引用格式：李霞，吕雪川，黄雪，等. 钒氧化物光催化产氢及产氢性能优化策略的研究进展[J]. 材料工程，2026，54(4)：138-148.
LI Xia，LYU Xuechuan，HUANG Xue，et al. Research progress in vanadium oxide for photocatalytic hydrogen production and optimization strategies for hydrogen production performance[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(4)：138-148.

钒氧化物光催化产氢及产氢性能优化策略的研究进展

李　霞[1,2]，吕雪川[1]，黄　雪[1]，李艺琳[1]，郑琳琳[1]，高肖汉[1*]
（1 辽宁石油化工大学 石油化工学院，辽宁 抚顺 113001；2 安顺镇宁弘毅中学，贵州 安顺 561200）

摘要：氢能被誉为“21世纪终极能源”，氢的制取也是21世纪备受关注的焦点之一。半导体光催化剂在可见光下光催化制氢，为氢的制取提供了一条非常具有应用前景的途径。钒氧化物具有多氧化态、多配位数、稳定性高和带隙窄的特性，因此在光催化产氢领域中有广泛的应用前景。然而，钒氧化物存在比表面积小、可见光吸收不足以及光生载流子复合过快等缺陷，导致光催化性能较低。所以优化钒氧化物的光催化性能以提高光催化产氢效率是至关重要的。文章综述了近年来国内外钒氧化物在光催化产氢方面的应用研究，重点讨论和分析了提高钒氧化物光催化产氢性能的优化策略，即通过表面改性、元素掺杂、构建异质结来增大比表面积、增强光吸收和抑制光生载流子的快速复合以提高光催化产氢活性。未来，通过不同优化策略制备的钒基光催化剂的产氢性能会不断提高，有望实现工业化生产，将太阳能有效转化为氢能，并取代化石燃料。

关键词：钒氧化物；纳米材料；催化剂；制氢；水分解
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000304　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000304
中图分类号：TB34；TK91　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)04-0138-11

Research progress in vanadium oxide for photocatalytic hydrogen production and optimization strategies for hydrogen production performance

LI Xia[1,2]，LYU Xuechuan[1]，HUANG Xue[1]，LI Yilin[1]，ZHENG Linlin[1]，GAO Xiaohan[1*]
（1 School of Petrochemical Engineering，Liaoning Petrochemical University，Fushun 113001，Liaoning，China；
2 Anshun Zhenning Hongyi Middle School，Anshun 561200，Guizhou，China）

Abstract：Hydrogen energy is known as the “ultimate energy of the 21st century”，and the production of hydrogen is also one of the focuses of attention in the 21st century. Semiconductor photocatalysts offer a promising approach to producing hydrogen under visible light. Vanadium oxide has the characteristics of multiple oxidation states，multiple coordination numbers，high stability，and a narrow band gap，so it has a wide application prospect in the field of photocatalytic hydrogen production. However，vanadium oxide has defects，including a small specific surface area，insufficient visible light absorption，and rapid photogenerated carrier recombination，resulting in low photocatalytic performance. Therefore，it is crucial to optimize the photocatalytic performance of vanadium oxide to improve the efficiency of photocatalytic hydrogen production. In this paper，the application of vanadium oxide in photocatalytic hydrogen production at home and abroad in recent years is reviewed，and the optimization strategy to improve the photocatalytic hydrogen production performance of vanadium oxide is discussed and analyzed. That is，the photocatalytic hydrogen production activity is improved by surface modification，element doping，and heterojunction construction to increase the specific surface area，enhance light absorption，and inhibit the rapid recombination of photogenerated carriers. The hydrogen production performance of vanadium-based

photocatalysts prepared by different optimization strategies will be improved continuously in the future. Industrial production is expected to be achieved, which can efficiently convert solar energy into hydrogen energy and replace fossil fuels.

Key words: vanadium oxide; nano material; catalyst; hydrogen production; water splitting

能源是21世纪人类最关心的问题之一。煤炭、石油、天然气等化石燃料的开发利用，促进了工业化和城市化的发展。然而化石燃料的储量正在减少，能源短缺问题日益严重[1]，同时化石燃料的使用会产生温室效应、环境污染等问题[2]。因此，发展可持续的、对环境无害的能源以取代化石燃料是必要和紧迫的，人们迫切需要找到一种绿色、环保的新能源[3-4]。氢能是一种理想的绿色能源，其燃烧的产物是水，是世界上最干净的能源，而且是可持续发展的能源，也是在碳达峰与碳中和的背景，加速开发利用的一种清洁能源。氢的制取是氢能开发和利用中最关键的一步[5]。工业中95%以上的氢气来自化石能源，如天然气、石油和煤炭。然而，这些传统的制氢工艺效率低，并排放大量废气[6]。光催化技术的出现为制氢提供了一种新的选择，无论是光催化分解水、甲醇或者乙醇溶液等，都不会对环境造成污染，而且光催化分解水是可持续的，对环境无害的，是解决当前全球紧迫的能源和环境问题的一种很有前途的方法[7]，地球上丰富的水资源和取之不尽的太阳能为制氢提供了显著的优势[8]。因此，光催化分解水产氢是一个非常值得研究的领域，其关键在于光催化剂的设计和开发。

1972年首次报道了TiO_2光催化剂分解水制氢。但由于TiO_2带隙能量高，只能吸收紫外线频率范围内的光，光生电子-空穴对的重组率较高，且析氢的表面位能垒较高、活性较低，阻碍了TiO_2光催化剂走向产业化。为了克服这些缺点，研究者探索了钒氧化物半导体材料在光催化产氢中的应用，因钒氧化物具有合适的禁带宽度、可调的微纳米结构、良好的化学稳定性和可见光响应，是一种极具发展前景的半导体光催化析氢材料[9-10]。且钒储量相对丰富、催化剂合成过程比较简便，能够满足工业化和商业化应用的需求。虽然钒氧化物在光催化产氢领域具有巨大的发展潜力和广阔的商业化应用前景，但仍存在一些不足，如比表面积小、光生载流子分离及迁移速率慢、电子和空穴易复合等。为了克服这些问题，研究者通过设计各种优化策略进行改性以提高其光催化效率。

本文就目前钒氧化物光催化制氢方面的研究工作进行综述，从表面改性、掺杂、构建异质结方面分析和讨论了近年来国内外有关钒基光催化剂产氢性能的优化策略。分析和总结了3种优化策略在提高钒基光催化剂产氢性能的作用机制，对钒基光催化剂的创新和机理的探索具有重要的指导作用，为太阳能制氢技术的发展提供理论基础。

1　钒氧化物光催化产氢机理

钒氧化物光催化分解水产氢的机制如下：当钒氧化物半导体的价带(VB)中的电子被高于带隙能量(E_g)的光子激发时，它可以被激发并跳跃到导带(CB)中，在VB中留下相同数量的空穴。光生电子(e^-_{CB})和空穴(h^+_{VB})分别具有较强的还原和氧化能力，并会迅速迁移到光催化剂表面参与氧化还原反应[11-12]，如图1[13-14]所示。

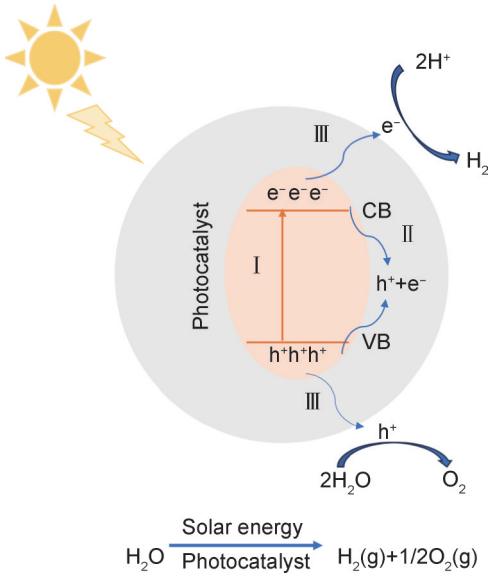


图1　半导体光催化分解水制氢基本原理[13-14]

