

文章编号: 1001-3555(2023)01-0094-14

# 金属-有机骨架材料的改性方法及其光催化制氢应用

李博远<sup>1,2</sup>, 何凤贵<sup>1,2</sup>, 张明慧<sup>2</sup>, 阿不都卡德尔·阿不都克尤木<sup>1\*</sup>

(1. 喀什大学 化学与环境科学学院 新疆特色药食用植物资源化学自治区重点实验室, 新疆 喀什 844000;

2. 南开大学 化学学院, 天津 300071)

**摘要:** 能源问题一直是关乎人类命运的重要问题, 光催化制氢被认为是有望解决这一问题的潜在途径之一. 金属有机框架(MOFs)由于其多孔、高比表面积、带隙可调等特性, 在光催化制氢方面得到了广泛关注. 我们综述了近些年在金属-有机骨架材料光催化制氢领域的各种改性方法, 包括修饰有机连接配体、修饰金属中心、金属纳米粒子沉积、染料敏化与其他功能材料结合等. 概括了改性后的MOFs光催化制氢性能, 指出了MOFs基光催化制氢存在的问题和可能的解决思路, 并展望了MOFs基光催化制氢剂的绿色未来.

**关键词:** 金属有机骨架材料; 光催化; 制氢; 改性方法

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2023.01.009

随着人们对能源的需求日益增加<sup>[1-2]</sup>, 以及传统化石能源使用造成的温室效应、水污染等<sup>[3-4]</sup>问题的出现, 人们迫切需要开发新型绿色能源技术. 光催化制氢目前是公认的一种有希望提供可持续能源的解决方案<sup>[5]</sup>. 自从1972年藤岛和本田<sup>[6]</sup>开创了利用TiO<sub>2</sub>光催化剂进行利用阳光和水模拟光合作用生成氢气的工作以来, 人们一直在致力于合成高效、稳定的多相光催化制氢剂, 并取得了很大进展. 到目前为止开发了一系列光催化制氢的半导体材料, 如: TiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>、CdS<sup>[8]</sup>、*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[9]</sup>等. 但是传统的半导体材料因为带隙过宽、不便于调节、电子-空穴的快速复合以及弱的电荷迁移效率等因素的限制, 对于开发能够满足能源需求并投入工业生产来说还不够理想, 所以开发新的高效光催化材料取代传统光催化材料势在必行.

金属-有机骨架材料(MOFs)是由金属阳离子与有机连接物簇合而成<sup>[10]</sup>, 因此形成了独特的多孔网络结构. MOFs可通过选择不同的有机配体, 配位的金属原子或原子簇构成一维、二维或三维的不同结构. 由于其具有独特多孔网络结构, 所以赋予了MOFs材料超高的比表面积(通常为1 000~10 000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)和高孔隙率.

基于其结构可调、可裁剪性、超高比表面积等一系列优点, 金属-有机骨架材料(MOFs)被广泛应用于催化<sup>[11]</sup>、传感<sup>[12]</sup>、吸附<sup>[13]</sup>、药物输送<sup>[14]</sup>等领域. 对比传统应用于光催化制氢的半导体材料, MOFs具有以下优势: (1)由于其多孔结构, 带来的高比表面积, 能够与反应物更充分的接触, 同时也能更方便与其他材料进行复合搭载; (2)易修饰, 可以灵活地改变配体来调节MOFs对光的吸收能力等性质; (3)大部分MOFs相对于其他光催化剂来说拥有更好的溶剂稳定性和pH值稳定性. 基于以上特点MOFs材料应用于光催化制氢领域具有很大优势. 自2009年, Kataoka等<sup>[15]</sup>完成了第一个使用MOFs作为光催化制氢剂的工作以来, 越来越多的人投入到MOFs光催化制氢的研究当中. 我们阐述了MOFs应用于光催化分解水制氢的原理, 介绍了近些年来对MOFs的各种改性方法以提高MOFs将太阳能转化为氢能效率的研究进展, 对MOFs用于光催化制氢的深入研究具有重要意义.

## 1 MOFs光催化分解水制氢机理及其分类

### 1.1 MOFs光催化分解水制氢的反应机理

如图1所示, 水分解反应需要1.23 eV能量对应

收稿日期: 2022-11-02; 修回日期: 2022-12-05.

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2022D01E16); 新疆维吾尔自治区高校科研计划项目(XJEDU2018I017)(Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region(2022D01E16); Scientific Research Program of the Higher Education Institution of Xinjiang (XJEDU2018I017)).

作者简介: 李博远(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 纳米材料光催化应用(Li Bo-yuan (1997-), male, Master Degree candidate, Research direction: Photocatalytic Application of Nanomaterials).

\* 通信联系人, E-mail: abdukadera@sina.com.

于 1 000 nm 波长的光激活<sup>[16-18]</sup>. 热力学要求完成水分解反应需要半导体的导带电位比氢电极  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  电位稍负, 而价带电位则应比氧电极  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  电位稍正, 因此理论上, 完成光催化分解水制氢反应需要半导体材料的带隙不得低于 1.23 eV 即可, 但是需要额外的能量(过电势)来驱动光生电子和空穴穿过界面, 并促进还原和氧化反应, 所以最合适的禁带宽度为 1.8 eV<sup>[19-20]</sup>.

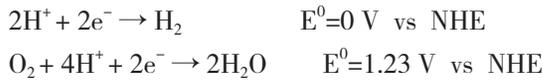


图 1 水分解反应方程式

Fig.1 Reaction equation of water decomposition

如图 2 所示, MOFs 光催化分解水制氢过程如下: (1) 光照射到 MOFs 上, 当入射光的能量大于 MOFs 的带隙能时, MOFs 的价带上产生光生电子跃迁到导带, 在价带留下空穴; (2) 光激发电子和空穴分离, 然后迁移到 MOFs 表面; (3) 空穴与水反应生成  $\text{H}^+$  和  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$  得电子被还原成为  $\text{H}_2$ . 根据时间尺度, 光生电荷载流子在其特定波段位置需要 fs 到 ps 的弛豫时间, 然而光生电荷载体需要 ns 到  $\mu\text{s}$  才能迁移到光催化剂表面以进行氧化还原反应. 所以基于 MOFs 光催化分解水制氢的过程, 提高光催化剂的制氢性能主要从增强对光的吸收, 加快载流子的迁移速率, 抑制光生电子和空穴复合来着手. 稍后我们会介绍应用于光催化制氢 MOFs 改性方法. 另外, 光催化剂/助催化剂的数量和类型, 以及光源等

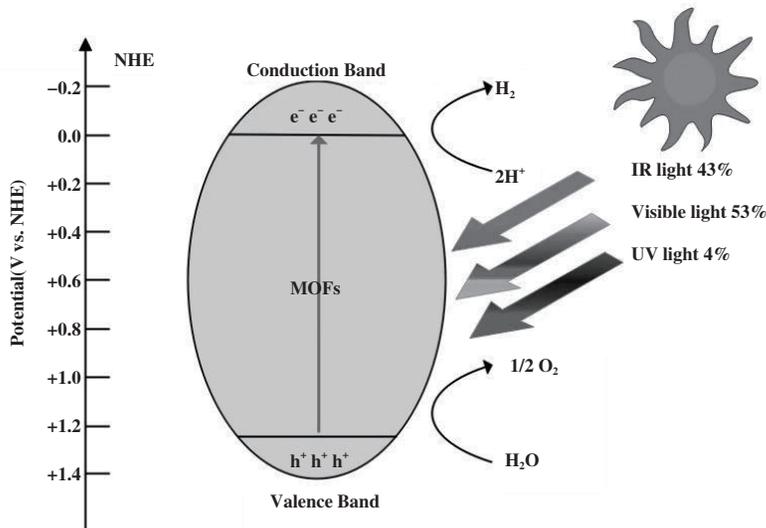


图 2 MOFs 光催化分解水制氢机理示意图

Fig.2 Schematic diagram of hydrogen evolution mechanism of MOFs photocatalytic decomposition of water

都会影响制氢速率. 通常用来评价光催化剂活性的单位是  $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  (即, 使用 1 g 光催化剂照明 1 h 后产生多少微摩尔氢气), 表观量子效率(AQY)(产生的氢分子数量与入射光子数量之比的两倍)和太阳-氢效率(STH)(产生的氢分子的自由吉布斯能量与入射光子能量之比)也常用<sup>[21-22]</sup>.

## 1.2 应用于光催化分解水制氢的 MOFs 的分类

我们根据不同的金属中心, 将相似特性的 MOFs 归为一类. 把目前主要应用于光催化分解水制氢的 MOFs 分为以下几类.

### 1.2.1 锆(Zr)和钛(Ti)基 MOFs

锆基和钛基 MOFs 是最广泛的两种被研究应用

于光催化制氢的 MOFs 材料. 它们均表现出亲氧性以形成稳定的晶体结构和非凡的光催化制氢活性. 锆基 MOFs 通常表现出更好的热稳定性和化学稳定性, 其典型代表为 UiO-66(Zr) 系列材料. Kandiah 等<sup>[23]</sup>报道了关于 UiO-66 用于光催化制氢的工作, UiO-66 由  $\text{Zr}_6$ -簇合物和对苯二甲酸构建, 形成具有高比表面积和优异热稳定性的三维框架, 这为光催化制氢提供了基础. 在大于 300 nm 波长的光源下, UiO-66 的制氢速率为  $248 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Xu 等<sup>[24]</sup>报道了另一种锆基 MOF(MOF-808)在光催化制氢中的应用, MOF-808 以 Zr(IV) 为中心离子, 偏苯三甲酸为配体, 该材料具有较高的比表面积, 在 350 °C 下

能保持良好的热稳定性,但是未改性的MOF-808在300 W Xe灯下表现出很微弱的制氢效率.类似地用于光催化制氢的锆基MOFs材料还有UiO-67<sup>[25]</sup>.进一步的研究表明,对于未改性的初始锆基MOFs来说由于较弱的可见光吸收和弱的电荷迁移效率导致了其较低的光催化制氢速率.

