第 49 卷第 6 期
2021 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 6
June，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200657

$ZnIn_2S_4$/MIL-125 复合纳米材料的制备及光催化活性

黄 飞[1,2]，李 祺[2]，罗 森[2]，闫爱华[1]，徐怡丰[2]，熊 鑫[2]，胡 淼[2]

(1. 中国矿业大学低碳能源研究院，江苏 徐州 221008；2. 中国矿业大学材料与物理学院，江苏 徐州 221116)

摘 要：采用两步水热法合成 $ZnIn_2S_4$/MIL-125 复合纳米材料，评估 $ZnIn_2S_4$ 对 MIL-125 物相结构、形貌结构、化学态、光谱响应和光催化性能的影响。结果表明：添加少量 $ZnIn_2S_4$ 使 MIL-125 由盘状块体逐渐演变为薄饼状，比表面积逐渐减小；当 $ZnIn_2S_4$ 添加量(摩尔分数)为 0.8%时，$ZnIn_2S_4$/MIL-125 复合光催化材料在 50 min 内对罗丹明 B 的降解效率达到 97.7%，而纯相 MIL-125 的仅为 70.3%。引入少量 $ZnIn_2S_4$ 显著抑制了 MIL-125 电子/空穴对的复合速率，提高了载流子传输能力，最终导致光催化活性的显著提高，并据此提出了光催化机理。

关键词：硫铟化锌；复合材料；光催化；载流子复合；载流子传输
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1167–09
网络出版时间：2021–04–06

Preparation and Photocatalytic Activity of $ZnIn_2S_4$/MIL-125 Nanocomposites

HUANG Fei[1,2], *LI Qi*[2], *LUO Sen*[2], *YAN Ai hua*[1], *XU Yifeng*[2], *XIONG Xin*[2], *HU Miao*[2]

(1. Low Carbon Energy Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu, China;
2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Zinc indium sulfide ($ZnIn_2S_4$)/MIL-125 composites were synthesized by a two-step hydrothermal method. The effect of $ZnIn_2S_4$ on the phase, morphology, chemical state, spectral response and photocatalytic performance of the composite was evaluated in detail. The results show that a small amount of $ZnIn_2S_4$ results in the morphological evolution of MIL-125 from discoid block to pie shape, and a gradual decrease of the specific surface area. The photocatalytic degradation activity towards rhodamine B dye is greatly improved at the optimal ratio of 0.8% (in mole fraction). The degradation efficiency for the composite is 97.7% while the degradation efficiency for pure MIL-125 is only 70.3% within 50 min. It is indicated that a small amount of $ZnIn_2S_4$ suppresses the carrier recombination and improves the carrier transport, finally resulting in the enhancement of photocatalytic activity. In addition, the possible mechanism is also proposed.

Keywords: zinc indium sulfide; nanocomposites; photocatalysis; carrier recombination; carrier transport

光催化技术是解决环境污染的重要途径之一。开发光谱响应宽、光生载流子传输速率快和分离效率高的新型光催化材料是光催化技术实用化的关键[1]。金属有机框架(MOFs)因其孔隙率高、比表面积大、吸附性好以及形貌尺寸可调等优点，广泛应用于光催化降解、光催化还原 CO_2、光催化制氢等领域[2–3]。MIL-125 是一种典型的 Ti 基 MOFs 材料，具有良好的水/光稳定性，在光催化领域应用前景广阔[4–5]。然而，MIL-125 具有带隙宽、光谱吸收弱及载流子传输慢的特点，因此限制了其催化性能的进一步提升[6]。

硫化物具有良好的光吸收能力和合适的能带结构，是一种很好的助催化材料及电子穿梭材料，引入硫化物助催化剂是提高 MIL-125 光催化性能的有效手段[7]；且硫化物自身具有一定的光催化活性，与其他材料复合后，可充分发挥双催化效果[8]。二

收稿日期：2020–08–31。　修订日期：2020–09–22。
基金项目：中央高校基本科研业务费专项(2019XKQYMS04)；江苏省江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室开放基金(2019B006)。
第一作者：黄 飞(1978—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2020–08–31.　**Revised date:** 2020–09–22.
Correspondent author: HUANG Fei, male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: huangfei7804@163.com