Fig.1　Fundamental principle of semiconductor photocatalytic water splitting for hydrogen[13-14]

整个光催化反应通常包括3个步骤：(Ⅰ)水分子吸附在光催化剂表面，VB中的电子跳跃到CB中，在光的照射下产生e^-_{CB}和h^+_{VB}；(Ⅱ)光照射产生的电荷分离或重组；(Ⅲ)光生e^-_{CB}和h^+_{VB}转移到光催化剂的表面，e^-_{CB}将H^+还原为氢，h^+_{VB}将H_2O氧化为氧，通常称为析氢反应[15]和析氧反应[16]，如式(1)～(4)所示：

$$\text{Semiconductor}\xrightarrow{h\nu}e^-+h^+ \quad (1)$$

$$2H^++2e^-\rightarrow H_2 \quad (2)$$

$$2H_2O+2h^+\xrightarrow{h\nu}O_2+4H^+ \quad (3)$$

Overall reaction: $H_2O \rightarrow H_2(g)+1/2O_2(g)$ (4)

从上面的机理可以看出:性能优异的光催化剂必须具备合适的禁带宽度、表面反应活性位点多、光子吸收效率高、载流子的分离效率高等特性。钒酸盐具有较窄的禁带宽度,是非常理想的光催化剂,如何通过优化策略提高表面反应活性位点、光子吸收效率和载流子的分离效率是钒基光催化剂研究的重点。

2 钒氧化物光催化产氢的应用

作为一种过渡金属,钒具有多氧化态和多配位数的特征,而且可以形成多样化且可调变结构的钒氧化物,并且钒氧化物具有较窄的禁带宽度,因此表现出良好的光催化活性。尤其是与其他金属组成金属钒酸盐,与其结合的金属阳离子所具有的$d^{10}s^0$电子构型或部分充满的4f轨道,会导致钒酸盐的电子结构发生改变,带隙减小[17],从而表现出对可见光的响应能力。钒酸盐的光催化活性得到了很大的提高。金属钒酸盐材料具有成本低廉、带隙窄、环境友好、合成方法简单、结晶度高和能量密度高等优势,在光催化领域中具有广泛的应用前景。

Mazierski 等[18]通过水热合成法制备了短纳米线(SNWs)、长纳米线(LNWs)、短纳米棒(SNRs)、长纳米棒(LNRs)、纳米颗粒(NPs)和球体(SPs)形状的高纯度$GdVO_4$纳米材料。研究者通过改变催化剂的形貌探索了$GdVO_4$光催化析氢的活性(图2[18-21])。如图2(a)所示,在所制备的光催化剂中,只有$GdVO_4$球体和短纳米棒在可见光照射下表现出较好的光催化活性,在光照射4 h后,氢气的量分别达到23、10 μmol。$GdVO_4$球体催化剂产氢量高的原因可能是比表面积较大,光吸收更强,能够更好地利用太阳光。Lai 等[19]通过无模板水热合成了$InVO_4$纳米材料,并探索了催化剂在不同pH值条件下的光催化产氢活性。如图2(b)所示,当pH值为5、水热时间为4 h时,产氢量达到最大,氢气生成量为140.8 $\mu mol \cdot g^{-1}$。XRD分析结果可知在此条件下合成的$InVO_4$中出现了$(NH_4)_2V_6O_{16}$晶相,在$(NH_4)_2V_6O_{16}$的存在下,$InVO_4$由高度结晶的纳米晶体组成,并表现出更高的光催化活性。$InVO_4$催化剂较高的光催化活性主要归因于在晶相中形成了$(NH_4)_2V_6O_{16}$,这种结晶氨钒基材料能够在析氢过程中增强光催化活性。Sun 等[20]采用湿化学法合成了分散性良好的单斜白钨矿型$BiVO_4$,其粒径在27.0~57.0 nm之间。如图2(c)所示,所制备的$BiVO_4$纳米颗粒都表现出光催化制氢活性,产氢活性只有1.66 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$。表现出光催化活性主要是由于尺寸减小,催化剂的带隙变窄,同时导带升高,为反应提

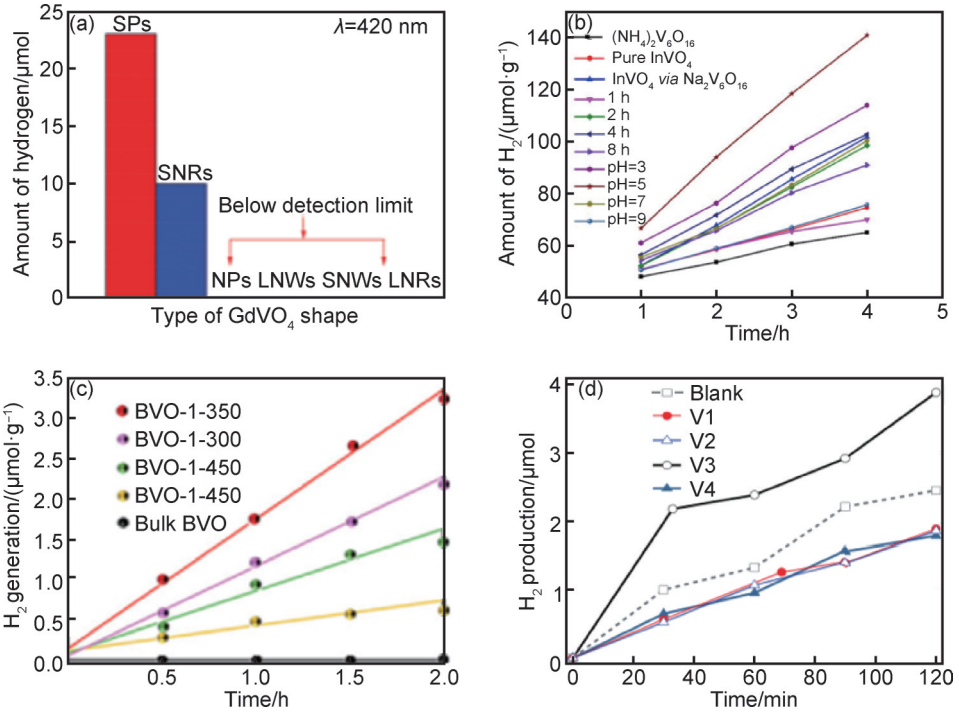


图2 不同钒氧化物光催化产氢活性[18-21]

(a)$GdVO_4$;(b)$InVO_4$;(c)$BiVO_4$;(d)V_2O_5

Fig.2 Photocatalytic hydrogen production activities of different vanadium oxides[18-21]