钛基MOFs得益于Ti<sup>3+</sup>和Ti<sup>4+</sup>之间电荷的有效迁移带来的有效氧化还原能力,从而具有优异的光催化活性.钛基MOFs表现出高度结晶性和多孔性,有相当高的比表面积可以更好地与反应物接触,其中MIL-125(Ti)系列材料是钛基MOFs典型的代表. Dan等<sup>[26]</sup>首次报道了MIL-125(钛)的合成,由通过1,4-对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)互连的八聚体Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>环组成,其中Ti-O簇与BDC配体形成强键,以提供稳定的框架. Horiuchi等<sup>[27]</sup>报道了关于MIL-125用于光催化制氢的工作, MIL-125表现出高达1 550 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>的比表面积和良好的稳定性,但是在可见光下未改性的MIL-125制氢速率很微弱. Assi等<sup>[28]</sup>报道了4种钛基MOF(MIL-167、MIL-168、MIL-169和NTU-9)应用于光催化制氢的工作,同等条件下MIL-167的光催化制氢性能要高于其他的MOFs,但是也仅表现为在280 nm光照下0.27 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>的制氢速率. 由于大多数钛前体容易水解阻碍了结晶产物的形成,所以钛基MOFs的种类并不多. 对于未改性的初始钛基MOFs来说同样存在较弱的可见光吸收问题.

### 1.2.2 铜(Cu)基和铁(Fe)基MOFs

铜和铁这两种金属都有较好的光吸收能力且在地球的储量都比较丰富. 对于Cu基MOFs, 2价铜离子通常为不饱和的四配位或六配位. 而金属中心的不饱和配位,有助于催化反应的进行,所以铜基MOFs具有较好的光催化制氢性能. 2016年Dong等<sup>[29]</sup>设计并合成了罗丹明衍生的铜基MOFs(Cu-RSH)并用于光催化制氢. 这是关于铜基MOFs用于可见光催化制氢的首次报道. 该材料在无助催化剂的情况下表现出很高的光催化制氢性能和很宽范围的pH值稳定性. 高效的光催化制氢性能与有效的光吸收和开放的配位位点有关. 类似地,同样用于光催化制氢的铜基MOFs还有MOF-199<sup>[30]</sup>、2D Cu(I)-MOF<sup>[31]</sup>.

对于铁基MOFs,因为大量的铁氧簇可在可见光下直接被激发和活化,是良好的可见光催化制氢剂. Chen等<sup>[32]</sup>报道了关于MIL-53(Fe)用于光催化制氢的工作,该材料表现出了良好的可见光催化制氢性

能,以可见光为光源,无助催化剂的MIL-53即可达到0.93 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. 类似地,同样用于光催化制氢的铁基MOFs还有MIL-100(Fe)<sup>[33]</sup>,但是铁基MOFs在水中的稳定性很差,所以这也限制了其在光催化制氢中的应用,因此关于铁基MOFs用于光催化制氢的报道很少.

### 1.2.3 镉(Cd)基和铟(In)基MOFs

镉基和铟基MOFs在光催化制氢中的应用主要得益于其可见光收集特性. Xiao等<sup>[34]</sup>报道具有2D层状框架的镉基MOF(Cd-TABy)用于光催化制氢,使用磷酸钴(CoPi)作为助催化剂,可见光下制氢速率为4.3 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. Leng等<sup>[35]</sup>报道了用于光催化制氢的铟基MOFs(USTC-8(In)),同等条件与其他金属中心的MOFs即USTC-8(M)(M=Co、Cu、Ni)相比,USTC-8(In)表现出较高的制氢速率.

### 1.2.4 钴(Co)基和镍(Ni)基MOFs

相对其他MOFs,钴基和镍基MOFs的合成过程相对简单. Yang等<sup>[36]</sup>在2017年报道了关于钴基MOFs用于高效光催化制氢的工作并将其命名为ZIF-67 [Co],在Zhang等<sup>[37]</sup>的报道中,未改性的ZIF-67表现出比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>更高的光催化制氢活性. Feng等<sup>[38]</sup>报道了关于镍基MOFs([Ni<sub>2</sub>(PymS)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>)用于可见光催化制氢的工作. 但是因为接头的供体原子占据了MOFs结构中的活性位点,导致光催化活性并不高. 所以关于钴基和镍基MOFs在光催化制氢领域的研究有限.

## 2 应用于光催化制氢MOFs改性方法

应用于光催化制氢的MOFs材料优点已经介绍过了. 针对大多数初始MOFs存在的窄范围的光吸收率,弱的载流子迁移速率,以及电子空穴的复合等方面问题,研究者们尝试了各种方法(见图3)来解决问题从而提高MOFs材料的光催化制氢效率,总结下来归结为以下几类方法:(1)修饰有机连接配体;(2)修饰金属中心;(3)负载金属纳米颗粒;(4)染料敏化;(5)结合其他功能材料.

### 2.1 修饰有机连接配体

MOFs由金属中心和有机连接配体组成,由配体承担光捕获功能再传递到金属中心进行光催化反应. 由于有机配体中存在的芳族基团的光激发而发生的n-π\*和π-π\*跃迁在增强MOFs的整体光吸收和光生电荷方面起主要作用. 太阳光中紫外光占比4%,可见光占比45%,红外光占比50%,吸光范围

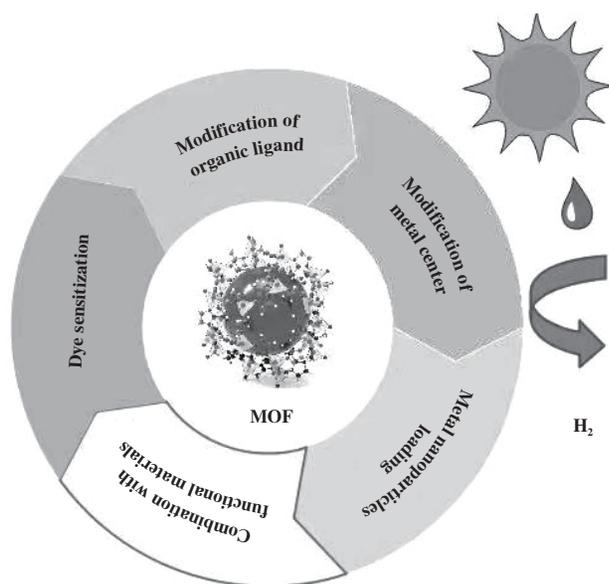


图3 金属有机-骨架材料的改性方法

Fig.3 Modification method of metal-organic skeleton material

向可见光和近红外光区红移能更大程度地利用太阳光。氨基和卟啉等官能团常被用于插入有机配体中<sup>[39]</sup>，来扩大 MOFs 的吸光范围。

Silva 等<sup>[40]</sup>通过用  $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$  取代  $\text{H}_2\text{BDC}$  第一次将氨基引入 UiO-66，即 UiO-66-NH<sub>2</sub>。引入氨基后，UiO-66-NH<sub>2</sub> 的吸收带边缘由 300 nm 拓展到可在 300 至 440 nm 范围内实现宽吸收。与 UiO-66 相比，同样在 370 nm 光照下，在牺牲剂（给电子剂）甲醇存在的情况下，UiO-66 不能检测到氢气生成，UiO-66-NH<sub>2</sub> 则可以检测到氢气生成。尽管量子产率为 3.5% 并不理想，但该工作开创了用于光催化制氢 MOFs 修饰有机配体工作的先例，也为 MOFs 之后用于可见光催化制氢提供了技术支持。Hendrickx 等<sup>[41]</sup>报道了关于多种不同配体对 UiO-66 的带隙调控工作。引入不同配体对 UiO-66 的带隙、颜色以及光吸收能力都会产生不同变化。Mohammadnezhad 等<sup>[42]</sup>在 2021 年报道了关于多配体对 MOFs 光催化制氢性能的影响。通过溶剂热法合成了同时具有二羟基和氨基双配体的 MIL-125，即 MIL-125-NH<sub>2</sub>/(OH)<sub>2</sub>，同等条件 MIL-125-NH<sub>2</sub>/(OH)<sub>2</sub> 的制氢性能要优于其对应的 MIL-125-NH<sub>2</sub> 系统，并通过实验证明了二羟基的引入增强了 p- $\pi$  共轭，导致吸收光谱红移和电子密度的更大空间分布，这能让 MIL-125-NH<sub>2</sub>/(OH)<sub>2</sub> 有更好的电荷载流子迁移率以及电荷分离寿命。该项研究表明多配体修饰 MIL-125 带来的优势，也为未来关于修饰 MOFs 配体工作打开了新的思路。其他类似的工作

还有 Wang 等<sup>[43]</sup>报道的卟啉基修饰的钛基 MOFs 和 Chi 等<sup>[44]</sup>报道的 MIL-101-NH<sub>2</sub> 用于光催化制氢等。