维 $ZnIn_2S_4$ 稳定性好、可见光响应强，光催化活性高，近三年被广泛研究[9–10]。Gogoi 等[11]发现 $ZnIn_2S_4$ 与 VS_2 复合后，光电流密度是纯 $ZnIn_2S_4$ 纳米片的 18 倍，具有良好的光催化性能。

拟采用两步水热法制备 $ZnIn_2S_4$/ MIL-125 复合纳米材料，通过引入第二相 $ZnIn_2S_4$，以改善 MIL-125 载流子传输和光谱吸收，研究第二相 $ZnIn_2S_4$ 对 MIL-125 物相组成、形貌结构、光谱响应及光催化性能的影响规律，最终获得高光催化活性 $ZnIn_2S_4$/MIL-125 复合材料。

1 实验

1.1 原料

硫代乙酰胺、二水合柠檬酸三钠、氯化锌、甲醇和无水乙醇购于中国国药集团，硝酸铟、N-N 二甲基甲酰胺(DMF)、对苯二甲酸和钛酸四丁酯购于阿拉丁试剂有限公司。所有试剂均为分析纯，使用过程中不需要进一步提纯。实验用水为去离子水。

1.2 $ZnIn_2S_4$ 的制备

将氯化锌和硝酸铟加入 80 mL 去离子水中，在室温下搅拌 30 min，然后加入硫代乙酰胺和二水合柠檬酸三钠，充分溶解后，将溶液转移到 100 mL 特氟龙内衬反应釜中，150 ℃恒温 6 h，自然冷却至室温，将沉淀离心分离，并用去离子水多次清洗，在–75 ℃冷冻干燥 12 h，即得到 $ZnIn_2S_4$ (ZIS)纳米片[12]。

1.3 ZIS/MIL-125 复合纳米材料的制备

首先，将不同量的 ZIS 纳米片加入到 72 mL DMF 和 8 mL 甲醇的混合溶液中，超声剥离 2 h，形成均匀悬浮液。然后，加入 24 mmol 对苯二甲酸，搅拌 30 min 直至完全溶解后，缓慢加入 6 mmol 钛酸四丁脂，不断搅拌溶解。随后，将混合溶液转移到 100 mL 的特氟龙内衬反应釜中，150 ℃恒温 20 h。反应结束后，离心收集沉淀物，用 DMF 和甲醇分别清洗，60 ℃干燥。最后，将样品在 200 ℃煅烧 12 h，除去孔道中残留物，得到 ZIS/MIL-125 复合纳米材料。将 Zn/Ti 比值不同的 ZIS/MIL-125 复合材料命名为 ZIS/MIL-x (x = 0.2%, 0.4%, 0.8%, 1.0%, 2.0%，摩尔分数)。

1.4 材料表征

采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对产物的物相进行表征，扫描范围为 $2\theta = 5^o$～40^o，扫描速率为 5^o/min。采用捷克 Tescan 公司 MAIA3 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析产物的形貌结构；采用德国 Bruker 公司 Quantax 型 X 射线能谱仪(EDS)分析产物的元素比例和分布；采用美国 Thermo Fisher 公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定样品的元素组成和化学价态；采用美国麦克仪器公司 TriStar II 3020 型多通道全自动 N_2 吸附–脱附仪分析样品的比表面积及孔结构特性；采用日立公司的 F 7000 型荧光光谱仪(PL)分析最终样品的光生载流子复合；采用美国铂金埃尔默公司 Lambda 950 型紫外–可见–近红外分光光度计(UV-vis-NIR)分析样品的光谱吸收和能带结构；采用上海辰华公司 CHI-660D 电化学工作站分析样品的电化学阻抗谱信息。