(a)$GdVO_4$;(b)$InVO_4$;(c)$BiVO_4$;(d)V_2O_5

供更多的活性位点，也抑制了电荷载流子的复合。Kajita 等[21]研究了等离子体辐照对纳米 V_2O_5 在甲醇水溶液中光催化制氢性能的影响。He 等离子体辐照会导致 V 表面发生各种形态变化。通过表征证明，He 辐照激活了 V_2O_5 光催化反应生成 H_2 的活性。图 2(d)中 V1 为未经任何处理的 V_2O_5 样品；V2 为 773 K 时在熔炉中氧化 0.5 h 的 V_2O_5 样品；V3 为温度 1070 K 和入射离子能量 115 eV 时 He 离子照射的 V_2O_5 样品；V4 为温度 1070 K 和入射离子能量 115 eV 时 He 照射及在 773 K 时熔炉中氧化 0.5 h 的 V_2O_5 样品。研究结果如图 2(d)所示，只有 V3 表现出较强的产氢能力，但产氢量只有 3.9 μmol。He 等离子体辐照会导致 V 表面发生形态变化，V3 经 He 离子辐照后晶体结构从颗粒状变成纤维状，比表面积增大，产氢活性位点增多，从而提高了光催化产氢活性。Chen 等[22]通过微波辅助水热法合成了 $BiVO_4$ 光催化剂，此方法合成的 $BiVO_4$ 纳米颗粒结晶度高，呈多面体形状，所以比表面积增大，产氢活性增强，其速率达 340 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$。

钒氧化物是典型的 n 型半导体材料，其结构的多样性可以增加光吸收能力，而且钒氧化物可见光带隙为 2.2～2.8 eV[23]，对于析氢有良好的光催化活性。综上所述钒氧化物在光催化产氢方面表现出优异的性能，钒氧化物光催化剂通过调节形貌、尺寸、粒径、pH 值等可有效增强其光响应能力，并显著提高光生电荷载流子的产生，从而增强其光催化产氢性能。另外，钒氧化物在常规制备过程中因缩聚反应的堆叠效应[24-25]，常导致比表面积小，通过对钒氧化物的形貌进行可控调节不仅可以有效增加比表面积及光催化活性位点，还可以显著提升光生载流子的迁移率，进而增强其光催化产氢性能。

3　钒氧化物产氢性能提升策略

钒氧化物在生产绿色能源方面具有高效的性能和非凡的性质，有成本低廉、带隙窄、环境友好、合成方法简单和结晶度高等优势，所以在光催化领域有非常广阔的应用前景。然而，钒氧化物存在可见辐射响应不足、光生载流子的复合率高以及活性位点少等缺陷[26]，是其光催化效率的阻碍。所以研究者探索和设计了各种优化策略提升其光催化性能，主要从提高光子吸收、载流子分离效率和增加表面反应活性位点等方面进行优化。本文叙述了以下几种增强钒氧化物光催化制氢的优化策略：(a)通过光催化剂表面改性[27]，以降低光反应的活化能，促进光诱导载流子电荷的分离；(b)通过掺杂改变/调整能带结构/能量，增强光子的捕捉和吸收能力；(c)构建异质结，形成内建电场和优秀的电荷转移机制，增加比表面积和光学吸收以提高光催化性能。

3.1　表面改性

表面改性被认为是提高光催化活性的有效优化策略，从钒氧化物光催化产氢的机理中可知：光催化反应发生在催化剂的表面，其性能很大程度上取决于催化剂的表面状态。表面改性包括表面极化、增加表面积以及表面修饰等[28-29]，这些策略都能有效改善电荷载流子特性。表面改性是一种在不影响晶体结构的情况下改变表面性质的简单方法[30]。能够增加催化剂的表面积以及反应活性位点，增强表面电子传输能力，增加光催化产氢效率。

Yue 等[31]通过用无机酸修饰表面来增强 $InVO_4$ 光催化分解水制氢的活性。研究者使用磷酸和硼酸共改性，修饰后的带有羟基的酸分子会发生电离，使 $InVO_4$ 表面携带更多的负电荷。如图 3(a)所示，这种表面极化产生了负电场，并诱导光生电子和界面附近空穴向相反方向传输，大量的电子到达表面促进了析氢反应。因此，电子空穴的重组被抑制，寿命延长，扩散长度延长，在很大程度上克服了 $InVO_4$ 的缺点。BP-IVO(H_3BO_3/H_3PO_4-$InVO_4$)在光催化水分解中表现出了较强的活性，3 h 内氢和氧的生成量分别达到 65.22、39.54 $\mu mol\cdot g^{-1}$，在连续 5 个周期中，其活性都较稳定。结果表明，酸改性在很大程度上促进了 $InVO_4$ 光生电荷的分离，从而增强了水分解活性。Wang 等[32]利用硼酸盐改性 $BiVO_4$，外加 CoPi 助催化剂，通过浸泡和电沉积工艺制备了复合光催化剂(B-BVO/CoPi)，其产氢活性达到 2.67 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$。如图 3(b)所示，当 $[B(OH)_4]^-$ 与 $BiVO_4$ 表面的悬浮键结合，消除电子俘获效应，促进电荷载流子的转移，吸收在表面的 $[B(OH)_4]^-$ 可以提供更多的活性位点。此外，沉积的 CoPi 用作钝化层，以防止电荷复合，从而显著降低表面势垒。Liu 等[33]也用磷酸盐改性 Mo 掺杂的 $BiVO_4$，制备了 CoPi-Mo:$BiVO_4$ 复合物，Mo 掺杂和磷酸盐改性提高了电子传输和加速载流子分离。由 Mo 掺杂和磷酸盐改性构建的 n-n 异质结可以进一步提高电荷分离和转移效率，增加其析氢活性。通过改性后的复合光催化剂能够改善电荷转移行为，减少光生载流子的复合，从而提高光催化产氢活性。Meng 等[34]通过用硼酸盐修饰 $BiVO_4$ 表面，增加表面的反应活性位点。Murugan 等[35]也通过用磷酸盐修饰 $BiVO_4$ 表面以促进光生载流子的传输，提高光催化产氢效率。

综上所述，磷酸和硼酸改性 $InVO_4$，修饰后的带有羟基的酸分子发生电离，改变表面酸度和基质的吸附

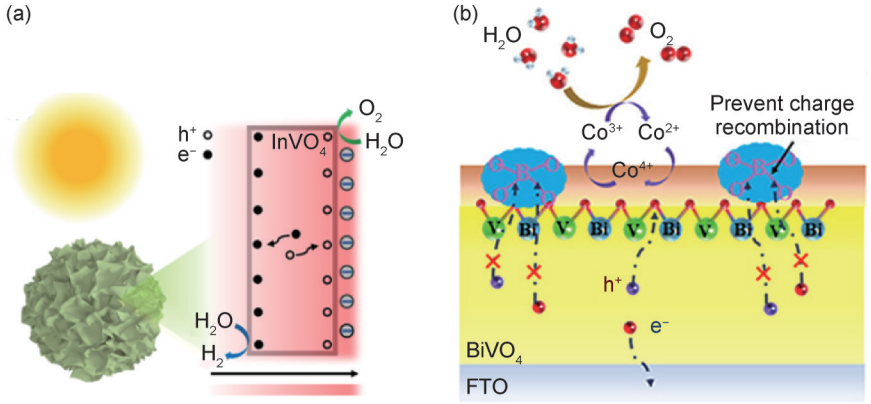


图3 钒氧化物表面改性光催化产氢机理[31-32] (a)$InVO_4$;(b)$BiVO_4$

Fig.3 Mechanism of photocatalytic hydrogen production of vanadium oxidation surface modification[31-32] (a)$InVO_4$;(b)$BiVO_4$

来改变反应机理和光催化活性,继而改变钒氧化物的亲水-疏水性质,提高催化剂的光催化氧化速率。磷酸盐/硼酸盐改性$BiVO_4$,是利用钒基纳米粒子的表面基团与改性剂进行化学反应,使钒氧化物表面携带更多的负电荷,从而促进空穴向表面的传输,加速了载流子的分离,降低了钒氧化物光催化剂的等电点[36]。极性组分在光催化剂表面形成局部极化区域,可以建立极化场,这有助于电子和空穴沿着不同方向迁移到反应位点,参与氧化还原反应。因此,表面改性策略对于光催化产氢起着重要作用。

