其它非金属(金属)-半导体异质结催化剂的产氢速率,见图6(b).该异质结高催化产氢活性主要归因于磷烯和CdS之间的强电子耦合作用,如图6(c),合适的带边结构,高电荷迁移率和磷烯提供的大量产氢活性位点^[38].虽然磷烯基异质结催化剂能够极大地提高催化产氢的活性,但是该类催化剂活性的进一步提升仍然受限于其稳定性,这是因为磷烯在氧气中易于被氧化.

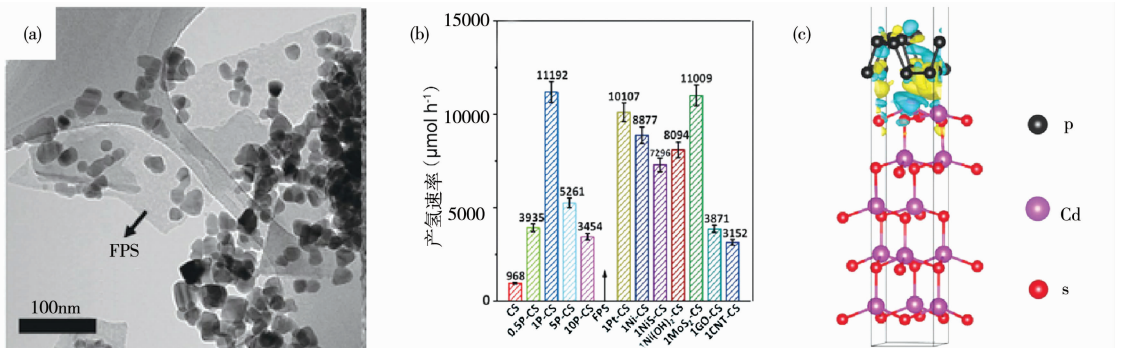


图6 (a)1P-CS的透射电镜图片,(b)CdS及CdS基异质结催化剂催化产氢活性的对比^[38]

2.4 半导体-半导体异质结催化剂

由半导体与半导体结合构筑的异质结催化剂可分为I型、II型和Z型异质结催化剂等三类(见图7)

2.4.1 I型、II型异质结催化剂. I型和II型异质结催化剂示意图如图7a、b所示. I型异质结催化剂为承插式结构,半导体2的导带和价带都位于半导体1的禁带内,光照下光生电荷从半导体1注入半导体2中.通常认为该类异质结催化剂没有提高催化活性的潜力,原因是两半导体的光生电荷都富集于一种半导体上,而并未实现电荷的分离.但是对于光解水产氢半反应来说,该异质结仍能提高催化产氢的活性,其原因是光生空穴被牺牲剂消耗,切断了空穴从半导体1传递到半导体2的途径,如图7(a).对于II型异质结催化剂,半导体1的带边相对于半导体2带边都处于相对较负的能位处,该结构有利于促进光生电荷的分离.光照下,光生电子从半导体1注入到半导体2中,而空穴则从半导体2注入到半导体1中,最终电子富集于半导体2中而空穴富集于半导体1中,如图7(b),从而实现光生电荷的空间分离,籍此可有效抑制光生电荷复合.用作构筑I型和II型异质结的半导体助催化剂一般为过渡金属氧化物、氢氧化物、硫化物和磷化物等.

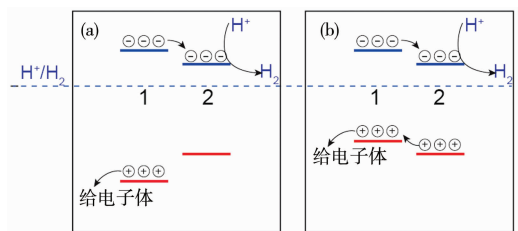


图7 I型、II型异质结催化剂示意图

(1) 过渡金属氧化物和氢氧化物.用于构筑I型和II型异质结的半导体氧化物主要有NiO、NiO_x、CuO、Cu₂O和Co₃O₄等^[49-52].Chen等通过浸渍法和NH₃前处理两步法制备了具有可见光响应的NiO/N-TiO₂

异质结,催化测试表明其最优催化产氢速率是 N-TiO₂ 催化产氢速率的 90 多倍,该高催化活性主要是由于 Ti-O-Ni 杂原子簇的形成抑制了 Ni 颗粒在 N-TiO₂ 上的沉积,Ti-O-Ni 杂原子簇有利于促进 N-TiO₂ 光生电子的传递并参与产氢反应.而单独 NiO 并没有催化产氢活性,这说明 NiO 在该催化体系中仅仅起助催化的作用^[49].最近,Liu 等也采用浸渍法制备了 NiO/g-C₃N₄ 可见光催化剂,并研究了 Ni 物种的相态和晶型对催化产氢活性的影响.他们认为无定型 NiO/C₃N₄ 较 g-C₃N₄ 和高结晶度 NiO/C₃N₄ 的催化产氢活性高,其原因是无定型 NiO 能提供更多产氢活性位点,除此之外无定型 NiO 与 C₃N₄ 接触的界面处形成的异质结可促进光生电子通过 C-O-Ni 链接传递到无定型 NiO 助催化剂上,从而抑制了电荷复合^[50].通常溶液的 pH 是影响催化产氢活性的关键因素,Chen 及其合作者分别在碱性和中性溶液中将 NiO_x 沉积到 CdS 表面构筑了 NiO_x/CdS 纳米异质结.催化活性测试表明碱性溶液中合成的 NiO_x/CdS 的催化产氢速率是中性条件下合成的 NiO_x/CdS 催化产氢速率的 117 倍多.该高产氢活性主要归因于如下几点:1) NiO 紧密生长于 CdS 上,便于高质量异质结的形成;2) 碱性溶液中的 OH⁻ 易于促进空穴的传递,这样可明显减弱电子-空穴间的静电吸引,因此可使更多的电子参与到产氢反应中^[51].除了 NiO、NiO_x 外,Cu₂O 和 Co₃O₄ 等也常用作助催化剂参与构筑异质结催化剂,并可明显地提高光解水产氢的活性^[52,53].其中由于 Cu₂O 自身优异的特性,如可见光响应、廉价、环境友好等而成为非贵金属助催化剂的替代者,但是其易于光腐蚀性限制了其进一步应用.Liu 等的研究工作表明 Cu₂O@g-C₃N₄ 核壳异质结可很大程度上克服该缺点,包覆在 Cu₂O 外面的 g-C₃N₄ 能够保护 Cu₂O 被光腐蚀,同时还可促进光生电荷的分离.而且被包覆的 Cu₂O 为正八面体,所暴露的 {1 1 1} 面相比于 Cu₂O 纳米球有更高的产氢效率.受两方面影响,Cu₂O@g-C₃N₄ 表现出高产氢活性和稳定性^[53].研究证实 Co₃O₄ 也是一种性能优异的助催化剂,Yuan 和其合作者研究发现采用水热法将无定型 Co₃O₄ 沉积到 CdS 上形成 Co₃O₄/CdS 异质结可明显提高催化产氢的活性,其最佳产氢速率为 236 μmol · g⁻¹ · h⁻¹,是纯相 CdS 产氢速率的 33 倍多.该优异催化性能主要源于 Co₃O₄ 和 CdS 之间形成的异质结促进了电荷分离^[52].