## 2.2 修饰金属中心

对 MOFs 的金属中心修饰，是通过部分取代引进新的金属形成双金属中心，双金属中心之间形成的氧桥杂化组件可以加速电子转移，从而提高光催化性能<sup>[45]</sup>。

Sun 等<sup>[46]</sup>通过合成后交换 (PSE) 方法将 Ti 引入 UiO-66-NH<sub>2</sub> 中，并研究了其光催化制氢性能。在可见光下，相对于原始的 UiO-66-NH<sub>2</sub>，Ti 取代的 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的制氢速率是原来的 1.5 倍。并证明了引入的 Ti 取代基起到了促进电子转移的中介作用。Castells-Gil 等<sup>[47]</sup>报道了两种 Mn 和 Ca 部分取代的钛基 MOFs，用于光催化制氢。作者发现，异质金属团簇可作为操纵电子结构并进而调节光活性的极好平台。在氙灯 (300 W) 照射下，MUV-10(Mn) 制氢速率可以达到  $6\,500\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ，其活性是 MUV-10(Ca) 的两倍。Chen 等<sup>[48]</sup>于 2020 年在 NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) 中引入了瞬态  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  中心。这种设计使电子能够有效地从连接体转移到瞬态  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  中心，分别使载流子密度和光生电荷寿命增加了 7 000 倍和 27 倍，也实现了可见光照射下 H<sub>2</sub> 的高速产生。

## 2.3 负载金属纳米粒子

金属纳米颗粒 (MNPs) 由于其高比表面积本身就是一种优良的催化剂<sup>[49]</sup>，同时 MNPs 也可以用作高效空间电荷分离的助催化剂<sup>[50]</sup>。Au<sup>[51]</sup>、Ag<sup>[52]</sup> 等具有强等离子体吸收特性可以增强可见光吸收，Pt<sup>[53]</sup>、Pd<sup>[54]</sup> 等具有优异催化活性和选择性，可以用于与 MOFs 构建 MNPs/MOFs 复合光催化剂来显著提高 MOFs 的光催化效率。

Han 等<sup>[55]</sup>报道了 Pt 纳米粒子修饰的甲硫基功能化 MOFs，用于高效光催化制氢。通过使用牺牲剂三乙醇胺，制氢速率高达  $3\,814.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ，并对可能存在的机制作出了解释。如图 4 所示，BDC-(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 吸收可见光，并且光生电子将通过连接体转移到 Ti-O 团簇的导带 (CB)，生成 Ti<sup>3+</sup> 和有机连接体上的空穴。然后 Pt 纳米粒子发挥高效电子-空穴分离作用，将电子从激发的 BDC-(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 空间分离并与 H<sup>+</sup> 反应生成 H<sub>2</sub>，同时空穴与牺牲剂提供的电子反应，导致复合受到抑制，促进了 Pt 上的制氢。

不同金属纳米粒子的空间位置对 MOFs 光催化活性有不同的影响。Xiao 等<sup>[56]</sup>制备了无 Pt 纳米粒子辅助 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的制氢效率仅为  $1.72\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ，

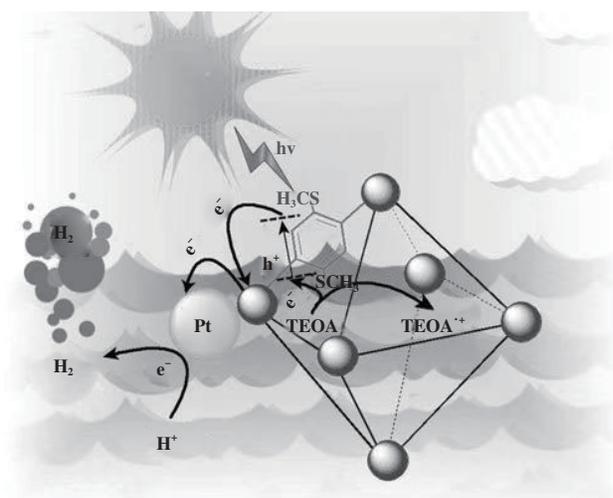


图4 Pt助催化MIL-125-(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>光催化制氢机理图<sup>[55]</sup>

Fig.4 Pt-assisted catalytic MIL-125-(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> photocatalytic hydrogen production mechanism diagram<sup>[55]</sup>

Pt沉积在UiO-66-NH<sub>2</sub>表面后可达50.26 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, Pt被封装在UiO-66-NH<sub>2</sub>的孔道中的活性显著增强(可达257.38 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>),是前两者的150倍和5倍. Shen等<sup>[57]</sup>首次报道了一种不添加还原剂和封盖剂将贵金属纳米颗粒沉积在MOFs上的方法. 通过MIL-125的Ti<sup>3+</sup>与贵金属盐之间的氧化还原反应将金属纳米颗粒沉积到MIL-125的表面,制备了M/MIL-125(M=Au、Pd、Pt). 同时光催化制氢实验表明,通过氧化还原法制备的Pt/MIL-125要比直接光沉积(PD)法制备的Pt/MIL-125的制氢活性高出80%.

但是由于Pt、Au、Ag等贵金属纳米粒子的造价过于昂贵,所以不利于大面积推广,于是人们倾向于开发相对低成本的金属纳米粒子作助催化剂. Kampouri等<sup>[58]</sup>报告了一种磷化镍(Ni<sub>2</sub>P)纳米颗粒作助催化剂与MIL-125-NH<sub>2</sub>结合. 在可见光照射下,该系统H<sub>2</sub>析出率高达894 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. 是同等条件下Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub>系统的3倍. 优异性能归功于光生电子从MIL-125-NH<sub>2</sub>到Ni<sub>2</sub>P的高效转移、Ni<sub>2</sub>P的高内在活性以及它们之间的优异协同作用. 并且该系统在400 nm显示出高达27.0%的量子效率,这在当年是MOFs有史以来的最高值. 还有一些相似的负载金属纳米颗粒的MOFs用于光催化制氢的报道<sup>[59-62]</sup>,在此不再做详细论述.

## 2.4 染料敏化

染料敏化技术对光电转化效率的提升首次报道是在1991年,报道了具有增强光能-电能转换产率

的染料敏化胶体TiO<sub>2</sub>薄膜<sup>[63]</sup>,随后染料敏化在光催化制氢领域的应用开始兴起. 染料敏化对MOFs光催化制氢性能的提升表现为:将光活性化合物整合到光催化剂表面,光活性化合物可以吸收可见光,并把能量转移给MOFs,从而拓宽吸光范围,同时有的MOFs材料含有苯环,在含有苯环的染料之间,各种力(如π-π相互作用和范德华力)可以加速电子的转移,抑制光生电子和空穴的复合<sup>[64]</sup>.

Li等<sup>[65-66]</sup>先后报道了Fe<sup>3+</sup>与Al<sup>3+</sup>作为中心同时偶联染料曙红Y(Eosin Y)与TiO<sub>2</sub>的多层三维聚合物,用于光催化制氢. Eosin Y是一种对可见光有良好的吸收率的染料,常被用于敏化光催化体系<sup>[67]</sup>. 其中Fe<sup>3+</sup>和Al<sup>3+</sup>不仅连接TiO<sub>2</sub>和Eosin Y,还连接不同的染料分子,通过化学键形成多层染料结构. 金属离子与染料分子之间的连接将克服光催化剂的猝灭和绝缘效应,同时实现极高的光收集效率和光催化活性. 以可见光为光源, Pt纳米粒子为助催化剂, 三乙醇胺为牺牲剂, 最大表观量子效率分别高达19.1%和20.5%. 通过金属离子作为中心的多层染料敏化策略为开发高效光催化剂提供了一种新的方法. Yuan等<sup>[68]</sup>报道了使用红素B(ErB)染料敏化UiO-66八面体中的含锆MOFs,用于光催化制氢. 同样红素B也是一种常用于敏化光催化体系的染料,有着良好的可见光吸收率和稳定性<sup>[69]</sup>. 在可见光照射下,在负载Pt纳米粒子的UiO-66八面体上并未观察到H<sub>2</sub>生成. 但是通过这种染料敏化的MOFs系统,可以实现可见光照射下高效的制氢率,最高制氢率为4.6 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. 类似地, Liu等<sup>[70]</sup>也报道了红素B敏化MIL-101用于光催化制氢的工作,最高制氢速率为6.25 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. He等<sup>[71]</sup>通过吸附和直接添加罗丹明B(RhB)染料两种方式制备了染料敏化金属-有机骨架UiO-66. 该材料表现出了优异的可见光催化制氢性能. 在可见光照射(420 nm)下,以Pt纳米粒子为助催化剂,吸附和直接添加的染料极大地提高了制氢速率,其值分别是无光敏剂Pt@UiO-66的30倍和26倍之多. 该工作也证明了相对于其他改性手段,染料敏化技术是一种简单有效的技术手段.

Shi等<sup>[72]</sup>在2021年通过溶剂热法合成了Eosin Y敏化的UiO-66-NH<sub>2</sub>,其中Eosin Y通过Zr的双齿桥联结构锚定在UiO-66-NH<sub>2</sub>上形成Zr←O=C=O→Zr的化学键. 化学键的存在加强了Eosin Y和UiO-66-NH<sub>2</sub>之间的连接,促进了光生电子从Eosin Y向UiO-

66-NH<sub>2</sub>的转移. 制氢速率是室温敏化的8倍, 在500 nm处表观量子效率(AQE)可达17.6%左右. AQE和优异的稳定性超过了目前大部分染料敏化光催化制氢系统.