1.5 光催化性能实验

光降解实验在中教金源公司 CEL-LB70 型光化学反应器中进行。首先，称取 10 mg 样品加入到 200 mL 浓度为 15 mg/L 罗丹明 B(RhB)溶液中，搅拌使其分散均匀。将溶液放置在光化学反应器中，在黑暗条件下搅拌 1 h，使催化剂达到吸附–脱附平衡。然后，采用带有两个截止滤波片(JB380 和 VISREF 350~780)的氙灯对溶液持续光照，每隔一段时间取 5 mL 溶液，离心后取上层溶液。采用紫外可见分光光度计对 555 nm 波长处吸光度进行表征。利用公式(1)计算 RhB 降解率 η：

$$\eta = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

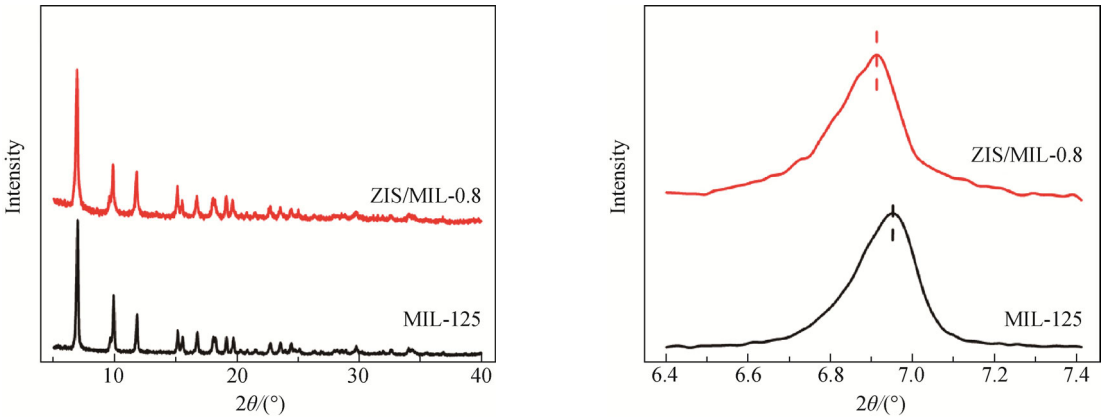
其中：A_0 和 A_t 分别为最初和时间 t 的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相和微观结构分析

图 1 为不同样品的 XRD 谱。由图 1a 可见，ZIS/MIL-0.8 与纯相 MIL-125 的物相保持不变，未发现 ZIS 衍射峰，说明少量添加 ZIS 纳米片并不影响 MIL-125 的物相结构。由图 1b 可见，ZIS/MIL-0.8 试样在 6.94^o 处局部峰发生明显的偏移，这说明 ZIS 已成功地复合到 MIL-125 中，或者说 ZIS 和 MIL-125 发生了强烈的键合作用。