最近过渡金属氢氧化物,如 Ni(OH)₂,Cu(OH)₂ 等也被开发为廉价助催化剂用于构筑异质结产氢催化剂^[54-60].Bi 等研究表明三元催化剂 g-C₃N₄/AB/Ni(OH)₂ 的催化产氢活性高于纯相 g-C₃N₄ 和二元化合物 g-C₃N₄-AB 和 g-C₃N₄-Ni(OH)₂.其原因是双电子助催化剂的协同效应促进了电荷的传递和分离^[56].Li 等的工作表明 ZnIn₂S₄ 与 Ni(OH)₂ 结合后构筑的 Ni(OH)₂/ZnIn₂S₄ 异质结可明显提高光解水产氢的活性和稳定性.光解水产氢实验表明该异质结催化剂的最佳产氢速率为 8.35 mmol · g⁻¹ · h⁻¹,比纯相 ZnIn₂S₄ 产氢活性高 18 倍多,这说明 Ni(OH)₂ 是一种性能优异的廉价产氢助催化剂^[57].除了 Ni(OH)₂ 外,Cu(OH)₂ 也是一种有望代替贵金属的低廉助催化剂.Zhou 等研究表明 Cu(OH)₂ 与多孔 g-C₃N₄ 结合后形成的 Cu(OH)₂/g-C₃N₄ 异质结的产氢速率为 48.7 μmol · g⁻¹ · h⁻¹,超过纯相 g-C₃N₄ 产氢速率的 16.5 倍多^[60].

(2) 过渡金属硫化物.在过渡金属硫化物中,MoS₂ 是媲美贵金属的助催化剂.2008 年,Zong 等首次报道了 MoS₂ 作为助催化剂可以显著提高光解水产氢的活性,微量的 MoS₂ 沉积到 CdS 上即可明显提高催化剂的活性,如图 8(a),而且其活性超过等量贵金属负载的催化剂((Pt,Ru,Rh,Pd,Au)/CdS),如图 8(b)^[61].MoS₂ 为典型的层状化合物,层间受范德华力作用,层与层之间形

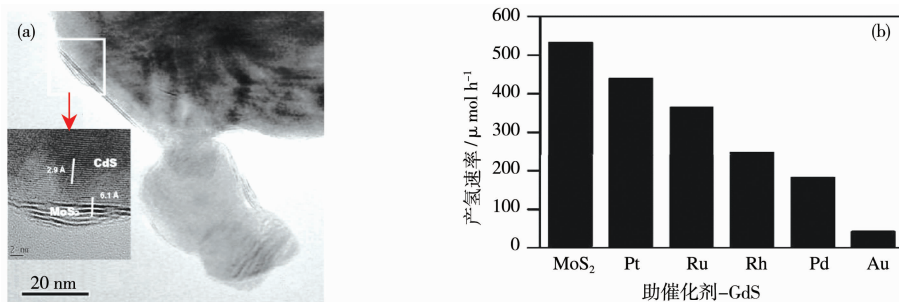


图 8 (a)MoS₂/CdS 的透射电镜图片;(b)等助催化剂负载量的 CdS 基异质结催化光解水产氢活性的比较^[61]

成 S-Mo-S 类三明治结构.Norskov 等采用密度泛函理论计算表明氢原子与 MoS₂ 边缘结合的自由能接近于零,其与氢原子和 Pt 结合的自由能相似,这表明 MoS₂ 有望成为资源广而价廉的助催化剂^[62].实验和计算都表明层状 MoS₂ 的边缘有催化产氢活性,但其内部却没有催化产氢的活性,因此增加 MoS₂ 边缘键的数量有利于提高催化产氢的活性.在该理论的指导下,我们课题组设计合成了 MoS₂/CdS 异质结,其中部分

结晶的 MoS_2 紧密但不连续地生长在 CdS 单晶纳米棒上^[63]. 这种结构的催化剂有如下几个优点: 1) 单晶 CdS 缺陷少可有效抑制体相电荷复合; 2) 部分结晶的 MoS_2 有更多的边缘键暴露, 为产氢反应提供了更多的活性位点; 3) MoS_2 原位紧密但不连续生长在 CdS 上不但有利于优质纳米异质结的形成而且为空穴的迁移提供了空间. 因其结构上的优势, 该纳米异质结催化剂有较高的催化产氢活性, 最优样品的产氢速率为 $49.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 该活性远高于同类型催化剂以及大部分贵金属/ CdS 的活性. 我们进一步对影响催化活性的因素进行了分析, 结果表明单晶 CdS , 部分结晶的 MoS_2 以及 CdS 和 MoS_2 间良好的接触是促进催化活性提高的关键. 进一步, 我们开发了一步法制备 MoS_2 纳米点/ CdS 纳米棒异质结, 其形貌和催化反应机理如图 9 所示. 相比于 MoS_2 纳米片, 该异质结中的 MoS_2 纳米点有更多的边缘键暴露, 因此相应地会提供更多的产氢活性位点. 除此之外 MoS_2 纳米点相比于 MoS_2 纳米片可为空穴的迁移提供更多的空间. 飞秒瞬态吸收光谱分析表明电子可在大约 20 ps 的时间由 CdS 传递到 MoS_2 , 表明异质结的形成可有效实现电荷的空间分离. 由于上述优势, MoS_2 纳米点/ CdS 纳米棒相比于 MoS_2 纳米片/ CdS 纳米棒的催化产氢活性有进一步的提升, 最优催化活性为 $60.28 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[64]. 除此之外, 还有一些其它方式用于提高 MoS_2 的助催化活性.