## 2.5 与其他功能材料结合

单纯的MOFs的局限性在于有限的采光能力和电荷传输能力. 为了克服单纯MOFs的局限性并实现高效的光催化性能, 利用其他可见光半导体(CdS等)或导电2D纳米结构(如石墨烯、*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、MoS<sub>2</sub>)与其他客体材料之间形成异质结可以弥补MOFs采光能力与电荷传输能力的不足. 实际上, 纳米复合材料的形成具有以下优点: (1) 所制备的纳米复合材料可以将其光收集能力扩展到可见光或近红外范围提高光捕获能力; (2) 与高比表面积材料形成复合材料, 有助于提高吸附能力, 从而增加反应物与光催化材料之间的相互作用; (3) 异质结的形成增强了界面电荷载流子的迁移, 可抑制光生电子和空穴的复合.

### 2.5.1 与石墨烯结合

石墨烯(Gr)是一种具有优异光电性能, 高比表面积的材料<sup>[73]</sup>. 在石墨烯参与的复合光催化系统中, 光催化剂的表面可以精准地被石墨烯修饰, 石墨烯通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用可以增强化学分子的表面吸附并促进电荷转移, 抑制电子和空穴的复合<sup>[74]</sup>. 所以石墨烯可以用来与MOFs结合组成优秀的光催化系统.

Wang等<sup>[75]</sup>通过随机混合、单面包覆和多面包覆3种方式将石墨烯与UiO-66-NH<sub>2</sub>结合. 后续光催化实验表明, 3种方式都可以提高UiO-66-NH<sub>2</sub>的制氢速率, 被石墨烯多面包覆的UiO-66-NH<sub>2</sub>有着最高的制氢速率(可达41.4 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>). 实验证明石墨烯包裹良好的UiO-66-NH<sub>2</sub>具有优越的电子转移能力, 可以抑制电子-空穴对的复合, 从而导致MOFs基材料的超高H<sub>2</sub>生成率. Karthik等<sup>[76]</sup>通过简单的湿浸渍方法成功制备了非共价连接的MIL-125-NH<sub>2</sub>与还原石墨烯(rGO)的复合材料即MIL-125-NH<sub>2</sub>/rGO. 虽然没有共价键的连接但是MIL-125-NH<sub>2</sub>与rGO之间依然显示出强烈的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用, 这可以加速光生电荷的转移. 复合石墨烯以后MIL-125-NH<sub>2</sub>的光催化制氢速率是原来的9.1倍. Shi等<sup>[77]</sup>报道了通过静电作用组装的三维复合材料ZnO/(Cu-BTC)/GO, 在500 W汞灯下其制氢速率为191  $\mu$ mol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>.

### 2.5.2 *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@MOFs

*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是一种典型的无金属半导体<sup>[78]</sup>, 主要组成元素为C、H、N. 由于高化学稳定性、特殊结构和合适的带隙(2.7 eV), 以及可见光捕获能力使其成为了良好的光催化制氢材料<sup>[79]</sup>.

Tian等<sup>[80]</sup>通过原位沉积法将ZIF-8纳米颗粒沉积在*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上. 通过紫外可见吸收光谱测试, 引入*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>后复合材料在可见光区域光捕获性能得到增强. 以可见光作为光源, Pt纳米粒子作助催化剂, ZIF-8/*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的最高制氢速率可达309.5  $\mu$ mol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, 制氢性能较未改性之前有着明显提升.

Zhou等<sup>[81]</sup>首次将MIL-125-NH<sub>2</sub>与苯甲酸修饰的*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>以共价键连接, 并对异质光催化机理作出了解释. 如图5所示. 在可见光照射下, *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和MOFs吸收光子能量后各自产生电子(e<sup>-</sup>)和空穴(h<sup>+</sup>). MOFs表面的Pt纳米粒子发挥电荷分离作用, 促使MOFs导带的电子转移到表面将H<sup>+</sup>还原生成H<sub>2</sub>, 而*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>导带上的电子通过苯甲酸作为电子介质与MOFs价带上的空穴重新结合, 同时, *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>导带上的空穴与牺牲剂提供的电子反应, 从而有效促进了光生电子与空穴的分离. 光催化制氢实验表明, 最高制氢速率可达1.123 mmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, 是未改性之前的6倍. 同等条件下MIL-125-NH<sub>2</sub>和*g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的共价键连接比简单物理混合展现出更好的制氢速率和稳定性. 该工作提出了一种新的合成策略来制备由共价键连接的无金属半导体@MOFs.

### 2.5.3 与金属硫化物结合

金属硫化物是一类具有优异的半导体和光电子特性的材料, 具有良好的可见光吸收以及较大的比表面积<sup>[82]</sup>. 常用来与MOFs结合制备复合材料的金属硫化物的两个主要材料是硫化镉和硫化钼, 特别是硫化镉(CdS), CdS带隙为2.4 eV, 其吸光范围可以延伸至520 nm左右<sup>[83]</sup>.

Zhou等<sup>[84]</sup>通过溶剂热法在UiO-66金属有机骨架八面体上原位生长了CdS纳米颗粒. 与单独使用CdS和UiO-66相比, 合成的CdS/UiO-66复合光催化剂在可见光照射下表现出更高的制氢活性. 最高制氢速率为235  $\mu$ mol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. Zeng等<sup>[85]</sup>报告了一种新的CdS与MOFs的结合策略, 一种定义明确的CdS@ZIF-8具有核壳结构的光催化剂. 在这项工作中, 尺寸为70 nm的CdS纳米颗粒首先在超声辐照的帮助下由聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定, 然后在CdS核的表面上生长ZIF-8晶体. 通过改变ZIF-8前体的

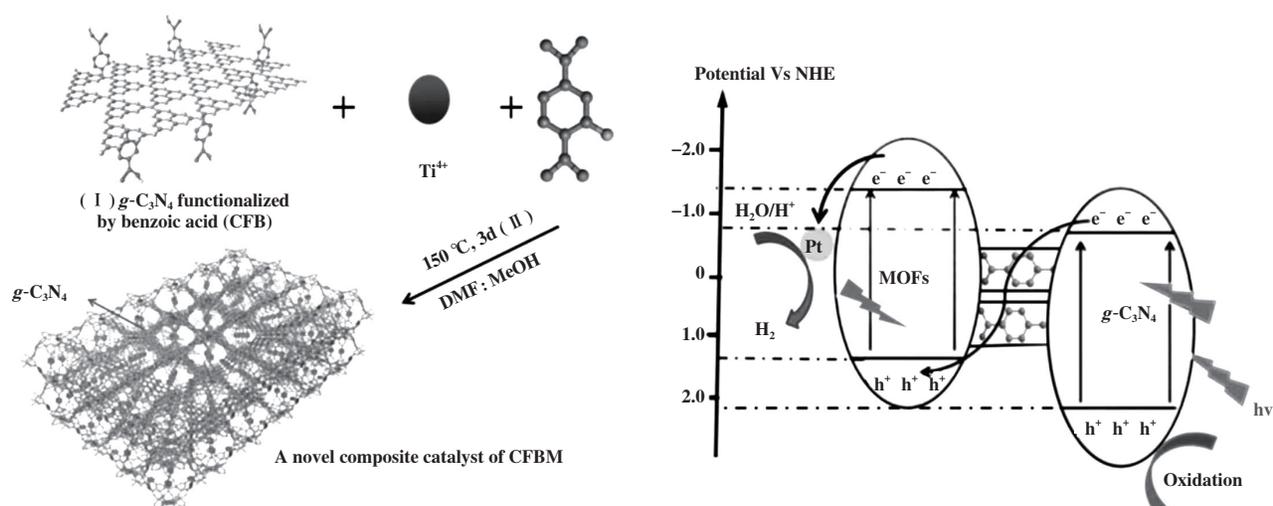


图5  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和 MIL-125-NH<sub>2</sub> 复合材料合成示意图和光催化制氢机理图<sup>[81]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of synthesis of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and MIL-125-NH<sub>2</sub> composites and mechanism diagram of photocatalytic hydrogen evolution<sup>[81]</sup>

浓度, 制备了具有两种不同形貌的核壳结构. 后续光催化实验表明, 使用核壳结构有着更好的制氢表现. 该研究为 NPs@MOFs 核壳材料的设计提供了一种新的策略. Meng 等<sup>[86]</sup> 将 CdS 以量子点的形式和碳纳米点(CD)通过一步双溶剂法共同修饰在 MIL-101 的表面, 在可见光下 CD/CdS@MIL-101 的制氢速率为  $14.66 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . 该工作提供了一种将两种功能材料同时整合到 MOFs 孔道中的新策略.

同样, 硫化钼的引入也可以增加 MOFs 对可见光区的利用, 并抑制电子空穴复合. Nguyen 等<sup>[87]</sup> 报道了两种富含稀土的硫化钼基共催化剂,  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^{2-}$  簇和 1T-MoS<sub>2</sub> 纳米颗粒(NPs), 结合可见光活性金属有机骨架(MOFs)MIL-125-NH<sub>2</sub>, 用于光催化制氢. 当光照 ( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ),  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^{2-}/\text{MIL-125-NH}_2$ , 1T-MoS<sub>2</sub>/MIL-125-NH<sub>2</sub> 混合物都表现出较高的催化活性, 最高可达  $2094$  和  $1454 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , 表观量子效率分别为  $11.0\%$  和  $5.8\%$ .