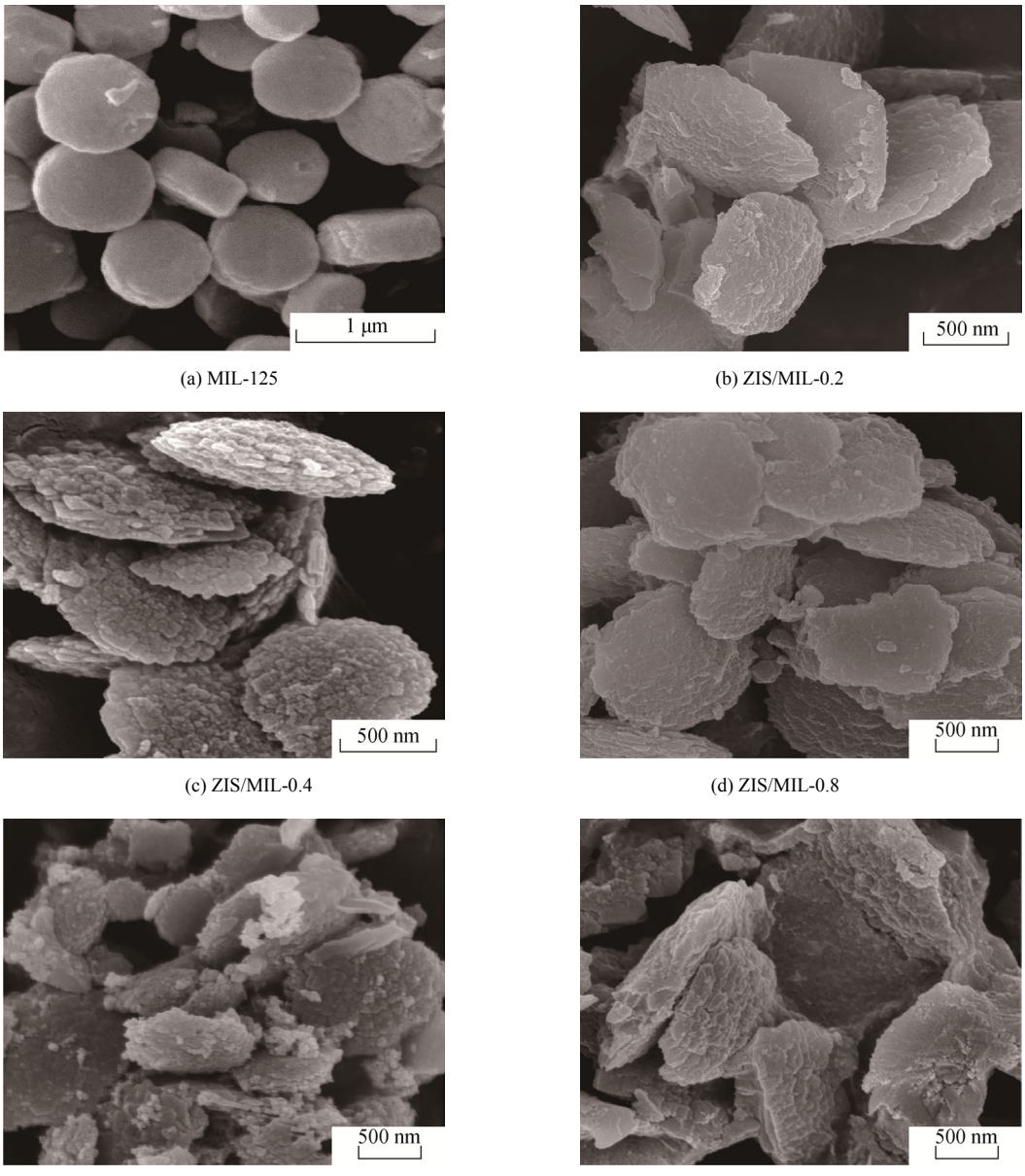
图 2 为 MIL-125 和 ZIS/MIL-x 样品的 FESEM 图。如图 2a 所示，MIL-125 由典型的盘状块体组成，厚度为 300～500 nm，直径为 500～900 nm，样品分布均匀，无团聚现象，这与之前报道一致[13]。随着 ZIS 的增加，ZIS/MIL-x 形貌发生明显变化，逐渐由纳米块演变为薄片，无规则结构逐渐增多，表面粗糙度逐渐增加，并发生团聚现象(图 2b～2f)。



(a) Wide patterns in the range of 5°–40°　　(b) Local peaks at about 6.94°

图 1　不同样品的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of different samples