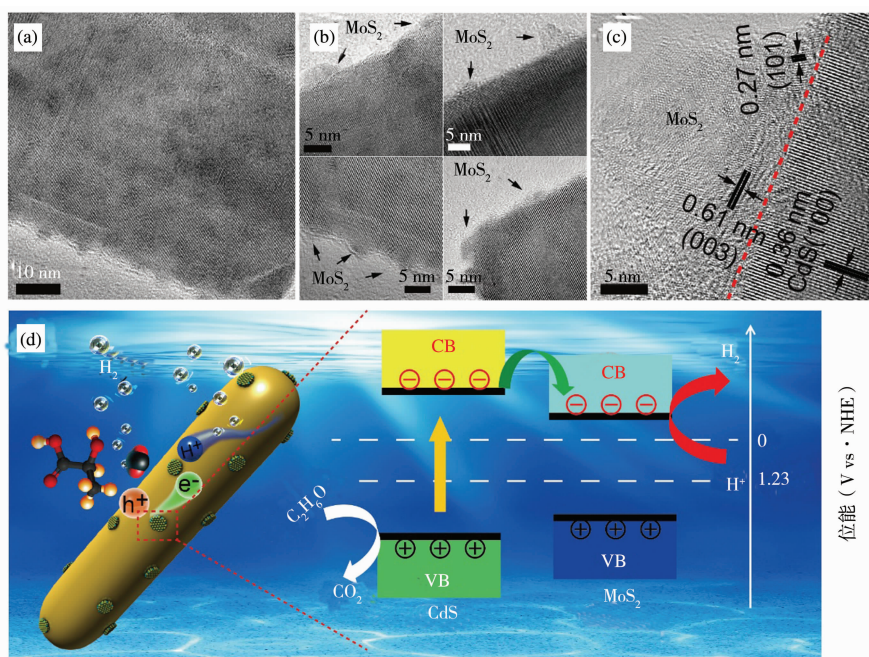


图 9 (a-c) MoS_2 纳米点/ CdS 纳米棒的透射电镜图片; (d) MoS_2 / CdS 异质结光解水产氢电荷传递过程及机理示意图^[64]

考虑到 MoS_2 为层状结构, 将其与层状光解水催化剂结合可能会提高 MoS_2 活性位点的利用率, 基于此考虑, 一些层状异质结催化剂得以开发. Hou 等报道了 MoS_2 / g-CN 二维有可见光响应的异质结催化剂, 其中层状 MoS_2 以紧密的面生长的方式生长于 C_3N_4 的表面上, MoS_2 与 C_3N_4 以面对面的方式接触, 该二维异质结催化剂的活性高于零维 $\text{Pt}/\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂的活性, 显示了二维结构的优势和 MoS_2 的高活性^[65]. 除了 MoS_2 / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之外, 一些其它的二维结构的 MoS_2 基层状异质结也得以开发. Wei 等报道了 MoS_2 / ZnIn_2S_4 二维结构异质结, 其中 MoS_2 为无定型结构, 该无定型结构为催化产氢提供了大量的活性位点, 此外 MoS_2 紧密生长于 ZnIn_2S_4 上所形成的异质结促进了电荷的分离和传递, 从而抑制了电荷复合, 因此提高了光催化产氢的活性, 其最高催化产氢速率为 $3.06 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 该值高于 $\text{Pt}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 的产氢活性 ($2.58 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)^[66]. Ma 等合成了二维结构的 MoS_2 / CdS 并测试了其产氢活性, 结果表明由于二维结构的优势, 其活性远高于纯相 CdS 的产氢活性^[67]. 另一种增加 MoS_2 活性位点的方法是降低 MoS_2 的层数, 该方法增加产氢活性位点的同时缩短了载流子的传输路径. 叶金花教授课题组考察了 MoS_2 层数 (1-7 层) 对 MoS_2 / CdS 催化活性的影响, 结果表明单层 MoS_2 / CdS 的产氢活性最高, 为 $2.01 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 其高催化活性可归咎于 MoS_2 活性位点的充分暴露, MoS_2 能带的调控和异质结的形成, 上述几点都有助于加速电荷的空间分离, 从而抑制了电荷复合^[68]. WS_2 与 MoS_2 相似, 也是一典型的二维层状结构材料, 被广泛用作催化光

解水产氢的助催化剂. Zong 等合成了 WS_2/CdS 异质结并测试了其活性,结果表明其活性高于等量负载的 Pt/CdS ,表明 WS_2 是一性能优异的可替代贵金属的助催化剂^[69]. Zhang 课题组采用一锅法分别制备了 WS_2/CdS 和 MoS_2/CdS ,其中 WS_2 和 MoS_2 以单层的形式选择性地生长于六方晶系 CdS 纳米晶富 Cd 的 (0001) 面上. 由于活性位点的充分暴露和异质结的形成,两者相对于纯相 CdS 都表现出较高的催化产氢活性,但 WS_2/CdS 的活性优于 MoS_2/CdS 的活性^[70].