#### 2.5.4 与 COFs 结合

共价有机骨架材料(COFs)是近年兴起的由有机单体通过共价键连接而成的有机聚合物, 呈层状堆叠, 结构有序<sup>[88-89]</sup>. 近年来 COFs 由于其有序的结构、优异的比表面积和可调谐的带隙, 以及高电荷分离效率等优点而成为一类新型光催化材料<sup>[90]</sup>.

而 COFs 材料与 MOFs 的结合用于光催化领域也是近几年才开始兴起的. 在 2018 年 Zhang 等<sup>[91]</sup> 首次完成了以 COFs 对 MOFs 的改性用于光催化制氢

的工作. 通过溶剂热法将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 生长在 TpPa-1-COFs 的表面, 合成了 MOFs 与 COFs 的杂化材料(见图 6). 该杂化材料形成的基础是 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 -NH<sub>2</sub> 与 TpPa-1-COFs 的 -CHO 之间的席夫碱反应. 复合 TpPa-1-COFs 后复合材料的吸收光谱最大吸收峰可达  $530 \text{ nm}$  左右, 同时吸光边缘可以延伸至  $750 \text{ nm}$  左右. 以可见光作为光源, MOFs 与 COFs 杂化比为  $4:6$  时杂化材料最高制氢速率可达  $23.41 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . TpPa-1-COFs 的存在拓宽了杂化材料吸收光谱, UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 TpPa-1-COFs 之间形成的共价异质结界面促进了电荷有效分离. 该工作为设计 MOFs/COFs 高效光催化剂开辟了全新途径.

然而在 2021 年之前, 只有配体中带有 -NH<sub>2</sub> 基团的 MOFs 能够用来通过组分之间的希夫碱反应构建共价连接的 MOFs-COFs 杂化材料. 在 2021 年, Zhang 等<sup>[92]</sup> 报道了一种新的方式, 通过为不含 -NH<sub>2</sub> 的 MOFs-808 引入 -NH<sub>2</sub> 使其可通过希夫碱反应与 TpPa-1-COFs 相连, 合成了具有核壳结构的 MOF-808@TpPa-1-COFs. MOFs 与 COFs 的杂化比例为  $6:4$  时有最高制氢速率, 可达  $11.88 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .

近年来基于 MOFs 材料用于提高其光催化制氢效率的各种改性方法以及以前未进行详细概述的工作归纳总结列于表 1 中.

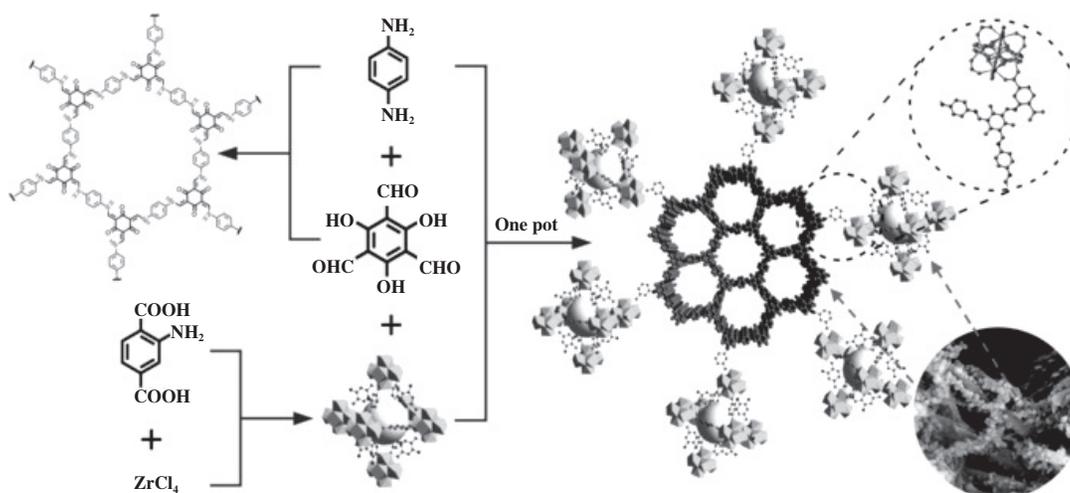
图 6  $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COFs}$  杂化材料合成示意图<sup>[91]</sup>Fig.6 Schematic illustration of the synthesis of  $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COFs}$  hybrid material<sup>[91]</sup>

表 1 改性的 MOFs 作为光催化制氢剂的总结

Table 1 Summary of modified MOFs for photocatalytic hydrogen evolution

Method	MOFs	Details	Ref
Modification of organic ligand	UiO-66	-NH <sub>2</sub>	[ 40 ]
	UiO-66	-OH -NH <sub>2</sub> -SH	[ 41 ]
	MIL-125	-NH <sub>2</sub> /(OH) <sub>2</sub>	[ 42 ]
	Ti-oxo	Porphyrin	[ 43 ]
	MIL-101	-NH <sub>2</sub>	[ 44 ]
Modification of metal center	UiO-66	Ti	[ 46 ]
	MUV-10	Mn Ca	[ 47 ]
	NH <sub>2</sub> -MIL-125	Cu	[ 48 ]
	MIL-125-(SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pt	[ 55 ]
	UiO-66-NH <sub>2</sub>	Pt	[ 56 ]
Metal nanoparticles loading	MIL-125	Au Pd Pt	[ 57 ]
	NH <sub>2</sub> -MIL-125	Ni <sub>2</sub> P	[ 58 ]
	UiO-66-(SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> P	[ 59 ]
	NH <sub>2</sub> -MIL-101	Pt	[ 60 ]
	NH <sub>2</sub> -MIL-125	NiPd	[ 61 ]
Dye Sensitization	Gd-MOF	Ag	[ 62 ]
	EY-Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	EY	[ 65 ]
	EY-Al <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	EY	[ 66 ]
	UiO-66	ErB	[ 68 ]
	MIL-101	ErB	[ 70 ]
Combination with functional materials	UiO-66	RhB	[ 71 ]
	UiO-66-NH <sub>2</sub>	EY	[ 72 ]
	UiO-66-NH <sub>2</sub>	GO	[ 75 ]
	NH <sub>2</sub> -MIL-125	rGO	[ 76 ]
	Cu-BTC	ZnO/GO	[ 77 ]
	ZIF-8	<i>g</i> -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	[ 80 ]
	NH <sub>2</sub> -MIL-125	<i>g</i> -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (CFB)	[ 81 ]
	UiO-66	CdS	[ 84 ]
	ZIF-8	CdS	[ 85 ]
	MIL-101	CD/CdS	[ 86 ]
NH <sub>2</sub> -MIL-125	Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> <sup>2-</sup> , MoS <sub>2</sub>	[ 87 ]	
UiO-66-NH <sub>2</sub>	TpPa-1-COFs	[ 91 ]	
MOF-808	TpPa-1-COFs	[ 92 ]	

### 3 结语与展望

MOFs作为一种新型高效的光催化制氢剂,对目前一些最先进的非MOFs基光催化制氢剂来说,在以下方面还有进一步提升的空间。

(1) 稳定性. MOFs具有大比表面积、金属配位、结构均匀、可裁剪等优点,但是正是由于金属配位,部分MOFs在受光照时会分解,MOFs基材料在不同pH值下的光催化效率波动较大,对于染料敏化体系来说,由于在光催化过程中染料在光照时可能出现的氧化、解吸等不可避免的损伤,都会造成光催化系统的不稳定性. 进一步提高MOFs的稳定性是今后对MOFs改性工作的一个重要方向,对于此问题, Li等<sup>[93]</sup>通过配体取代在MOFs中引入疏水基团来提高MOFs的水稳定性的工作可以借鉴参考。

(2) 成本. MOFs通常由溶剂热法合成,在高温高压下加热24 h甚至更多,不利于大规模的工业生产. Zhang等<sup>[94]</sup>在2022年报道了MOFs的室温快速合成新路线,该团队设计了一种稳定咪唑自由基的溶液. 将前驱体直接加入到该溶液中室温搅拌即可得到MOFs. 溶液中稳定的咪唑自由基极大地加快了金属中心之间的协调,包括NU-1000、UiO-66、UiO-67等在内的大量MOFs已在室温下在无外界条件的自由基溶液中快速制备. 特别是,带有共轭配体的MOFs表现出瞬时形成( $<1$  s)和定量产率. 该工作对于MOFs的合成有重要意义. 对于沉积金属纳米颗粒, Pt、Au、Ag等过于昂贵,未来应该倾向于开发成本更低更高效的金属纳米颗粒. Ni基纳米颗粒确实是一个可供选择的方向. 除此之外大部分MOFs还需要牺牲剂的存在以提高制氢速率,而牺牲剂本身就是一种有成本的工业用品,未来应该去开发更低成本的牺牲剂,对此, Reisner和他的团队分别开发了以木质纤维素和以废弃塑料作为牺牲剂的光催化制氢工作<sup>[95-96]</sup>,并证明了参与水分解的电子是来自于木质纤维素和废弃塑料的,可以作为借鉴参考的思路。