(a) MIL-125　　(b) ZIS/MIL-0.2

(c) ZIS/MIL-0.4　　(d) ZIS/MIL-0.8

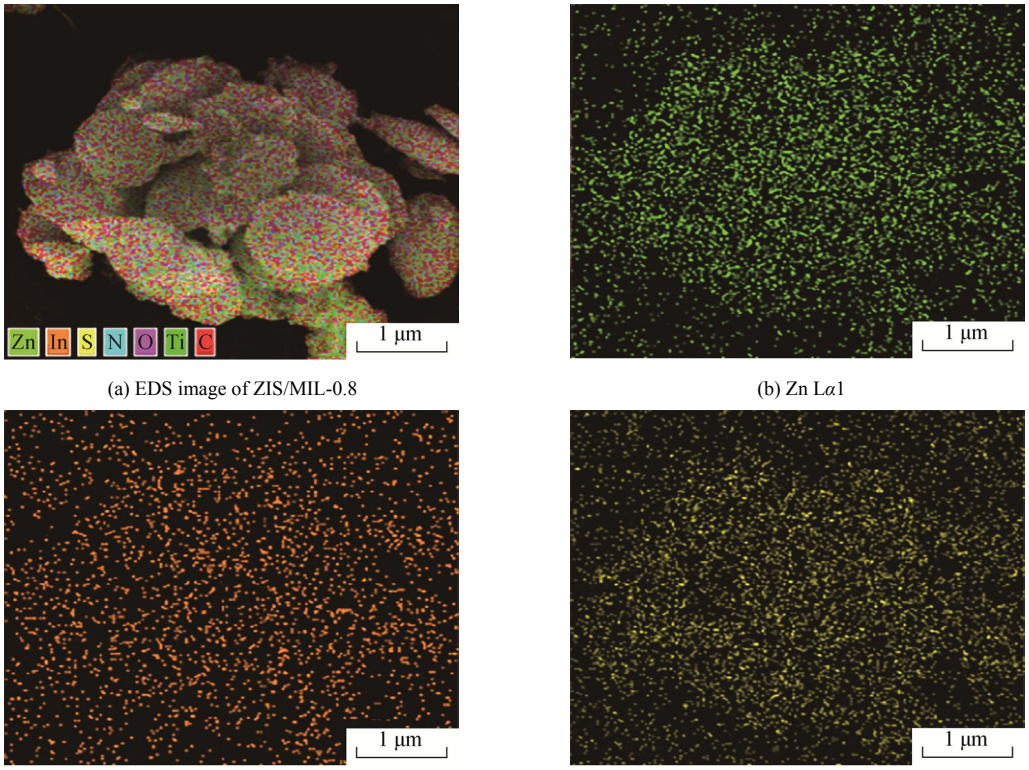
(e) ZIS/MIL-1.0　　(f) ZIS/MIL-2.0

图 2　不同样品的 FESEM 照片

Fig. 2　FESEM images of different samples

图 3a 为 ZIS/MIL-0.8 样品的 EDS 图。由图 3a 可见，ZIS/MIL-0.8 除了含有 Ti、N、O 和 C 4 种元素外，还含有 Zn、In 和 S 3 种元素，进一步表明 ZIS 已经复合到 MIL-125 材料中。由图 3b～图 3d 可见，Zn、In、S 元素在 ZIS/MIL-0.8 样品中均匀分布。

图 4 为 MIL-125 和 ZIS/MIL-*x* 样品的 XPS 谱。由图 4a 可见，MIL-125 试样中存在 Ti、C、N、O 四种元素，而 ZIS/MIL-0.8 试样中除了上述 4 种元素外，还含有 Zn、In、S 元素，与 EDS 结果吻合较好。图 4b 为 ZIS/MIL-0.8 试样的 C 1*s* 窄扫图，288.7 eV、286.4 eV 和 284.8 eV 处 3 个峰值分别属于 C=O、C—C 和 C=C[14]；图 4c 为 N 1s 窄扫图，402.5 eV 和 400.3 eV 处 2 个峰分别对应于—NH_2 伸缩功能 N 基团及带正电荷的氮基团(−NH−$^+$或−N=$^+$)[15]；图 4d 为 Ti 2*p* 窄扫图，458.9 eV (Ti 2*p*3/2)和 464.7 eV (Ti 2*p*1/2)处呈现两条谱带，与钛-氧簇 Ti^{4+}对应[16]；图 4e 为 O 1*s* 能谱，532.1 eV、531.6 eV 和 530.3 eV 处 3 个峰分别对应于—OH、C=O 和 Ti—O 基团[17]。由图 4f～4h 可见，Zn 2*p*3/2 和 Zn 2*p*1/2 特征峰(1 022.1、1 045.1 eV)，In 3*d*3/2 和 In 3*d*5/2 特征峰(445.1、442.6 eV)及 S 2*p*1/2 和 S 2*p*3/2 特征峰(163.5、161.5 eV)明显出现在 ZIS/MIL-0.8 中，从而证实了 ZIS 的存在[18]。