除 MoS_2 和 WS_2 外, NiS 也表现出较高的助催化产氢活性^[71-73]. Xu 课题组合成了 $NiS/g-C_3N_4$ 异质结,并测试了其活性,结果表明异质结的形成可明显提高催化产氢的活性,相比于纯相 C_3N_4 , $NiS/g-C_3N_4$ 的催化活性提高了 250 倍^[74]. Li 课题组进一步用 Ni 和纳米碳修饰 NiS 和 C_3N_4 的表界面制备了三元催化剂 $g-C_3N_4/Ni/NiS$ 和 $g-C_3N_4/C/NiS$,受双电子助催化剂协同效应的影响,这两种三元催化剂可进一步提高催化产氢的活性^[71,75]. 与此相类似, NiS 与 $Zn_xCd_xS^{[76]}$ 和 $CdS^{[77]}$ 结合后所形成的纳米异质结同样会明显提高光解水产氢的活性.

(3) 过渡金属磷化物. 过渡金属磷化物,如 $CoP, Co_2P, Ni_2P, FeP, Cu_3P$ 等最初用作电催化析氢催化剂,这些催化剂都可明显降低产氢的过电位^[78-85]. 而降低光催化析氢过电位也有利于产氢反应,受该启发的影响,Chen 和 Fu 课题组以过渡金属磷化物为助催化剂合成了 $Ni_2P/CdS^{[86]}$ 、 $Co_2P/CdS^{[87]}$ 和 $CoP/CdS^{[88]}$ 等异质结催化剂,相比于纯相 CdS 这些异质结催化剂在光解水产氢测试中表现出优良的催化活性. 在此之后,杜平武教授课题组开发了简单水热法制备 Ni_2P/CdS . 该催化剂具有极其优异的催化产氢活性,产氢速率为 $1200 \mu mol \cdot h^{-1} \cdot mg^{-1}$,是目前报道的 CdS 基催化剂催化产氢速率最高值^[89]. Dong 等采用光沉积法先后制备了 $Co_xP/CdS^{[90]}$ 、 $Ni_xP/g-C_3N_4^{[91]}$ 异质结催化剂. 在这些催化剂中,过渡金属磷化物附着的位置为光激发电子生成的位置,实现了电子激发和传递位置较好的匹配,因此提高了电荷传递效率进而提高了产氢效率. 尽管如此,采用该方法仍有其局限性,这是因为光合成的过渡金属磷化物的结晶度较差,因此缺陷较多,而这些缺陷为光生电荷复合中心,因此一定程度上限制了该类催化剂活性的进一步提升. 最近,Indra 等人采用焙烧法合成了 $Ni_2P/sg-CN$ 异质结催化剂,并采用时间分辨荧光光谱和电子顺磁共振光谱研究了电荷传递机理,他们将该催化剂表现出的特异催化活性归因于电荷在 Ni_2P 和 $sg-CN$ 界面处的有效传递. 在光照下光生电子从 $sg-CN$ 注入 Ni_2P ,其中 Ni_2P 起两个作用:1) 抑制光生电荷复合;2) 与纯相 $sg-CN$ 相比,可加速产氢反应^[92]. 除 Ni 和 Co 基过渡金属磷化物外, CuP, FeP, Fe_2P 等也有较高的助催化产氢活性^[93-95].

过渡金属磷化物是一类廉价且性能优良的助催化剂,但是其现有的合成方法往往存在高耗时、高耗能和有毒等缺点,因此今后该类催化剂的制备应立足解决这些问题.

(4) Z 型异质结催化剂. 半导体基 Z 型异质结是模拟绿色植物光合作用构筑的一类光解水催化剂. Z 型催化剂通常由两种不同的半导体粉末和一个氧化还原电对构成(图 10). 早期制备的 Z 型催化剂的氧化还原电对一般为液相. 在光催化过程中半导体 1 的电子和半导体 2 的空穴分别被电子受体和电子给体消耗掉,以此降低光生电荷复合,因此半导体 2 中有更多电子参与到质子还原产氢的反应中. 但是实际催化过程中,由于存在竞争反应即半导体 1 中的空穴和半导体 2 中的电子也会被氧化还原电对部分地消耗掉,因此以液相氧化还原电对构筑的 Z 型异质结催化剂的活性并不高. Tada 等人以 Au 为氧化还原电对构筑了全固态 Z 型 $CdS@Au/TiO_2$ 异质结催化剂^[96],这种催化剂很大程度上抑制了竞争反应. 虽然该催化剂活性较优,但是其中的 TiO_2 由于属宽带隙半导体,仅能吸收紫外光,而紫外光仅仅占光谱总能量的 3%,因此降低了光的利用率. 鉴于此,为了提高光的利用率我们引入了对可见光有响应的 WO_3 ,构筑了海胆状全固态 $CdS@Au/U-WO_3$ Z 型异质结催化剂. 在可见光照射下, WO_3 和 CdS 被激发产生电子和空穴, WO_3 中的电子注入到高功焓的 Au 中进而与 CdS 中的空穴发生反应,由于 CdS 中的空穴被消耗掉,使得 CdS 光生电子受到的静电吸引力大为降低,从而有效抑制了电荷复合,为更多的电子参与产氢反应提供了条件. 此外,该三维微纳结构不仅为纳米材料的沉积提供了大的比表面积而且有效抑制了纳米材料的团聚和提高了传质性能. 由于上述结构上的优势,该催化剂表现出较高的催化产氢活性,最高产氢速率为 $1.39 mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$,是纯相 CdS 产氢速率的 5 倍多^[97]. 尽管上述全固态 Z 型异质结催化剂有较高的催化产氢活性但是由于其中用到贵金属,从而限制了其大规模应用. 最近越来越多的科研人员将目光投向非贵金属基 Z 型异质结的构筑,