3.2 掺杂

掺杂可有效调节钒氧化物的能带和电子结构,从而扩大光吸收范围,产生具有高还原性的光生电子,提高光生载流子的利用率。通过精确调整掺杂位点和掺杂量,光催化剂的电子结构可以重新分布,形成局部内建电场,构建新的电子迁移路径,为电荷分离和迁移提供驱动力[37]。

3.2.1 元素掺杂

元素掺杂包括金属元素掺杂和非金属元素掺杂,二者都可以增加电子的俘获并抑制电荷复合,从而增强光催化活性图4[37-38,40]。通过掺杂能够有效调节半导体光催化材料能带结构,还可显著改善其光吸收范围,从而增强其带隙的光吸收效率,提升光催化产氢性能。

Iqbal 等[37]报道了铬掺杂钒酸铜用于光催化水分解析氢。研究了不同铬掺杂量对钒酸铜光催化性能的影响,如图4(a)所示,铬掺杂钒酸铜溶液质量分数为2.0%时具有较高的光催化活性,光催化析氢的量子产率达288 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$。而纯钒酸铜析氢的量子产率低于80 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$。这是由于纯钒酸铜内部电子空穴对的重组速率较高,导致析氢分子数量减少,而铬掺杂增加了钒酸铜比表面积从而产生大量产氢活性位点。Alharthi 等[38]采用沉淀法制备了$BiVO_4$光催化剂和Pt-$BiVO_4$光催化剂,Pt-$BiVO_4$光催化剂较$BiVO_4$光催化剂产氢活性高。如图4(b)所示,Pt掺杂量为55 mg时的Pt-$BiVO_4$光催化剂有更显著的光催化活性,氢气的产量达到115.7 $\mu mol\cdot g^{-1}$。Tayebi 等[39]将不同浓度的Ag掺杂$BiVO_4$,Ag浓度为2%时,光照2 h后氢气生成量为5.2 $\mu mol\cdot cm^{-2}$。在钒氧化物表面沉积金属离子可以促进太阳光可见光范围内的光催化活性,并增强光吸收。然而金属掺杂的光催化

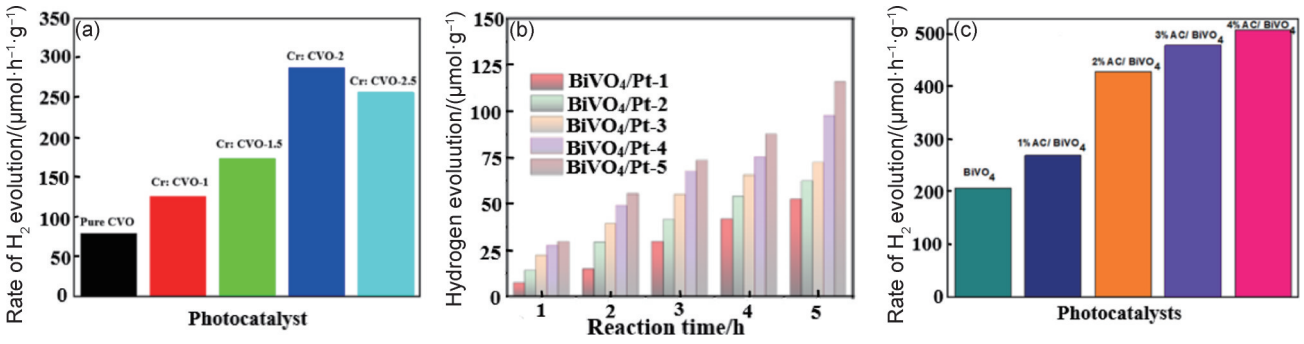


图4 不同助催化剂掺杂钒氧化物的光催化活性[37-38,40]

(a)Cr-$Cu_3V_2O_8$;(b)Pt-$BiVO_4$;(c)AC/$BiVO_4$

Fig.4 Photocatalytic activity of different co-doped vanadium oxides[37-38,40]

(a)Cr-$Cu_3V_2O_8$;(b)Pt-$BiVO_4$;(c)AC/$BiVO_4$

剂存在一定缺点：在光催化过程中，它们会发生光腐蚀，且部分金属由于毒性而引起环境问题，所以，在许多情况下，优先选择使用碳等非金属进行掺杂。非金属具有稳定性好、电离能大等优势。Tahir 等[40]通过水热法制备了不同浓度活性炭（AC）掺杂的 $BiVO_4$ 光催化剂，如图 4(c)所示，研究表明：浓度为 4% 的 AC/$BiVO_4$ 在 60 min 内表现出最高的分解效率，氢能的产生速率约 510.31 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$，与纯 $BiVO_4$（208.83 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$）相比高得多。AC/$BiVO_4$ 复合材料经 6 次循环实验都有较高的稳定性。活性炭掺杂 $BiVO_4$ 提高了光催化效率主要是由于减少了电荷的重组以及增加了材料的孔隙率，增加了光吸收区域和表面积。

综上所述，由于掺杂金属元素的存在使电子从钒氧化物基底材料中转移到金属元素进行光催化反应，增加了载流子分离，且金属元素掺杂可以引起适当的带隙偏移，从而增强了光催化产氢效率，所以掺杂后的钒氧化物比纯钒氧化物产氢活性更强。非金属元素电负性和电离能通常较大，因此掺杂非金属元素可使钒氧化物较易于其他材料形成共价键，降低了光生电荷载流子的复合率，从而显著改善光催化产氢性能。且通过精确控制金属与非金属的掺杂量能为钒氧化物光催化剂提供大量的活性位点，提高光催化效率。

3.2.2　共掺杂

在已报道的文献中，共掺杂策略多用于 $BiVO_4$ 的改性，这是因为在 $BiVO_4$ 晶格中具有断开的 VO_4 四面体单元，钒 3d 态导带中的光生电子在 VO_4 八面体内跳跃，而不是通过晶格扩散，导致较差的电子传输特性[41]。因此，单独的钒酸铋光催化剂电荷分离和传输缓慢，光生电子和空穴对复合率高[42]，水氧化能力和稳定性较差，水分解效率低。

Tayebi 等[43]用浸涂法制备了 W/Mo 共掺杂的 $BiVO_4$，探索了 Mo 和 W 的掺杂量的比率对光催化性能的影响。研究结果表明：W 和 Mo 掺杂浓度分别为 0.5% 和 2% 时，$BiVO_4$ 光催化剂析氢活性最高，生成 H_2 气体总量为 19.5 $\mu mol\cdot g^{-1}$。Milbrat 等[44]研究了 Mo 和 H_2 掺杂的 $BiVO_4$ 的光催化性能，Mo 掺杂 $BiVO_4$ 后将其在 H_2 中进行还原，在光照射下析出氢气的速率为 50 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$。Divya 等[45]也报道了在 $BiVO_4$ 晶格中掺杂 Yb 与 Mo 可以增强 $BiVO_4$ 的光催化活性。测试结果表明：Mo 在 $BiVO_4$ 晶体中的插入取代了 V、Yb 占据 Bi^{3+} 的晶格位置，共掺杂提高了电荷分离效率和减小了光吸收的带隙，$BiVO_4$ 的带隙从 2.38 eV 减小到 2.28 eV。