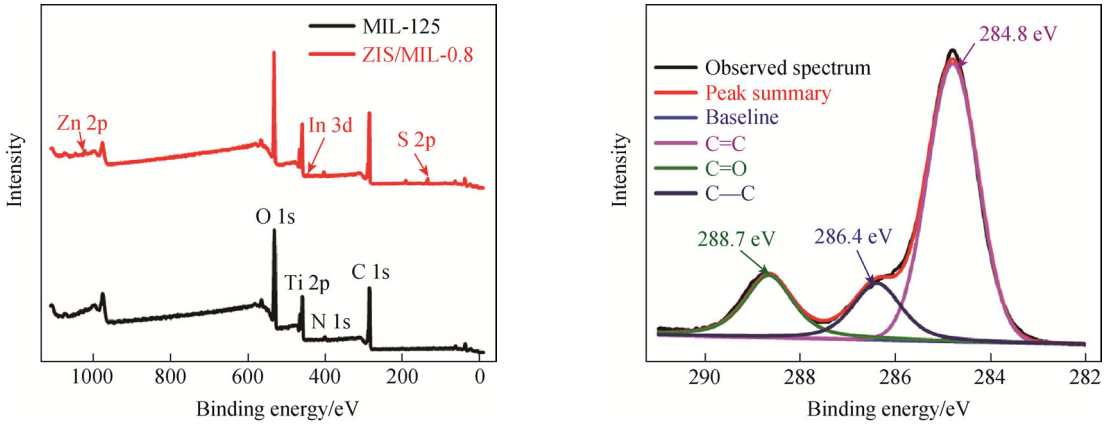


(a) EDS image of ZIS/MIL-0.8　(b) Zn Lα1

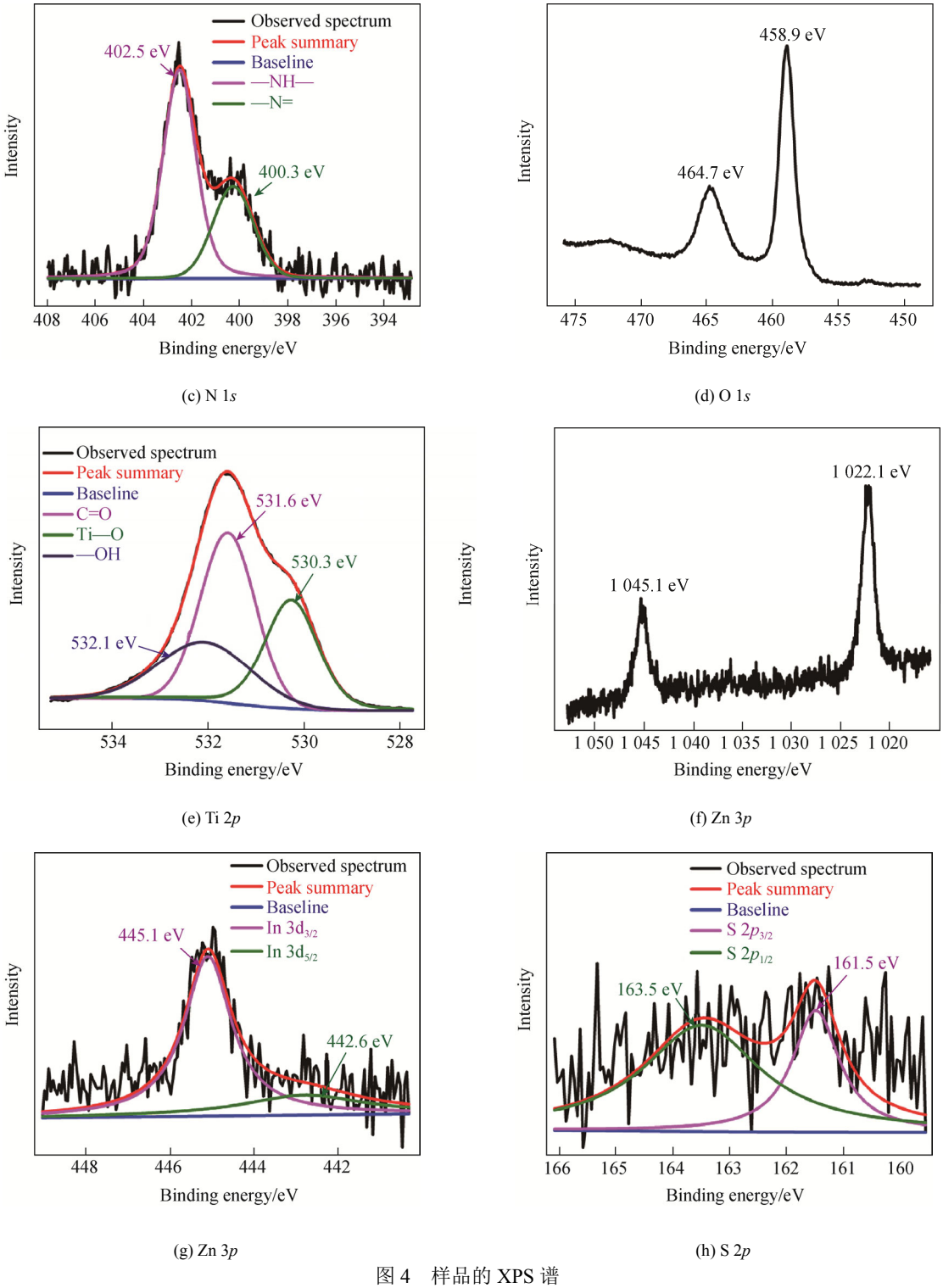
(c) In Lα1　(d) S Lα1

图 3　ZIS/MIL-0.8 试样 EDS 图及对应的元素分布图

Fig. 3　EDS image of ZIS/MIL-0.8 sample and the corresponding elemental mapping images



(a) XPS spectra of MIL-125 和 ZIS/MIL-8　(b) C 1*s*



(c) N 1*s*　　(d) O 1*s*

(e) Ti 2*p*　　(f) Zn 3*p*

(g) Zn 3*p*　　(h) S 2*p*

图 4　样品的 XPS 谱

Fig. 4　XPS spectra of synthesized samples