(3) 性能和机理. 现有改性过的大部分MOFs基光催化剂最大吸收峰也只停留在400~500 nm之间,对于可见光区的利用和开发还需要进一步的提升. 最后一点也是很重要的一点, MOFs基光催化剂光催化制氢的具体机理还不十分清楚,对其机理的进一步探索,对于设计高性能的MOFs基光催化制氢剂具有重要意义。

目前MOFs基材料光催化制氢的研究尚处于起步阶段,但是它已经在光催化制氢领域展现出了巨大潜力,未来将会有更多人投入到MOFs基材料光催化制氢的研究中,我们希望这篇综述能对那些在未来研究MOFs基催化剂进行光催化制氢反应的人们有所帮助. 我们相信在不久的将来基于MOFs的材料可以有效地将太阳能转化为氢能,并为消除能源危机发挥应有的作用。

#### 参考文献:

- [1] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(1): 253-278.
- [2] Han Z, Eisenberg R. Fuel from water: The photochemical generation of hydrogen from water[J]. *Acc Chem Res*, 2014, **47**(8): 2537-2544.
- [3] Zhang C, Zeng G, Huang D, et al. Biochar for environmental management: Mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts[J]. *Chem Eng J*, 2019, **373**: 902-922.
- [4] Huang D, Hu C, Zeng G, et al. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation[J]. *Sci Total Environ*, 2017, **574**: 1599-1610.
- [5] a. Li Y, Xu H, Ouyang S, et al. Metal-organic frameworks for photocatalysis[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**(11): 7563-7572.  
b. Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran(陶然), et al. Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (K/Cl掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(6): 561-570.  
c. Di Lu(狄璐), Zhao Sheng-nan(赵胜男), Li Xin-gang(李新刚). Photocatalytic selective oxidation of toluene over surfactant-modified  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ (表面活性剂修饰 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 光催化甲苯选择性氧化)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 413-424.
- [6] a. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37-38.  
b. Zhang Hao-yu(张灏昱), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), et al. Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催

- 化), 2022, **36**(5): 433–445.
- c. Ge Jian-hua(葛建华), Zhang Wan(张万), Ding Xiu-long(丁修龙), *et al.* Preparation of S doped BiOBr photocatalyst and its nitrogen fixation performance(掺杂BiOBr的制备及其光催化固氮性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(3): 245–252.
- [ 7 ] a. Fu Cong-zhi(付丛志), Liu Xi-jun(刘喜军), Wang Yu-wei(王宇威). Synthesis and photocatalytic activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Co/rGO}$  magnetic photocatalyst( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Co/rGO}$  磁性光催化剂的合成及其光催化活性研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(4): 331–339.
- b. Dong Wen-jin(董文锦), Chen Fu-shan(陈夫山), Deng Li(邓理), *et al.* Recent advances on the photocatalytic regeneration of NAD(P)H(光催化NAD(P)H再生的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(3): 274–286.
- c. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al.* Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备Au/CdS催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 129–136.
- d. Guan Yuan-hao(关元昊), Bai Jin(白金), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al.* The effect of electronic transitions on the  $\text{N}_2$  photofixation ability of phosphorus doped  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  synthesized by microwave treatment(微波法合成磷掺杂石墨相氮化碳催化剂及 $n\text{-}\pi^*$ 电子跃迁对其光催化固氮性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 180–189.
- [ 8 ] a. Peng Shao-qin(彭绍琴), Liu Xiao-yan(刘晓燕), Ding Min(丁敏), *et al.* Preparation of CdS-Pt/TiO<sub>2</sub> composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation(复合光催化剂CdS-Pt/TiO<sub>2</sub>制备及可见光光解海水制氢性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(5): 459–466.
- b. Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun(李景云), *et al.* Application of photo-thermal synergistic effect in catalytic reactions(光热协同效应在催化反应中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(4): 375–389.
- c. Chen Han-yang(陈寒阳), Li Rui-zhen(李瑞桢), Chen Yu(陈宇), *et al.* Preparation of BiOCl/BiPO<sub>4</sub> photocatalyst composite and its properties study(BiOCl/BiPO<sub>4</sub>复合光催化剂的制备及其性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 130–140.
- d. Li Hui-peng(李会鹏), Sun Xin-yu(孙新宇), Zhao Hua(赵华), *et al.* Preparation and application of inverse opal photocatalyst(反蛋白石结构光催化剂的制备与应用进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(1): 65–75.
- [ 9 ] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [ J ]. *Nat Mater*, 2009, **8**(1): 76–80.
- [ 10 ] Li L H, Eddaoud M, Keffe M O, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [ J ]. *Nature*, 1999, **402**(6759): 276–279.
- [ 11 ] Wang Li-ping(王丽萍), Wang Gong-ying(王公应). Progress in metal-organic frameworks based on the carboxyl ligands as the catalyst(羧基配体金属有机骨架材料作为催化剂的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 275–287.
- [ 12 ] Campbell M, Dincă M. Metal-organic frameworks as active materials in electronic sensor devices [ J ]. *Sensors*, 2017, **17**(5): 1108.
- [ 13 ] Jiang D, Chen M, Wang H, *et al.* The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption [ J ]. *Coordin Chem Rev*, 2019, **380**: 471–483.
- [ 14 ] Wu M X, Yang Y W. Metal-organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy [ J ]. *Adv Mater*, 2017, **29**(23): 1606134.
- [ 15 ] Kataoka Y, Sato K, Miyazaki Y, *et al.* Photocatalytic hydrogen production from water using porous material [  $\text{Ru}_2(p\text{-BDC})_2$  ]<sub>n</sub> [ J ]. *Energ Environ Sci*, 2009, **2**(4): 397–400.
- [ 16 ] Chen X B, Shen S H, Guo L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [ J ]. *Chem Rev*, 2010, **110**(11): 6503–6570.
- [ 17 ] Wang L, Zhang Y, Chen L, *et al.* 2D polymers as emerging materials for photocatalytic overall water splitting [ J ]. *Adv Mater*, 2018, **30**(48): 1801955.
- [ 18 ] Wu K F, Lian T Q. Quantum confined colloidal nanorod hetero-structures for solar-to-fuel conversion [ J ]. *Chem Soc Rev*, 2016, **45**(14): 3781–3810.
- [ 19 ] Li Yue-xiang(李越湘), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本). Progress in photocatalytic decomposition of water by semiconductors(半导体光催化分解水研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2001, **15**(1): 72–78.
- [ 20 ] Maruska P, Ghosh A K. Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes [ J ]. *Sol Energy*, 1978, **20**(6): 443–458.

- [ 21 ] Liu J, Liu Y, Liu N Y, *et al.* Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[ J ]. *Science*, 2015, **347**(6225): 970–974.
- [ 22 ] Hisatomi T, Takanabe K, Domen K. Photocatalytic water-splitting reaction from catalytic and kinetic perspectives [ J ]. *Catal Lett*, 2015, **145**(1): 95–108.
- [ 23 ] Kandiah M, Nilsen M H, Usseglio S, *et al.* Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs[ J ]. *Chem Mater*, 2010, **22**(24): 6632–6640.
- [ 24 ] Xu J, Liu J, Li Z, *et al.* Synthesis, structure and properties of Pd@ MOF-808 [ J ]. *J Mater Sci*, 2019, **54**(19): 12911–12924.
- [ 25 ] Hou C C, Li T T, Cao S, *et al.* Incorporation of a [ Ru(dcbpy)(bpy)<sub>2</sub> ]<sup>2+</sup> photosensitizer and a Pt(dcbpy)Cl<sub>2</sub> catalyst into metal-organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solution[ J ]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(19): 10386–10394.
- [ 26 ] Dan H M, Serre C, Frot T, *et al.* A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate[ J ]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(31): 10857–10859.
- [ 27 ] Horiuchi Y, Toyao T, Saito M, *et al.* Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti (IV) metal-organic framework[ J ]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(39): 20848–20853.
- [ 28 ] Assi H, Pérez P L, Mouchaham G, *et al.* Investigating the case of titanium (IV) carboxyphenolate photoactive coordination polymers[ J ]. *Inorg Chem*, 2016, **55**(15): 7192–7199.
- [ 29 ] Dong X Y, Zhan M, Pei R B, *et al.* A crystalline copper (II) coordination polymer for the efficient visible-light-driven generation of hydrogen[ J ]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, **55**(6): 2073–2077.
- [ 30 ] Zhao J, Wang Y, Zhou J, *et al.* A copper (II)-based MOF film for highly efficient visible-light-driven hydrogen production[ J ]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(19): 7174–7177.
- [ 31 ] Chen D M, Sun C X, Liu C S, *et al.* Stable layered semiconductive Cu (I) – organic framework for efficient visible-light-driven Cr (VI) reduction and H<sub>2</sub> evolution[ J ]. *Inorg Chem*, 2018, **57**(13): 7975–7981.
- [ 32 ] Chen Q, Zhang J, Lu J, *et al.* Noble metal-free NiSe<sub>2</sub> nanosheets decorated MIL-53(Fe) microrods with highly efficient visible-light driven photocatalytic H<sub>2</sub> generation [ J ]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, **44**(31): 16400–16410.
- [ 33 ] Wang D, Song Y, Cai J, *et al.* Effective photo-reduction to deposit Pt nanoparticles on MIL-100 (Fe) for visible-light-induced hydrogen evolution[ J ]. *New J Chem*, 2016, **40**(11): 9170–9175.
- [ 34 ] Xiao Y J, Wang X L, Wang X Y, *et al.* Visible-light-responsive 2D cadmium-organic framework single crystals with dual functions of water reduction and oxidation [ J ]. *Adv Mater*, 2018, **30**(44): 1803401.
- [ 35 ] Leng F, Liu H, Ding M, *et al.* Boosting photocatalytic hydrogen production of porphyrinic MOFs: The metal location in metalloporphyrin matters[ J ]. *ACS Catal*, 2018, **8**(5): 4583–4590.
- [ 36 ] Yang S, Pattengale B, Kovrigin E, *et al.* Photoactive zeolitic imidazolate framework as intrinsic heterogeneous catalysts for light-driven hydrogen generation[ J ]. *ACS Energy Lett*, 2017, **2**(1): 75–80.
- [ 37 ] Zhang Y K, Jin Z L. Boosting photocatalytic hydrogen evolution achieved by NiS<sub>x</sub> coupled with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ZIF-67 heterojunction[ J ]. *J Phys Chem C*, 2019, **123**(30): 18248–18263.
- [ 38 ] Feng Y N, Chen C, Liu Z G, *et al.* Application of a Ni mercaptoprimidine MOF as highly efficient catalyst for sunlight-driven hydrogen generation[ J ]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(13): 7163–7169.
- [ 39 ] Wang X, He T, Chen S, *et al.* Zirconium-porphyrin-based metal-organic framework hollow nanotubes for immobilization of noble-metal single atoms [ J ]. *Angew Chem*, 2018, **130**(13): 3551–3556.
- [ 40 ] Silva C G, Luz I, X I, *et al.* Water stable Zr-benzenedicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation[ J ]. *Chem Eur J*, 2010, **16**(36): 11133–11138.
- [ 41 ] Hendrickx K, Vanpoucke D E, Leus K, *et al.* Understanding intrinsic light absorption properties of UiO-66 frameworks: A combined theoretical and experimental study[ J ]. *Inorg Chem*, 2015, **54**(22): 10701–10710.
- [ 42 ] Mohammadnezhad F, Kampouri S, Wolff S, *et al.* Tuning the optoelectronic properties of hybrid functionalized MIL-125-NH<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution[ J ]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(4): 5044–5051.
- [ 43 ] Wang X, Zhang X, Zhou W, *et al.* An ultrathin porphyrin-based metal-organic framework for efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light[ J ]. *Nano Energy*, 2019, **62**: 250–258.
- [ 44 ] Chi L, Xu Q, Liang X, *et al.* Iron-based metal-organic frameworks as catalysts for visible light-driven water oxidation[ J ]. *Small*, 2016, **12**(10): 1351–1358.
- [ 45 ] Kim M, Cahill J F, Fei H, *et al.* Postsynthetic ligand and cation exchange in robust metal-organic frameworks[ J ].