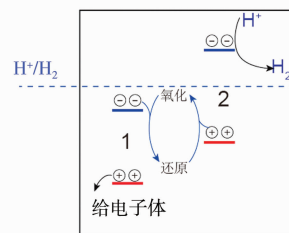


图 10 Z 型异质结催化剂示意图

Kang 课题组和 Wang 课题组用碳点作为固态氧化还原电对分别构筑了非贵金属 $\text{BiVO}_4/\text{CDs}/\text{CdS}^{[98]}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{nanocarbon}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4^{[99]}$ Z 型异质结催化剂,这两种催化剂都表现出较好的催化产氢活性.除了三元 Z 型异质结催化剂外,二元 Z 型异质结催化剂也得以广泛而深入地研究^[100,101].最近 Zhu 等直接将黑磷与 BiVO_4 结合构筑了二元非贵金属 BP/BiVO_4 Z 型异质结催化剂,该催化剂在纯水中即可实现光解水产氢和产氧.而单一的纯相黑磷和 BiVO_4 并没有产氢、产氧的活性,这说明 Z 型异质结催化剂能有效抑制电荷复合,提高催化活性^[100].良好的表界面接触是制备优质异质结材料的关键,Xiong 课题组采用离子交换法合成了非贵金属 $\gamma\text{-MnS}/\text{Cu}_7\text{S}_4^{[101]}$ Z 型异质结催化剂.如图 11 所示,以 Cu_7S_4 为基板,实现由 Cu_7S_4 到 $\gamma\text{-MnS}$ 的离子交换,Z 型异质结中的 Cu/Mn 比通过改变离子交换的时间和温度实现.所合成的催化剂进行了大量的表征测试(e-h),结果表明 Cu_7S_4 和 $\gamma\text{-MnS}$ 间界面接触良好,有利于加速光生电荷的传递,进而提高催化产氢的活性,该催化剂的最高产氢活性为 $718 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

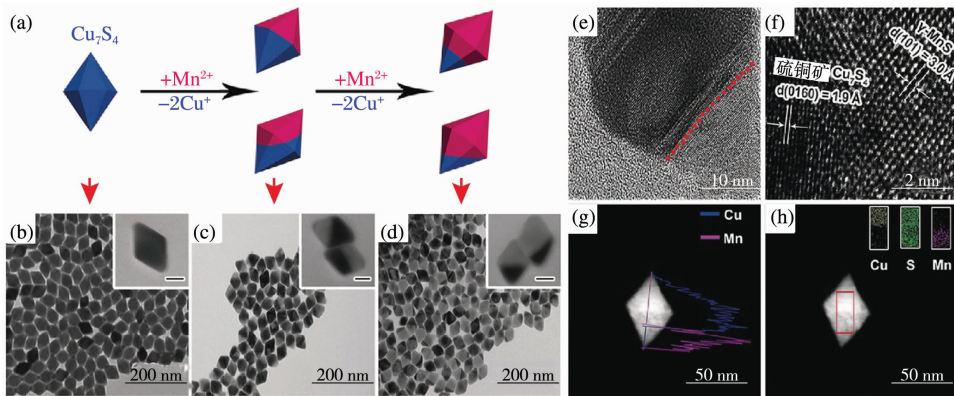


图 11 (a)离子交换示意图;(b) Cu_7S_4 , (c)反应 0.5 h 所得 $\gamma\text{-MnS}/\text{Cu}_7\text{S}_4$ 及 (d)反应 1 h 后所得 $\gamma\text{-MnS}/\text{Cu}_7\text{S}_4$ 的透射电镜图片;(e-f)反应 1 h 所得 $\gamma\text{-MnS}/\text{Cu}_7\text{S}_4$ 的高分辨透射电镜图片(e),高角环形暗场-扫描透射电镜照片(f),扫描透射电镜-线扫图(g)和扫描透射电镜-面扫图^[101]

2 结论和展望

光解水产氢是一种将太阳能转换为可存储的化学能源的清洁可持续的技术,其研究引起了广泛关注并取得了很大的进步.但是由于光生电荷易于复合导致其效率较低,从而限制了该技术的应用.异质结催化剂在抑制电荷复合中发挥着重要的作用,本文主要介绍了异质结催化剂的设计理念和最近非贵金属纳米异质结催化剂的研究进展,以期启发后续该类催化剂的研制.

纵观过去该类催化剂的报道,关注重点多为异质结材料的构筑和催化活性的考察,而疏于异质结材料表面界面特性和电荷传输机理的研究,这导致目前异质结催化剂的构筑缺乏系统的理论指导.因此,要获得高效异质结催化剂,今后的研究应更加关注如下几个方面:

(1) 系统研究异质结材料的表界面特性.提高光催化产氢活性需要有更多的光生电子参与到质子还原反应中,通常来说,光生电子一般会选择性地富集于材料的某个晶面上,因此要提高催化活性必须使这些晶面完全暴露.除此之外,光生电荷在异质界面处的分离和传递是决定光催化产氢的关键,因此电子的分离和传递机理应详加研究,以指导材料的精准可控合成.

(2) 开发高效稳定的助催化剂.从过去的研究来看, Ni , MoS_2 , WS_2 , Ni_2P 和 Co_2P 等这些对电催化析氢有良好催化作用的材料应用作光解水产氢助催化剂同样可以收到很好的效果.因此筛选助催化剂时应该更加关注一些对电催化析氢有良好催化效果的材料.除此之外,应借助计算,如密度泛函计算等选取优质光解水产氢助催化剂.

(3) 开发双助催化剂型异质结催化剂.以前的研究多关注促 H_2 助催化剂,而很少关注促进光生空穴反应的助催化剂.研究发现空穴也是影响光催化活性的关键因素之一.因此应更加关注一些对空穴消耗有催化作用的助催化剂,以加速空穴的消耗,从而抑制光生电荷复合,为更多的电子参与还原质子产氢反应创造条件.