单元素掺杂虽然在电子空穴的快速复合和光吸收范围方面有很大改善，但光催化剂稳定性却没有得到提升。W 和 Mo 共掺杂 $BiVO_4$ 可以增加载流子密度、延长光吸收，Mo 和 H_2 共掺杂 $BiVO_4$ 能改善电荷的分离和传输、抑制电荷复合，Yb 与 Mo 共掺杂 $BiVO_4$ 能改变 $BiVO_4$ 晶格缺陷，而且精确比例的多重离子掺杂降低了电荷转移电阻，光催化剂稳定性都得到了大大提升。所以共掺杂改性策略是提高光催化析氢未来研究的重点。

3.3　异质结构建

为了提高光吸收能力，通常所制备的光催化剂带隙都较小，然而，光催化产氢需要较强的氧化还原能力，光催化剂必须具有高的 CB 水平和低的 VB 水平，这意味着需要大的带隙，所以两者相互冲突，需要通过构建异质结协调作用。最常见的半导体异质结有 4 种类型，即传统异质结[46]、p-n 异质结、Z 型异质结、S 型异质结。传统异质结光催化剂有 3 种类型，即：跨接间隙结构（Ⅰ型）、交错间隙结构（Ⅱ型）和断隙结构（Ⅲ型），其中Ⅱ型异质结光催化剂表现出良好的电子-空穴分离效率、宽的光吸收范围和快速的传质[47]。异质结的构建形成了优秀的电荷转移机制，光生电子从具有较高导带的半导体转移到具有较低导带的半导体，有效促进了载流子的分离，且具有低导带电势的半导体中的一些光生电子可以与另一半导体价带中的空穴结合，从而加速电荷分离。建立良好的电荷分离和转移通道是提高光催化活性的关键。

Alkorbi 等[48]通过热缩聚法制备了钒酸钐（$SmVO_4$）和石墨氮化碳（SCN）组成的复合光催化剂（SmV/SCN）。SmV/SCN 光催化剂对析氢表现出强的活性，在 4 h 内成功释放出 22618 $\mu mol\cdot g^{-1}$ 的 H_2。如图 5[48-51]所示，复合光催化剂的产氢活性分别是 SCN 和 SmV 的 2.3 倍和 1.2 倍。经过 5 次的循环实验复合光催化剂仍然具有良好的稳定性。表征结果表明：$SmVO_4$ 和 SCN 之间形成了Ⅱ型异质结，异质结的形成有助于电子的快速迁移，增加电荷的分离。但由于Ⅱ型异质结电荷转移路线存在争议且电荷易复合，研究者对 p-n 异质结进行了探索。Shafiq 等[49]采用水热法制备了一种新型 p-n 异质结 $Bi_2O_3/BiVO_4$，对光催化水分解表现出优异的活性，当 Bi_2O_3 质量分数为 3% 时，氢气生成量最大，其产氢速率为 171.13 $\mu mol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$。Wang 等[52]也合成了 p-n 异质结光催化剂 β-$AgVO_3$/CdS，该复合催化剂在 5 h 内产氢量达到 581.5 μmol。由于 p-n 异质结提供了额外的电场，所以加速了电荷的快速分离和迁移，相较于Ⅱ型异质结得到了很好的改善，但由于增加外电场使操作变得复杂，继而探索了 Z 型异质结光催化剂。Zhao 等[50]使用

水热-煅烧法制备了V_2O_5-Bi_2S_3复合光催化剂(VeBi)，当Bi_2S_3负载质量分数为6%，水热时间10 h时，纯V_2O_5、VeBi复合催化剂产氢量分别为2.547、5.784 mL，产氢率分别为259.898、590.151 μmol·g^{-1}·h^{-1}。Bi_2S_3和V_2O_5所形成的Z型异质结可以有效地分离光生电子和光生空穴，使更多的光生电子参与反应，从而提高复合材料光催化活性。循环稳定性实验结果表明，Bi_2S_3的加入不仅提高了V_2O_5在水分解中的光催化活性，而且提高了V_2O_5在光催化反应中的稳定性。Thenmozhi等[53]采用水热法制备了Z型介孔$BiVO_4$/g-C_3N_4纳米复合异质结光催化剂，其析氢效率达3761 μmol·g^{-1}·h^{-1}。Abd-Rabboh等[54]合成了Z型光催化剂$BiVO_4$/TiO_2，其产氢速率达14300 μmol·g^{-1}·h^{-1}。Wang等[55]合成了Z型异质结Fe_3N/$BiVO_4$纳米复合材料，其产氢效率达到1420.7 μmol·g^{-1}·h^{-1}，约为纯$BiVO_4$的4倍。Z型异质结虽然能够同时促进载流子分离和氧化还原，但也存在不足，只有在溶液中这些离子才能达到足够的迁移速率，适用范围较窄。继而研究者探索了S型异质结，S型异质结由还原光催化剂(RP)和氧化光催化剂(OP)交错带结构组成，与Ⅱ型异质结相似，但电荷转移路径完全不同。在典型的Ⅱ型异质结中，光电子和空穴分别积聚在OP的CB和RP的VB上，导致氧化还原能力较弱。在S型异质结中，RP的CB和OP的VB分别保留了强大的光生电子和空穴，而无意义的光生载流子被重组，进一步提高了光催化产氢效率。Zhang等[51]将CdS材料引入$FeVO_4$催化剂中，采用溶剂热法制备了CdS-$FeVO_4$催化剂，当$FeVO_4$在催化剂中的质量分数分别为40%(SFV4)时，在可见光照射下5 h后，产氢量最大可达390 μmol左右。CdS-$FeVO_4$复合材料在可见光下表现出良好的光催化析氢性能，这是由于CdS和$FeVO_4$两半导体形成的S型异质结界面有利于光致电子向导带转移，且$FeVO_4$的光催化活性和稳定性都得到了极大的提高，增强了光生电子和空穴的分离效率。CdS-$FeVO_4$复合材料不仅具有较高的光电化学性能和较强的制氢活性，而且可以有效避免CdS的光腐蚀。Li等[56]采用高温煅烧法制备了S型复合光催化剂Ni-MOF-74/$BiVO_4$/P。产氢量在5 h内达到245.4 μmol。表1[48-66]列出了近几年钒氧化物异质结光催化剂产氢的研究工作。

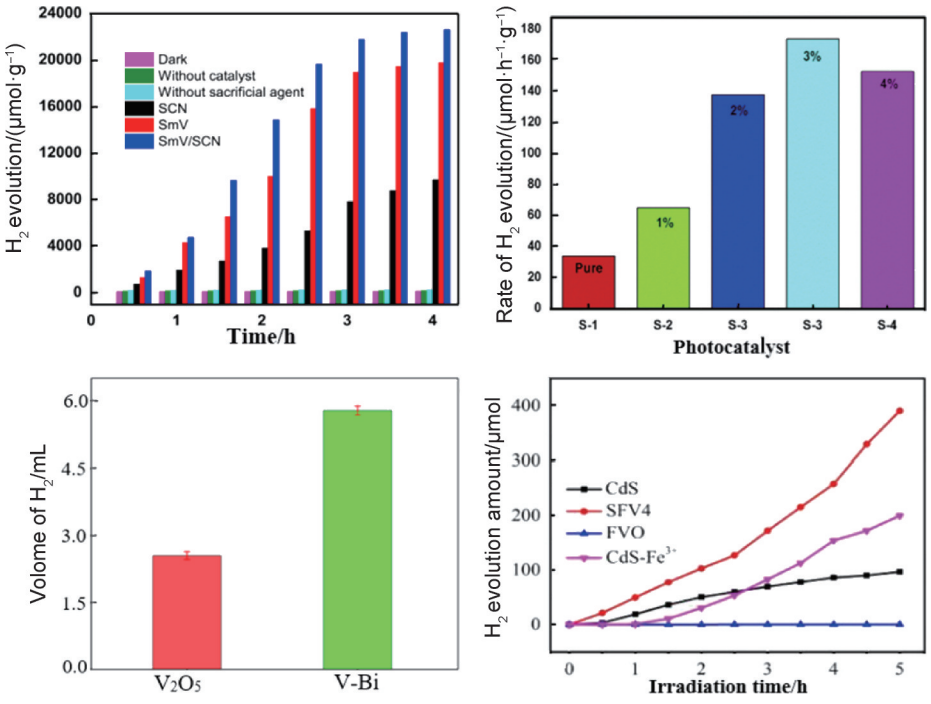


图5 钒氧化物异质结复合光催化剂产氢性能图[48-51]