- J Am Chem Soc*, 2012, **134**(43): 18082–18088.
- [ 46 ] Sun D, Liu W, Qiu M, *et al.* Introduction of a mediator for enhancing photocatalytic performance via post-synthetic metal exchange in metal-organic frameworks (MOFs)[ J ]. *Chem Commun*, 2015, **51**(11): 2056–2059.
- [ 47 ] Castells-Gil J, Padiál N M, Almora-Barrios N, *et al.* Chemical engineering of photoactivity in heterometallic titanium-organic frameworks by metal doping[ J ]. *Angew Chem*, 2018, **130**(28): 8589–8593.
- [ 48 ] Chen X L, Xiao S, Wang H, *et al.* MOFs conferred with transient metal centers for enhanced photocatalytic activity[ J ]. *Angew Chem Int Edit*, 2020, **59**(39): 17182–17186.
- [ 49 ] Deng X, Yang L, Huang H, *et al.* Shape-defined hollow structural Co-MOF-74 and metal nanoparticles@Co-MOF-74 composite through a transformation strategy for enhanced photocatalysis performance [ J ]. *Small*, 2019, **15**(35): 1902287.
- [ 50 ] Wang C, Dekrafft K E, Lin W B. Pt nanoparticles@photoactive metal-organic frameworks: Efficient hydrogen evolution via synergistic photoexcitation and electron injection[ J ]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(17): 7211–7214.
- [ 51 ] Becerra J, Nguyen D T, Gopalakrishnan V N, *et al.* Plasmonic Au nanoparticles incorporated in the zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) for the efficient sunlight-driven photoreduction of CO<sub>2</sub> [ J ]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, **3**(8): 7659–7665.
- [ 52 ] Zhang L H, Zhang J C, Zeng G M, *et al.* Multivariate relationships between microbial communities and environmental variables during co-composting of sewage sludge and agricultural waste in the presence of PVP-AgNPs[ J ]. *Bioresour Technol*, 2018, **261**: 10–18.
- [ 53 ] Guo F, Wei Y P, Wang S Q, *et al.* Pt nanoparticles embedded in flowerlike NH<sub>2</sub>-UiO-68 for enhanced photocatalytic carbon dioxide reduction[ J ]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**(46): 26490–26495.
- [ 54 ] Han Y, Xu H, Su Y, *et al.* Noble metal (Pt, Au@Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO<sub>2</sub> conversion catalysts[ J ]. *J Catal*, 2019, **370**: 70–78.
- [ 55 ] Han S Y, Pan D L, Chen H, *et al.* A methylthio-functionalized-MOF photocatalyst with high performance for visible-light-driven H<sub>2</sub> evolution[ J ]. *Angew Chem Int Edit*, 2018, **57**(31): 9864–9869.
- [ 56 ] Xiao J D, Shang Q C, Xiong Y J, *et al.* Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal-organic framework decorated with platinum nanoparticles: The platinum location matters [ J ]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, **55**(32): 9389–9393.
- [ 57 ] Shen L J, Luo M B, Huang L J, *et al.* A clean and general strategy to decorate a titanium metal-organic framework with noble-metal nanoparticles for versatile photocatalytic applications[ J ]. *Inorg Chem*, 2015, **54**(4): 1191–1193.
- [ 58 ] Kampouri S, Nguyen T N, Ireland C P, *et al.* Photocatalytic hydrogen generation from a visible-light responsive metal-organic framework system: The impact of nickel phosphide nano-particles[ J ]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(6): 2476–2481.
- [ 59 ] Li X, Li Q, Zhang T, *et al.* Ni<sub>2</sub>P NPs loaded on methylthio-functionalized UiO-66 for boosting visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> production[ J ]. *Dalton Trans*, 2022, **51**(32): 12282–12289.
- [ 60 ] 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.
- [ 61 ] Xu J X, Gao J Y, Wang C, *et al.* NH<sub>2</sub>-MIL-125 (Ti)/graphitic carbon nitride heterostructure decorated with NiPd co-catalysts for efficient photocatalytic hydrogen production[ J ]. *Appl Catal B*, 2017, **219**(15): 101–108.
- [ 62 ] Sun X J, Yu Q, Zhang F M, *et al.* A dye-like ligand-based metal-organic framework for efficient photocatalytic hydrogen production from aqueous solution[ J ]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(11): 3840–3844.
- [ 63 ] O'regan B, Grätzel M Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films [ J ]. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–740.
- [ 64 ] Nasalevich M A, Goesten M G, Savenije T J, *et al.* Enhancing optical absorption of metal-organic frameworks for improved visible light photocatalysis[ J ]. *Chem Commun*, 2013, **49**(90): 10575–10577.
- [ 65 ] Li Y X, Guo M M, Peng S Q, *et al.* Formation of multilayer-Eosin Y-sensitized TiO<sub>2</sub> via Fe<sup>3+</sup> coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution [ J ]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**(14): 5629–5636.
- [ 66 ] Liu Xing(刘兴), Li Yue-xiang(李越湘). High efficient and stable Al<sup>3+</sup> coupling multilayer EosinY sensitized TiO<sub>2</sub> photocatalytic hydrogen production system(高效稳定的 Al<sup>3+</sup> 偶联多层 EosinY 敏化 TiO<sub>2</sub> 光催化制氢体系研究) [ J ]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2010, **24**(1): 71–76.
- [ 67 ] Peng S Q, Cao Y, Zhou F X, *et al.* CoP decorated with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