参 考 文 献

- [1] Liu J, Liu Y, Liu N, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 970-974.
- [2] Simon T, Bouchonville N, Berr M J, et al. Redox shuttle mechanism enhances photocatalytic H₂ generation on Ni-decorated CdS nanorods [J]. *Nat Mater*, 2014, 13: 1013-1018.
- [3] Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting[J]. *Nat Photonics*, 2012, 6: 511-518.
- [4] Lu Q, Yu Y, Ma Q, et al. 2D Transition-metal-dichalcogenide-nanosheet-based composites for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(10): 1917-1933.
- [5] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [6] Clarizia L, Russo D, Di Somma I, et al. Hydrogen generation through solar photocatalytic processes: a review of the configuration and the properties of effective metal-based semiconductor nanomaterials[J]. *Energies*, 2017, 10(10): 1624.
- [7] Wang F, Li Q, Xu D. Recent progress in semiconductor-based nanocomposite photocatalysts for solar-to-chemical energy conversion[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(23): 1700529.
- [8] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [9] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(22): 7520-7535.
- [10] Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting- a critical review[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(3): 731-759.
- [11] Cao S, Low J, Yu J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(13): 2150-2176.
- [12] Maeda K, Teramura K, Lu D, et al. Photocatalyst releasing hydrogen from water[J]. *Nature*, 2006, 440: 295.
- [13] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(2): 229-251.
- [14] Zou Z, Ye J, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. *Nature*, 2001, 414: 625-627.
- [15] Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. *Chem Rev*, 2010, 110(11): 6503-6570.
- [16] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ [J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2243-2245.
- [17] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(1): 253-278.
- [18] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [19] Gao C, Wang J, Xu H, et al. Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(10): 2799-2823.
- [20] Ran J, Gao G, Li F T, et al. Ti₃C₂ MXene co-catalyst on metal sulfide photo-absorbers for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 13907.
- [21] Montoya J H, Seitz L C, Chakhranont P, et al. Materials for solar fuels and chemicals[J]. *Nat Mater*, 2016, 16: 70-81.
- [22] Chen X, Liu L, Huang F. Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(7): 1861-1885.
- [23] Zhang N, Yang M Q, Liu S, et al. Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(18): 10307-10377.
- [24] Jaramillo T F, Jorgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts [J]. *Science*, 2007, 317(6): 100-102.
- [25] Bi L, Meng D, Bu Q, et al. Electron acceptor of Ni decorated porous carbon nitride applied in photocatalytic hydrogen production[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(46): 31534-31541.
- [26] Bi L, Xu D, Zhang L, et al. Metal Ni-loaded g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic H₂ evolution activity: the change in surface band bending [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(44): 29899-29905.
- [27] Chen S, Chen X, Jiang Q, et al. Promotion effect of nickel loaded on CdS for photocatalytic H₂ production in lactic acid solution[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 316(15): 590-594.
- [28] Indra A, Menezes P W, Kailasam K, et al. Nickel as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution on graphitic-carbon nitride (sg-CN): what is the nature of the active species[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(1): 104-107.
- [29] Kong L, Dong Y, Jiang P, et al. Light-assisted rapid preparation of a Ni/g-C₃N₄ magnetic composite for robust photocatalytic H₂ evolution from water[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(25): 9998-10007.
- [30] Nakibli Y, Amirav L. Selective growth of Ni tips on nanorod photocatalysts[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(13): 4524-4527.
- [31] Zhang P, Song T, Wang T, et al. In-situ synthesis of Cu nanoparticles hybridized with carbon quantum dots as a broad spectrum photocatalyst for improvement of photocatalytic H₂ evolution[J]. *Appl Catal B*, 2017, 206(5): 328-335.

- [32] Zhang P, Wang T, Zeng H. Design of Cu-Cu₂O/g-C₃N₄ nanocomponent photocatalysts for hydrogen evolution under visible light irradiation using water-soluble erythrosin B dye sensitization[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 391:404-414.
- [33] Zhukovskiy M, Tongying P, Yashan H, et al. Efficient photocatalytic hydrogen generation from Ni nanoparticle decorated CdS nanosheets[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(11):6615-6623.
- [34] Li Q, Guo B, Yu J, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(28):10878-10884.
- [35] Ye L, Fu J, Xu Z, et al. Facile one-pot solvothermal method to synthesize sheet-on-sheet reduced graphene oxide (RGO)/ZnIn₂S₄ nanocomposites with superior photocatalytic performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(5):3483-3490.
- [36] Wang L, Yao Z, Jia F, et al. A facile synthesis of Zn_xCd_{1-x}S/CNTs nanocomposite photocatalyst for H₂ production[J]. *Dalton Trans*, 2013, 42(27):9976-9981.
- [37] Ye A, Fan W, Zhang Q, et al. CdS-graphene and CdS-CNT nanocomposites as visible-light photocatalysts for hydrogen evolution and organic dye degradation[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, 2(5):969-978.
- [38] Ran J, Zhu B, Qiao S Z. Phosphorene co-catalyst advancing highly efficient visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56:10373-10377.
- [39] Zhu M, Kim S, Mao L, et al. Metal-free photocatalyst for H₂ evolution in visible to near-infrared region: black phosphorus/graphitic carbon nitride[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(37):13234-13242.
- [40] Zhou H, Yin J, Nie Z, et al. Earth-abundant and nano-micro composite catalysts of Fe₃O₄@reduced graphene oxide for green and economical mesoscopic photovoltaic devices with high efficiencies up to 9%[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(1):67-73.
- [41] Yin J, Zhou H, Liu Z, et al. Indium- and platinum-free counter electrode for green mesoscopic photovoltaics through graphene electrode and graphene composite catalysts: interfacial compatibility[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(8):5314-5319.
- [42] Qu K, Zheng Y, Zhang X, et al. Promotion of electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nitrogen-doped carbon nanosheets with secondary heteroatoms[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7):7293-7300.
- [43] Yin J, Wang J, Li H, et al. Unique ZnS nanobuns decorated with reduced graphene oxide as an efficient and low-cost counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *J Energy Chem*, 2014, 23(5):559-563.
- [44] Li Q, Meng H, Yu J, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen-production performance of graphene-Zn_xCd_{1-x}S composites by using an organic S source[J]. *Chem Eur J*, 2014, 20:1176-1185.
- [45] Yuan Y J, Chen D, Zhong J, et al. Construction of a noble-metal-free photocatalytic H₂ evolution system using MoS₂/reduced graphene oxide catalyst and zinc porphyrin photosensitizer[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(44):24452-24462.
- [46] Xue C, Yan X, An H, et al. Bonding CdS-Sn₂S₃ eutectic clusters on graphene nanosheets with unusually photoreaction-driven structural reconfiguration effect for excellent H₂ evolution and Cr(VI) reduction[J]. *Appl Catal B*, 2018, 222:157-166.
- [47] Yu J, Yang B, Cheng B. Noble-metal-free carbon nanotube-Cd_{0.1}Zn_{0.9}S composites for high visible-light photocatalytic H₂-production performance[J]. *Nanoscale*, 2012, 4:2670-2677.
- [48] Ge L, Han C. Synthesis of MWNTs/g-C₃N₄ composite photocatalysts with efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution activity[J]. *Appl Catal B*, 2012, 117-118:268-274.
- [49] Chen L, Gu Q, Hou L, et al. Molecular p-n heterojunction-enhanced visible-light hydrogen evolution over a N-doped TiO₂ photocatalyst[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, 7:2039-2049.
- [50] Liu J, Jia Q, Long J, et al. Amorphous NiO as co-catalyst for enhanced visible-light-driven hydrogen generation over g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Appl Catal B*, 2018, 222:35-43.
- [51] Chen X, Chen W, Gao H, et al. In situ photodeposition of NiO_x on CdS for hydrogen production under visible light: Enhanced activity by controlling solution environment[J]. *Appl Catal B*, 2014, 152-153:68-72.
- [52] Yuan J, Wen J, Gao Q, et al. Amorphous Co₃O₄ modified CdS nanorods with enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44:1680-1689.
- [53] Liu L, Qi Y, Hu J, et al. Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core@shell Cu₂O@g-C₃N₄ octahedra[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 351(1):1146-1154.
- [54] Ran J, Yu J, Jaroniec M. Ni(OH)₂ modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ generation[J]. *Green Chem*, 2011, 13:2708-2713.
- [55] Yu J, Wang S, Cheng B, et al. Noble metal-free Ni(OH)₂-g-C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, 3:1782-1789.
- [56] Bi G, Wen J, Li X, et al. Efficient visible-light photocatalytic H₂ evolution over metal-free g-C₃N₄ co-modified with robust acetylene black and Ni(OH)₂ as dual co-catalysts[J]. *RSC Adv*, 2016, 6:31497-31506.
- [57] Li S, Dai D, Ge L, et al. Synthesis of layer-like Ni(OH)₂ decorated ZnIn₂S₄ sub-microspheres with enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production activity[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46:10620-10629.
- [58] Ran J, Zhang J, Yu J, et al. Enhanced visible-light photocatalytic H₂ production by Zn_xCd_{1-x}S modified with earth-abundant nickel-based cocatalysts[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7:3426-3434.