Fig.5 Hydrogen production performance diagram of vanadium oxide heterojunction composite photocatalyst[48-51]

综上所述，其中Ⅱ型异质结不足以克服电荷载流子的高复合率。而p-n异质结光催化剂提供额外电场加速了电荷在异质结上的迁移，增强了光催化产氢性能。由于能带排列和内部电场之间的协同作用，p-n结中的电荷分离比Ⅱ型异质结光催化剂更快[67]。Z型异质结中，由于组分之间的直接接触，省略了通过电子介质的电荷转移过程。导致电荷载流子的复合率降低[68]。S型异质结由于独特的电荷载流子转移途径，光催化剂具有很强的还原和氧化能力。异质结的形成会促使助催化剂价带与导带的电子都容易迁移

表 1　钒氧化物异质结光催化剂产氢的研究

Table 1　Study on hydrogen production from vanadium oxide heterojunction photocatalysts

Photocatalysts	Synthesis method	Heterojunction type	Hydrogen production activity	Ref.
SmV/SCN	Sol-gel surfactant-assisted	Type Ⅱ heterojunction	22618 $\mu mol \cdot g^{-1}$	[48]
$Bi_2O_3/BiVO_4$	Hydrothermal	p-n heterojunction	171.13 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	[49]
V_2O_5-Bi_2S_3	Hydrothermal-calcination	Z-scheme heterojunction	590.151 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	[50]
CdS-$FeVO_4$	Solvothermal	S-scheme heterojunction	390 $\mu mol \cdot g^{-1}$	[51]
β-$AgVO_3$/CdS	Hydrothermal	p-n heterojunction	581.5 $\mu mol \cdot g^{-1}$	[52]
$BiVO_4$/g-C_3N_4	Hydrothermal	Z-scheme heterojunction	3761 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	[53]
$BiVO_4/TiO_2$	Sonic chemistry	Z-scheme heterojunction	14.3 $mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	[54]
$Fe_3N/BiVO_4$	Electrostatic self-assembly	Z-scheme heterojunction	1420.7 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	[55]
Ni-MOF-74/$BiVO_4$/P	High-temperature calcination	S-scheme heterojunction	245.4 $\mu mol \cdot g^{-1}$	[56]
$Ta_2O_5/BiVO_4$	Hydrothermal	n-n heterojunction	10.2 $\mu mol \cdot g^{-1}$	[57]
$BiVO_4$-CdS	chemical deposition	Z-scheme heterojunction	61.2 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	[58]
V_2O_5/C_3N_5	Calcination	Z-scheme heterojunction	329.9 $\mu mol \cdot h^{-1}$	[59]
g-$C_3N_4/BiVO_4$	Hydrothermal	Z-scheme heterojunction	80.7 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	[60]
g-C_3N_4/Au/$BiVO_4$	Calcination	Z-scheme heterojunction	410.0 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	[61]
$ZnIn_2S_4$/RGO/$BiVO_4$	Hydrothermal	Z-scheme heterojunction	563.3 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	[62]
$BiVO_4$@Fe_2O_3	Solution combustion and *in-situ* precipitation	Z-scheme heterojunction	139.0 $\mu mol \cdot g^{-1}$	[63]
V_2O_5/CdS/CuS	Hydrothermal	S-scheme heterojunction	1475 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	[64]
$Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/BiVO_4$	Hydrothermal	S-scheme heterojunction	8969.58 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	[65]
$BiVO_3$/g-C_3N_4	Sedimentation	S-scheme heterojunction	6880 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	[66]

至钒基光催化剂的价带与导带上，在助催化剂上留下空穴，所以发生电子空穴的空间分离，有效抑制了电荷载流子的复合并增加载流子寿命。助催剂通过捕获半导体在光照下激发的光生载流子，将其转移至表面发生氧化还原反应，进而提高光生载流子的利用率。异质结的形成也增加了催化剂的比表面积，形成更多的产氢活性位点。

4　总结与展望

光催化产氢技术是未来解决能源危机的有效方法，其关键是设计和研发出高效率光催化剂。钒氧化物由于其良好的光学性质、优异的电子特性及化学稳定性，在光催化制氢领域受到研究者们的关注。然而，钒氧化物较低的光响应能力和较快的光生电荷重组速率限制了它的实际应用。因此，本文从以下3个方面系统综述了近年来有关增强钒氧化物光催化剂产氢性能的优化策略。

(1)表面改性：钒氧化物在制备过程中常常出现分散性较差，导致比表面积过低等问题，表面改性可以调控钒氧化物表面性质，有效增加比表面积及光催化活性位点。表面改性优化策略主要是探索不同类型的无机酸或无机盐来修饰钒氧化物表面，增加比表面积和活性位点，抑制电荷的复合，提高光催化产氢性能。表面改性具有高度的可行性和有效性，可将更多种类的高光活性材料引入参与钒氧化物的表面改性，是未来钒基光催化剂优化策略中的重要研究方向。

(2)掺杂：不同元素的掺杂能够有效调节半导体光催化材料能带结构，促进电子空穴对的分离；同时可以通过精确控制元素的掺杂量，为钒氧化物光催化剂提供大量的活性位点，提升光催化产氢性能，共掺杂有助于提高光催化剂稳定性，是一种非常有效的优化策略。

(3)异质结构建：钒氧化物与其他材料异质结的构建，可以形成新的电荷转移途径以增强钒基材料在光催化产氢过程中的电荷转移和分离效率，进而使电荷和空穴得到更加高效的分离。同时可以使光诱导电子和空穴发生转变从而有效地抑制电荷载流子的复合并增加载流子寿命。在几种异质结中，S型异质结由于独特的电荷载流子转移途径，而受到广泛的关注。但S型异质结光催化剂也存在局限性，如：应用范围主要局限于粉末光催化剂，不适用于光电化学和外接电路的太阳能电池，所以还有待深入研究。异质结构建是钒氧化物光催化剂优化策略中重要的发展方向。

钒基光催化剂的优化策略使得从单一钒氧化物到一系列改性的钒氧化物光催化复合材料，其结构变

得越来越复杂,所涉及的光催化过程中电荷转移机理也变得复杂,因此,研究者需对催化机理进一步深入的探索。钒氧化物光催化制氢的研究仍处于初级阶段,但所获得的结果已经证明,它们可以成为促进光催化产氢的有效光催化剂。把氧化钒催化剂应用到实际生产中,才能真正体现出钒基光催化剂的价值,才能真正对社会做出贡献。在可预见的未来,钒氧化物光催化材料在实际生产中可以有效地将太阳能转化为氢能,并实现实际应用。

参考文献

[1] GÓMEZ-NAVARRO T, RIBÓ -PÉREZ D. Assessing the obstacles to the participation of renewable energy sources in the electricity market of Colombia[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 90: 131-141.