- as a cocatalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution via dye sensitization[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **487**(1): 315–321.
- [ 68 ] Yuan Y P, Yin L S, Cao S W, *et al.* Improving photocatalytic hydrogen production of metal-organic framework UiO-66 octahedrons by dye-sensitization[J]. *Appl Catal B*, 2015, **168**: 572–576.
- [ 69 ] Wang Y, Hong J D, Zhang W, *et al.* Carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution: Remarkably enhanced activity by dye sensitization[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(7): 1703–1711.
- [ 70 ] Liu X L, Wang R, Zhang M Y, *et al.* Dye-sensitized MIL-101 metal organic frameworks loaded with Ni/NiO<sub>x</sub> nanoparticles for efficient visible-light-driven hydrogen generation[J]. *APL Mater*, 2015, **3**(10): 104403.
- [ 71 ] He J, Wang J, Chen Y, *et al.* A dye-sensitized Pt@UiO-66 (Zr) metal-organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(53): 7063–7066.
- [ 72 ] Shi J W, Chen F, Hou L L, *et al.* Eosin Y bidentately bridged on UiO-66-NH<sub>2</sub> by solvothermal treatment towards enhanced visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *Appl Catal B*, 2021, **280**: 119385.
- [ 73 ] Reddy D A, Choi J, Lee S, *et al.* Green synthesis of AgI nano-particle-functionalized reduced graphene oxide aerogels with enhanced catalytic performance and facile recycling[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(83): 67394–67404.
- [ 74 ] Lee J S, You K H, Park C B. Highly photoactive, low bandgap TiO<sub>2</sub> nanoparticles wrapped by graphene[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(8): 1084–1088.
- [ 75 ] Wang Y, Yu Y, Li R, *et al.* Hydrogen production with ultrahigh efficiency under visible light by graphene well-wrapped UiO-66-NH<sub>2</sub> octahedrons[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(38): 20136–20140.
- [ 76 ] Karthik P, Vinoth R, Zhang P, *et al.*  $\pi$ - $\pi$  Interaction between metal-organic framework and reduced graphene oxide for visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, **1**(5): 1913–1923.
- [ 77 ] Shi X F, Zhang J H, Cui G W, *et al.* Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution improvement for H free-radical stabilization by electrostatic interaction of a Cu-BTC MOF with ZnO/GO[J]. *Nano Res*, 2018, **11**(2): 979–987.
- [ 78 ] Chen Z F, Lu S C, Wu Q L, *et al.* Salt-assisted synthesis of 3D open porous *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> decorated with cyano groups for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2018, **10**(6): 3008–3013.
- [ 79 ] Xing Y P, Wang X K, Hao S H, *et al.* Recent advances in the improvement of *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based photocatalytic materials[J]. *Chin Chem Lett*, 2021, **32**(1): 13–20.
- [ 80 ] Tian L, Yang X, Liu Q, *et al.* Anchoring metal-organic framework nanoparticles on graphitic carbon nitrides for solar-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **455**: 403–409.
- [ 81 ] Zhou G, Wu M F, Xing Q J, *et al.* Synthesis and characterizations of metal-free Semiconductor/MOFs with good stability and high photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution: A novel Z-Scheme heterostructured photocatalyst formed by covalent bonds[J]. *Appl Catal B*, 2018, **220**: 607–614.
- [ 82 ] Lai C, Zhang M, Li B, *et al.* Fabrication of CuS/BiVO<sub>4</sub>(040) binary heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for Ciprofloxacin degradation and mechanism insight[J]. *Chem Eng J*, 2019, **358**: 891–902.
- [ 83 ] Cheng L, Xiang Q, Liao Y, *et al.* CdS-based photocatalysts[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, **11**(6): 1362–1391.
- [ 84 ] Zhou J J, Wang R, Liu X R, *et al.* In situ growth of CdS nanoparticles on UiO-66 metal-organic framework octahedrons for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **346**: 278–283.
- [ 85 ] Zeng M, Chai Z G, Deng X, *et al.* Core-shell CdS@ZIF-8 structures for improved selectivity in photocatalytic H<sub>2</sub> generation from formic acid[J]. *Nano Res*, 2016, **9**(9): 2729–2734.
- [ 86 ] 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<sub>2</sub> evolution without noble-metal cocatalyst[J]. *Appl Catal B*, 2019, **244**: 340–346.
- [ 87 ] Nguyen T N, Kampouri S, Valizadeh B, *et al.* Photocatalytic hydrogen generation from a visible-light-responsive metal-organic framework system: Stability versus activity of molybdenum sulfide cocatalysts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10**(36): 30035–30039.
- [ 88 ] Tilford R W, Mugavero I, Pellechia P J, *et al.* Tailoring microporosity in covalent organic frameworks[J]. *Adv Mater*, 2008, **20**(14): 2741–2746.
- [ 89 ] Lohse M S, Bein T. Covalent organic frameworks: Structures, synthesis, and applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(33): 1705553.
- [ 90 ] Zhao Y L. Emerging applications of metal-organic frameworks and covalent organic frameworks[J]. *Chem*

- Mater*, 2016, **28**(22): 8079–8081.
- [ 91 ] Zhang F M, Sheng J L, Yang Z D, *et al.* Rational design of MOF/COF hybrid materials for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution in the presence of sacrificial electron donors [ J ]. *Angew Chem Int Edit*, 2018, **57**(37): 12106–12110.
- [ 92 ] Zhang H Y, Yang Y, Li C C, *et al.* A new strategy for constructing covalently connected MOF@COF core-shell heterostructures for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [ J ]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**(31): 16743–16750.
- [ 93 ] Li J, Ren Y, Yue C, *et al.* Highly stable chiral zirconium-metallosalen frameworks for CO<sub>2</sub> conversion and asymmetric C – H azidation [ J ]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10**(42): 36047–36057.
- [ 94 ] Zhang P, Kang X, Tao L, *et al.* A new route for the rapid synthesis of metal-organic frameworks at room temperature [ J ]. *CCS Chem*, 2022, **2022**: 1–8.
- [ 95 ] Wakerley D W, Kuehnel M F, Orchard K L, *et al.* Solar-driven reforming of lignocellulose to H<sub>2</sub> with a CdS/CdO<sub>x</sub> photocatalyst [ J ]. *Nat Energy*, 2017, **2**(4): 1–9.
- [ 96 ] Uekert T, Kuehnel M F, Wakerley D W, *et al.* Plastic waste as a feedstock for solar-driven H<sub>2</sub> generation [ J ]. *Energy Environ Sci*, 2018, **11**(10): 2853–2857.

## Modification of Metal Organic Framework Materials and Their Application in Photo-catalytic Hydrogen Evolution

LI Bo-yuan<sup>1,2</sup>, HE Feng-gui<sup>1,2</sup>, ZHANG Ming-hui<sup>2</sup>, ABDUKADER Abdukayum<sup>1\*</sup>

(1. Laboratory of Xinjiang Native Medicinal and Edible Plant Resources Chemistry, College of Chemistry and Environmental Science, Kashi University, Kashi 844000, China; 2. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Energy has always been an important issue concerning the fate of mankind. Photocatalytic hydrogen evolution has been considered as a potential strategy to overcome this problem. Metal organic frameworks (MOFs) attracted great attention in photocatalytic hydrogen evolution due to its porous, high specific surface area and adjustable band gap. This review summarizes the recent progress of various modification methods on designing high-performance MOFs-based photocatalysts for hydrogen evolution, including modification of organic ligand or metal centers, metal nanoparticles loading, dye sensitization and combination with other functional materials. The hydrogen evolution performance of modified MOFs by the above methods is summarized. The existing issues and potential solutions of MOFs-based photocatalysts for hydrogen evolution are proposed, whilst highlights a green future for MOFs-based photocatalysts for hydrogen evolution.

**Key words:** metal-organic framework; photocatalytic; hydrogen production; modification method

## 《分子催化》征稿启事

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物.主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果.辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目.内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等.工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎.读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生.欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元.中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN62-1039/O6.邮发代号:54-69. E-mail 信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行.亦可向本刊编辑部直接函购.

## 来稿注意事项

1. 自由投稿,文责自负,来稿请附作者单位推荐信(负责稿件的保密审查).请勿一稿两投,勿将稿件寄给个人.
2. 来稿一式两份(微机打印稿).稿中外文字母应分清文种、大写、小写、上角、下角、正体、斜体,易混淆之处请注明.
3. 稿件应主题突出,论点明确,论据可靠,文字简练通顺.文稿形式包括:
  - 研究论文:一般不超过 6000 字(含图、表、200 字的中文摘要和约 2000 印刷字符的英文摘要).
  - 研究简报:约 4000 字(含图、表及英文摘要).
  - 研究快报:中英文皆可,2500 字左右(占两页版面),中文需提供简短的英文摘要.
4. 论文题目一般不超过 20 个字.应使用规范的缩略字、符号、代号,非常见的科技名词和化合物在第一次出现时应给出英文全称.并在正文前、英文摘要后,给出 3~5 个相对应的中、英文关键词.
5. 图、表应尽量精简.同时给出中、英文图题、表题,图、表中的注释用英文表示.
6. 参考文献的作者不超过 3 人时,全部列出;多于 3 人的一般只列主要 3 人,后加“等”或“et al”.本刊采用顺序编码制,格式如下:
  - 专著:作者.书名.版本(第 1 版不著录).出版地:出版者,出版年,起止页码
  - 期刊:作者.文题名.刊名,出版年,卷号(期号):起止页码
  - 论文集:作者.见:编者.论文集名.出版地:出版者,出版年,起止页码
  - 专利:专利申请者.题名.专利国别,专利号.年代\* 中文文献全部用英(中)文方式列出,举例(期刊)如下:  
Zhong Shun\lhe(钟顺和), Kong Ling\lli(孔令丽), Lei Ze(雷泽), *et al.* 文题名(注:一定要加文题名)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2002, 16(6):401-407.
7. 文稿中的计量单位请采用我国法定计量单位.
8. 作者收到修改意见后,一般应在 2 个月内寄回修改稿,逾期请来信说明.
9. 本刊文稿中的中、英文摘要将由编辑部提供给有关文摘检索刊物编辑部及《中国学术期刊》(光盘版).如作者不同意提供,请在投稿时声明.
10. 来稿一经发表,即付稿酬,并赠送载有本文的期刊 2 本.
11. 来稿请提供第一作者的个人信息:性别、出生年月、职称、学位.
12. 请作者提供修改稿电子版文件(要求用以下编辑及排版软件:Word、华光书版、北大方正).

来稿请寄:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部  
邮政编码 730000; 电话:(0931)4968226; 传真:(0931)8277088.