- [59] Wang J, Wang Z, Zhu Z. Synergetic effect of Ni(OH)₂ cocatalyst and CNT for high hydrogen generation on CdS quantum dot sensitized TiO₂ photocatalyst[J]. *Appl Catal B*, 2017, 204: 577-583.
- [60] Zhou X, Luo Z, Tao P, et al. Facile preparation and enhanced photocatalytic H₂-production activity of Cu(OH)₂ nanospheres modified porous g-C₃N₄[J]. *Mater Chem Phys*, 2014, 143(3): 1462-1468.
- [61] Zong X, Yan H, Wu G, et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(23): 7176-7177.
- [62] Hinnemann B, Moses PG, Bonde J, et al. Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(15): 5308-5309.
- [63] Yin X L, Li L L, Jiang W J, et al. MoS₂/CdS Nanosheets-on-nanorod heterostructure for highly efficient photocatalytic H₂ generation under visible light irradiation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(24): 15258-15266.
- [64] Yin X L, He G Y, Sun B, et al. Rational design and electron transfer kinetics of MoS₂/CdS nanodots-on-nanorods for efficient visible-light-driven hydrogen generation[J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 319-329.
- [65] Hou Y, Laursen A B, Zhang J, et al. Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3621-3625.
- [66] Wei L, Chen Y, Lin Y, et al. MoS₂ as non-noble-metal co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution over hexagonal ZnIn₂S₄ under visible light irradiations[J]. *Appl Catal B*, 2014, 144: 521-527.
- [67] Ma S, Xie J, Wen J, et al. Constructing 2D layered hybrid CdS nanosheets/MoS₂ heterojunctions for enhanced visible-light photocatalytic H₂ generation[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 580-591.
- [68] Chang K, Li M, Wang T, et al. Drastic layer-number-dependent activity enhancement in photocatalytic H₂ evolution over *n*MoS₂/CdS (*n* ≥ 1) under visible light[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1402279.
- [69] Zong X, Han J, Ma G, et al. Photocatalytic H₂ evolution on CdS loaded with WS₂ as cocatalyst under visible light irradiation[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(24): 12202-12208.
- [70] Chen J, Wu X J, Yin L, et al. One-pot synthesis of CdS nanocrystals hybridized with single-layer transition-metal dichalcogenide nanosheets for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1210-1214.
- [71] Wen J, Xie J, Zhang H, et al. Constructing multifunctional metallic Ni interface layers in the g-C₃N₄ nanosheets/amorphous NiS heterojunctions for efficient photocatalytic H₂ generation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(16): 14031-14042.
- [72] Yu Y, Wang E. Noble-metal-free ternary CN-ZCS-NiS nanocomposites for enhanced solar photocatalytic H₂-production activity[J]. *Dalton Trans*, 2018, 47: 1171-1178.
- [73] He K, Guo L. NiS modified CdS pyramids with stacking fault structures: highly efficient and stable photocatalysts for hydrogen production from water[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(38): 23995-24005.
- [74] Hong J, Wang Y, Wang Y, et al. Noble-metal-free NiS/C₃N₄ for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6: 2263-2268.
- [75] Wen J, Xie J, Yang Z, et al. Fabricating the robust g-C₃N₄ nanosheets/carbons/NiS multiple heterojunctions for enhanced photocatalytic H₂ generation: an insight into the trifunctional roles of nanocarbons[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(3): 2224-2236.
- [76] Yu Y, Wang E. Noble-metal-free ternary CN-ZCS-NiS nanocomposites for enhanced solar photocatalytic H₂-production activity[J]. *Dalton Trans*, 2018, 47: 1171-1178.
- [77] He K, Guo L. NiS modified CdS pyramids with stacking fault structures: highly efficient and stable photocatalysts for hydrogen production from water[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 23995-24005.
- [78] Callejas J F, Read C G, Popczun E J, et al. Nanostructured Co₂P electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction and direct comparison with morphologically equivalent CoP[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(10): 3769-3774.
- [79] Chung D Y, Jun S W, Yoon G, et al. Large-scale synthesis of carbon-shell-coated FeP nanoparticles for robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(19): 6669-6674.
- [80] Du H, Zhang X, Tan Q, et al. A Cu₃P-CoP hybrid nanowire array: a superior electrocatalyst for acidic hydrogen evolution reactions[J]. *Chem Commun*, 2017, 53: 12012-12015.
- [81] Jiang P, Liu Q, Liang Y, et al. A cost-effective 3D hydrogen evolution cathode with high catalytic activity: FeP nanowire array as the active phase[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53: 12855-12859.
- [82] Pu Z, Liu Q, Jiang P, et al. CoP nanosheet arrays supported on a Ti plate: an efficient cathode for electrochemical hydrogen evolution[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(15): 4326-4329.
- [83] Tang C, Zhang R, Lu W, et al. Energy-saving electrolytic hydrogen generation: Ni₂P nanoarray as a high-performance non-noble-metal electrocatalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 842-846.
- [84] Tian J, Liu Q, Cheng N, et al. Self-supported Cu₃P nanowire arrays as an integrated high-performance three-dimensional cathode for generating hydrogen from water[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9577-9581.
- [85] Zeng Y, Wang Y, Huang G, et al. Porous CoP nanosheets converted from layered double hydroxides with superior electrochemical activity for hydrogen evolution reactions at wide pH ranges[J]. *Chem Commun*, 2018, 54: 1465-1468.
- [86] Cao S, Chen Y, Wang C J, et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution by nickel phosphide nanoparticles from aqueous solution