[2] 李洋洋,王岩,许静蕾,等.二氧化钛光催化剂光催化有机污染物研究进展[J].物理化学进展,2022,11(3):79-87.
LI Y Y, WANG Y, XU J L, et al. Research progress of organic titanium dioxide photocatalyst[J]. Journal of Advances in Physical Chemistry, 2022, 11(3): 79-87.

[3] 陈慧,刘雪华,林燕,等.界面电荷传递产生双活性位点的RuO_2-NiO/NF高效电催化析氢电极[J].材料工程,2025,53(4):203-212.
CHEN H, LIU X H, LIN Y, et al. Interfacial charge transfer induced dual- active-sites of RuO_2-NiO/NF electrode for high efficiency electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(4): 203-212.

[4] 庞柳青,田兴宇,刘雪龙,等.铂修饰金纳米孔的电催化析氢性能及机理[J].材料工程,2024,52(10):153-159.
PANG L Q, TIAN X Y, LIU X L, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution performance and mechanism of platinum modified gold nanoholes[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(10): 153-159.

[5] LE P A, TRUNG V D, NGUYEN P L, et al. The current status of hydrogen energy: an overview[J]. RSC Advances, 2023, 13(40): 28262-28287.

[6] 张永辉,陈雪冰,张静.可见光催化剂氧化铋的改性研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2021,41(6):1-8.
ZHANG Y H, CHEN X B, ZHANG J. Research progress on modification of bismuth oxide as visible light photocatalyst[J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2021, 41(6): 1-8.

[7] OSHIRO K, FUJIMORI S. Role of hydrogen-based energy carriers as an alternative option to reduce residual emissions associated with mid-century decarbonization goals[J]. Applied Energy, 2022, 313: 118803.

[8] BASHIRI R, MOHAMED N M, SUFIAN S, et al. Improved photoelectrochemical hydrogen production over decorated titania with copper and nickel oxides by optimizing the photoanode and reaction characteristics[J]. Materials Today Chemistry, 2020, 16: 100241.

[9] LI Y L, CHEN S H, DUAN W Y, et al. Research progress of vanadium pentoxide photocatalytic materials[J]. RSC Advances, 2023, 13(33): 22945-22957.

[10] TRAN-PHU T, FUSCO Z, DI BERNARDO I, et al. Understanding the role of vanadium vacancies in $BiVO_4$ for efficient photoelectrochemical water oxidation [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(10): 3553-3565.

[11] SAJID M M, AMIN N, SHAD N A, et al. Hydrothermal fabrication of monoclinic bismuth vanadate (m-$BiVO_4$) nanoparticles for photocatalytic degradation of toxic organic dyes[J]. Materials Science and Engineering: B, 2019, 242: 83-89.

[12] WU C, DAI J N, MA J, et al. Mechanistic study of B-TiO_2/$BiVO_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst for tetracycline hydrochloride removal and H_2 production[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 312: 123398.

[13] ZHAO W, CHEN Z, YANG X R, et al. Recent advances in photocatalytic hydrogen evolution with high-performance catalysts without precious metals[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 132: 110040.

[14] LI W J, KONG D F, YAN T J, et al. Alkali-treatment synthesis of bismuth vanadium oxide photocatalysts with different morphologies[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 286: 121296.

[15] YU Y, LIU R, SUN Y, et al. Sub-nanometric materials for hydrogen evolution reaction[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 8(1): 159-178.

[16] KONG D, ZHENG Y, KOBIELUSZ M, et al. Recent advances in visible light-driven water oxidation and reduction in suspension systems[J]. Materials Today, 2018, 21(8): 897-924.

[17] YANG G, SHI J, SUN H, et al. The product-controllable aerobic oxidative cleavage of vicinal diols using vanadium-based photocatalysts [J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2022, 7(5): 1150-1155.

[18] MAZIERSKI P, SOWIK J, MIODYŃSKA M, et al. Shape-controllable synthesis of $GdVO_4$ photocatalysts and their tunable properties in photocatalytic hydrogen generation[J]. Dalton Transactions, 2019, 48(5): 1662-1671.

[19] LAI Y S, YANG C H, JEHNG J M. The formation of $(NH4)_2V_6O_{16}$ phase in the synthesized $InVO_4$ for the hydrogen evolving applications[J]. Catalysis Communications, 2018, 103: 19-23.

[20] SUN M, ZHANG Z, SHI Q, et al. Toward photocatalytic hydrogen generation over $BiVO_4$ by controlling particle size[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(8): 2419-2422.

[21] KAJITA S, YOSHIDA T, OHNO N, et al. Fabrication of photocatalytically active vanadium oxide nanostructures *via* plasma route[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(21): 215201.

[22] CHEN S H, JIANG Y S, LIN H Y. Easy synthesis of $BiVO_4$ for photocatalytic overall water splitting [J]. ACS Omega, 2020, 5(15): 8927-8933.

[23] ARUNADEVI R, KAVITHA B, RAJARAJAN M, et al. Synthesis of Ce/Mo-V_4O_9 nanoparticles with superior visible light photocatalytic activity for Rhodamine-B degradation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 3349-3357.

[24] JIANG L, WANG K, WU X, et al. Amorphous bimetallic cobalt

nickel sulfide cocatalysts for significantly boosting photocatalytic hydrogen evolution performance of graphitic carbon nitride: efficient interfacial charge transfer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(30): 26898-26908.

[25] YIN L, WANG S, YANG C, et al. Modulation of polymeric carbon nitrides through supramolecular preorganization for efficient photocatalytic hydrogen generation[J]. ChemSusChem, 2019, 12(14): 3320-3325.

[26] 申文杰. 缺陷态钒酸铋超薄结构实现高效稳定的光还原二氧化碳性能[J]. 物理化学学报, 2017, 33(3): 455-456.
SHEN W J. Freestanding defective single-unit-cell bismuth vanadate layers enable high efficiency and exceptional durability in CO_2 photoreduction[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(3): 455-456.

[27] XIONG Q, ZHANG X, WANG H, et al. One-step synthesis of cobalt-doped MoS_2 nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting under both acidic and alkaline conditions[J]. Chemical Communications, 2018, 54(31): 3859-3862.

[28] ZHANG M, LI H, CHEN J, et al. Nitrogen-doped graphite encapsulating RuCo nanoparticles toward high-activity catalysis of water oxidation and reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130077.

[29] LV X, XIAO Z, WANG H, et al. *In situ* construction of Co/N/C-based heterojunction on biomass-derived hierarchical porous carbon with stable active sites using a Co-N protective strategy for high-efficiency ORR, OER and HER trifunctional electrocatalysts[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 54: 626-638.

[30] KIM J M, ZHANG X, ZHANG J G, et al. A review on the stability and surface modification of layered transition-metal oxide cathodes[J]. Materials Today, 2021, 46: 155-182.

[31] YUE S, HU W, WANG J, et al. Dramatically promoted photocatalytic water splitting over $InVO_4$ *via* extending hole diffusion length by surface polarization[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 135005.

[32] WANG X, ZHANG Y, DENG S, et al. Coupling surface modification with cocatalyst deposition on $BiVO_4$ photoanode to enhance charge transfer for efficient solar-driven water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(63): 24320-24327.

[33] LIU C, LUO H, XU Y, et al. Cobalt-phosphate-modified Mo: $BiVO_4$ mesoporous photoelectrodes for enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(15): 10670-10683.

[34] MENG Q, ZHANG B, FAN L, et al. Efficient $BiVO_4$ photoanodes by postsynthetic treatment: remarkable improvements in photoelectrochemical performance from facile borate modification[J]. Angewandte Chemie, 2019, 131(52): 19203-19209.

[35] MURUGAN C, PANDIKUMAR A. Reinforcement of visible-light harvesting and charge-transfer dynamics of $BiVO_4$ photoanode *via* formation of p-n heterojunction with CuO for efficient photoelectrocatalytic water splitting[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(6): 6618-6632.

[36] CHEN L, YUE S, WANG J, et al. Overall water splitting on surface-polarized Sn_3O_4 through weakening the trap of Sn(Ⅱ) to holes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 299: 120689.

[37] IQBAL T, HASSAN A, IJAZ M, et al. Chromium incorporated copper vanadate nano-materials for hydrogen evolution by water splitting[J]. Applied Nanoscience, 2021, 11(5): 1661-1671.

[38] ALHARTHI F A, EL MARGHANY A, ABDUH N A Y, et al. Synthesis of platinum decorated bismuth vanadate (Pt-$BiVO_4$) nanocomposite for photocatalytic hydrogen production[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2024, 137(1): 423-432.

[39] TAYEBI M, TAYYEBI A, LEE B K, et al. The effect of silver doping on photoelectrochemical (PEC) properties of bismuth vanadate for hydrogen production[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 200: 109943.

[40] TAHIR M B, NAWAZ T, SAGIR M, et al. Functionalized role of highly porous activated carbon in bismuth vanadate nanomaterials for boosted photocatalytic hydrogen evolution and synchronous activity in water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(80): 39778-39785.

[41] TAN H L, AMAL R, NG Y H. Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven $BiVO_4$: a review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(32): 16498-16521.

[42] ARUNACHALAM M, SEO Y J, JEON S, et al. Colloidal metal Ag nanowire as an efficient co-catalyst for enhancing the solar water oxidation of fluorinated $BiVO_4$ photoelectrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 125016.

[43] TAYEBI M, LEE B K. The effects of W/Mo-co-doped $BiVO_4$ photoanodes for improving photoelectrochemical water splitting performance[J]. Catalysis Today, 2021, 361: 183-190.

[44] MILBRAT A, VIJSELAAR W, GUO Y, et al. Integration of molybdenum-doped, hydrogen-annealed $BiVO_4$ with silicon microwires for photoelectrochemical applications[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(5): 5034-5044.

[45] DIVYA, KAUR G, ASHA K, et al. Photoelectrochemical performance of Yb co-doped $BiV_{0.98}Mo_{0.02}O_4$ thin films for photoelectrochemical water splitting[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 49: 738-743.

[46] NG B J, PUTRI L K, KONG X Y, et al. Z-scheme photocatalytic systems for solar water splitting[J]. Advanced Science, 2020, 7(7): 1903171.

[47] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. Chem, 2020, 6(7): 1543-1559.

[48] ALKORBI A S, KUMAR K Y, PRASHANTH M K, et al. Samarium vanadate affixed sulfur self doped g-C_3N_4 heterojunction; photocatalytic, photoelectrocatalytic hydrogen evolution and dye degradation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(26): 12988-13003.

[49] SHAFIQ F, TAHIR M B, HUSSAIN A, et al. The construction of a highly efficient p-n heterojunction Bi_2O_3/$BiVO_4$ for hydrogen evolution through solar water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(7): 4594-4600.

[50] ZHAO X, ZHANG Y, ZHAO H, et al. Principal component analysis and response surface methodology: optimization for H_2 evolu-

tion from water catalyzed adopting V-Bi under visible light[J]. Materials Today Chemistry,2022,25: 100920.

[51] ZHANG L, JIN Z, MA X, et al. Properties of iron vanadate over CdS nanorods for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. New Journal of Chemistry,2019,43(8): 3609-3618.

[52] WANG X P, JIN Z L, LI X. Monoclinic β-$AgVO_3$ coupled with CdS formed a 1D/1D p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Rare Metals, 2023, 42(5): 1494-1507.

[53] THENMOZHI P, SATHYA P, MEYVEL S. Construction of $BiVO_4$/g-C_3N_4 nanoheterostructures with enhanced hydrogen production performance under visible-light irradiation[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology,2025,115(1):281-291.

[54] ABD-RABBOH H S M, BENAISSA M, HAMDY M S, et al. Synthesis of an efficient, and recyclable mesoporous $BiVO_4$/TiO_2 direct Z-scheme heterojunction by sonochemical route for photocatalytic hydrogen production and photodegradation of rhodamine B dye in the visible region[J]. Optical Materials, 2021, 114: 110761.

[55] WANG Q, LI J, XIAO L, et al. Constructing Z-scheme Fe_3N/$BiVO_4$ heterojunction *via* electrostatic self-assembly toward high visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Alloys and Compounds,2023,935: 168062.

[56] LI H, GONG H, JIN Z. Phosphorus modified Ni-MOF-74/$BiVO_4$ S-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy,2022,307: 121166.

[57] GONÇALVES H, FREITAS D, SOUZA E, et al. Photocatalytic performance of Ta_2O_5/$BiVO_4$ heterojunction for hydrogen production and methylene blue photodegradation[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society,2022,33,(8): 894-905.

[58] XIA G, XIAO S, SU J, et al. A dual-functional catalyst: wood-templated $BiVO_4$-CdS for wood dye wastewater[J]. RSC Advances,2023,13(3): 1823-1833.

[59] LIU F, ZHANG Q, CHEN C, et al. Theoretical design and experimental study a novel direct Z-scheme V_2O_5/C_3N_5 heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2023,257: 112385.

[60] YU C, YANG H, ZHAO H, et al. Simultaneous hydrogen production from wastewater degradation by protonated porous g-C_3N_4/$BiVO_4$ Z-scheme composite photocatalyst[J]. Separation and Purification Technology,2024,335: 126201.

[61] SONG M, WU Y, ZHENG G, et al. Junction of porous g-C_3N_4 with $BiVO_4$ using Au as electron shuttle for cocatalyst-free robust photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2019,498: 143808.

[62] FAN Y, ZHONG J, YANG R, et al. The effect of the morphology of $BiVO_4$ on Z-scheme photocatalyst of $ZnIn_2S_4$/RGO/$BiVO_4$ for hydrogen generation under visible light[J]. Chemistry Select, 2019,139:22-27.

[63] LI Y L, LIU Y, HAO Y J, et al. Fabrication of core-shell $BiVO_4$@Fe_2O_3 heterojunctions for realizing photocatalytic hydrogen evolution *via* conduction band elevation[J]. Materials & Design,2020,187:108379.

[64] FAN H, SUN S, BA J, et al. Constructing V_2O_5/CdS/CuS multi-level heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(76): 29593-29603.

[65] WANG Y, XING Z, WU C, et al. Peanut-like $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$/$BiVO_4$ S-scheme heterojunction photocatalysts toward optimized visible light photocatalytic performance[J]. Solar RRL, 2023, 7(12): 2300188.

[66] BENAISSA M, ABBAS N, AL ARNI S, et al. $BiVO_3$/g-C_3N_4 S-scheme heterojunction nanocomposite photocatalyst for hydrogen production and amaranth dye removal[J]. Optical Materials, 2021, 118: 111237.

[67] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601694.

[68] HUANG D, CHEN S, ZENG G, et al. Artificial Z-scheme photocatalytic system: what have been done and where to go[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 385: 44-80.

基金项目:国家自然科学基金项目(21003069,21103078)

收稿日期:2024-04-25;**录用日期**:2024-06-29

通讯作者:高肖汉(1975—),男,教授,博士,主要从事纳米材料的合成、有机合成、催化化学、绿色化学方面研究,联系地址:辽宁省抚顺市望花区建设街道丹东路辽宁石油化工大学化工学院(113001),E-mail:gaoxhan@163.com

(本文责编:齐 新)