- [J]. Chem Commun, 2014, 50:10427-10429.
- [87] Cao S, Chen Y, Hou C C, et al. Cobalt phosphide as a highly active non-precious metal cocatalyst for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation[J]. J Mater Chem A, 2015, 3:6096-6101.
- [88] Cao S, Chen Y, Wang C J, et al. Spectacular photocatalytic hydrogen evolution using metal-phosphide/CdS hybrid catalysts under sunlight irradiation[J]. Chem Commun, 2015, 51:8708-8711.
- [89] Sun Z, Zheng H, Li J, et al. Extraordinarily efficient photocatalytic hydrogen evolution in water using semiconductor nanorods integrated with crystalline Ni₂P cocatalysts[J]. Energy Environ Sci, 2015, 8:2668-2676.
- [90] Dong Y, Kong L, Wang G, et al. Photochemical synthesis of Co_xP as cocatalyst for boosting photocatalytic H₂ production via spatial charge separation[J]. Appl Catal B, 2017, 211:245-251.
- [91] Dong Y, Kong L, Jiang P, et al. A general strategy To fabricate Ni_xP as highly efficient cocatalyst via photoreduction deposition for hydrogen evolution[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(8):6845-6853.
- [92] Indra A, Acharjya A, Menezes P W, et al. Boosting visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution with an integrated nickel phosphide-carbon nitride system[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 129:1675-1679.
- [93] Sun Z, Yue Q, Li J, et al. Copper phosphide modified cadmium sulfide nanorods as a novel p-n heterojunction for highly efficient visible-light-driven hydrogen production in water[J]. J Mater Chem A, 2015, 3:10243-10247.
- [94] Cheng H, Lv X J, Cao S, et al. Robustly photogenerating H₂ in water using FeP/CdS catalyst under solar irradiation[J]. Sci Rep, 2016, 6:19846.
- [95] Pan Z, Wang R, Li J, et al. Fe₂P nanoparticles as highly efficient freestanding co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Int J Hydrogen Energy, 2018, 43(10):5337-5345.
- [96] Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, et al. All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system[J]. Nat Mater, 2006, 5:782-786.
- [97] Yin X L, Liu J, Jiang W J, et al. Urchin-like Au@CdS/WO₃ micro/nano heterostructure as a visible-light driven photocatalyst for efficient hydrogen generation[J]. Chem Commun, 2015, 51:13842-13845.
- [98] Wu X, Zhao J, Wang L, et al. Carbon dots as solid-state electron mediator for BiVO₄/CDs/CdS Z-scheme photocatalyst working under visible light[J]. Appl Catal B, 2017, 206:501-509.
- [99] Shi F, Chen L, Chen M, et al. A g-C₃N₄/nanocarbon/ZnIn₂S₄ nanocomposite: an artificial Z-scheme visible-light photocatalytic system using nanocarbon as the electron mediator[J]. Chem Commun, 2015, 51:17144-17147.
- [100] Zhu M, Sun Z, Fujitsuka M, et al. Z-Scheme photocatalytic water splitting on a 2D heterostructure of black phosphorus/bismuth vanadate using visible light[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 129:4152-4157.
- [101] Yuan Q, Liu D, Zhang N, et al. Noble-metal-free janus-like structures by cation exchange for Z-Scheme photocatalytic water splitting under broadband light irradiation[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 129:4270-4274.

Advance in the Noble-Metal-Free Nano-Heterostructure for Photocatalytic H₂ Evolution from Water Splitting

YIN Xing-liang LI Lei-lei CAO Hong-xin

(Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Photocatalytic H₂ evolution from water is an eco-efficient sustainable approach to produce H₂, which has potential to be applied in the future. However, currently, low efficiency still hinders its commercial application. Developing low-cost but high performance nano-heterostructures is considered as a promising measure to address this issue. In this article, we systematically review the fundamental mechanism of photocatalytic H₂ generation, choice principles for the noble-metal-free cocatalysts, strategies of heterostructure construction, and research advances of nano-heterostructures. Finally, we end up with summary and perspectives on the challenges and future direction of the nano-heterostructure photocatalysts. It is anticipate that this review can give inspiration for the development of high efficient noble-metal-free heterostructure photocatalysts.

Key words nano-heterostructure; photocatalytic water splitting; H₂