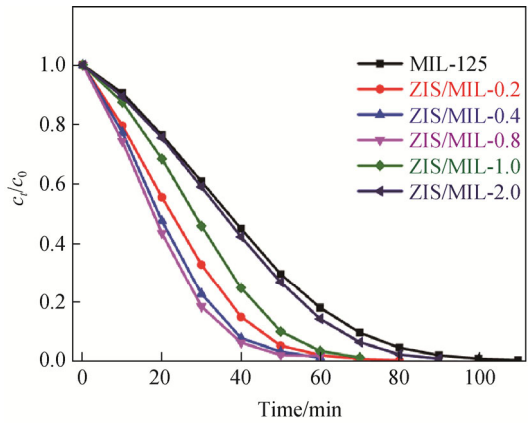
2.2　光催化性能分析

图 5 为 MIL-125 和 ZIS/MIL-*x* 催化剂对 RhB 染料的光催化降解曲线。由图 5a 可见，所有 ZIS/MIL-*x* 复合纳米材料的光催化性能均优于 MIL-125 材料，说明 NiS 负载有助于 MIL-125 光催化活性的提升。其中，ZIS/MIL-0.8 光催化活性最高，在 50 min 内 RhB 降解率达到了 97.7%，而在相同条件下纯相 MIL-125 降解率仅为 70.3%。RhB 光降解动力学可按式(2)计算：

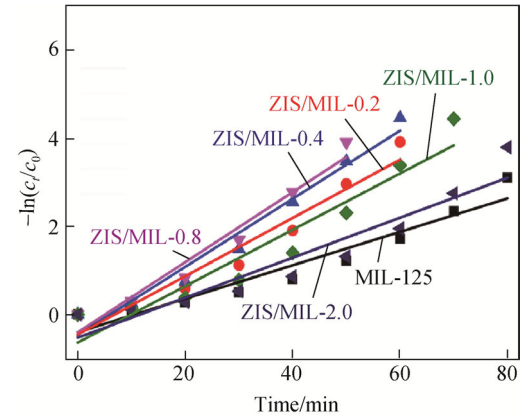
$$-\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right)=kt \tag{2}$$

其中：k 为速率常数；t 为光照时间；c_t 为反应 t 时

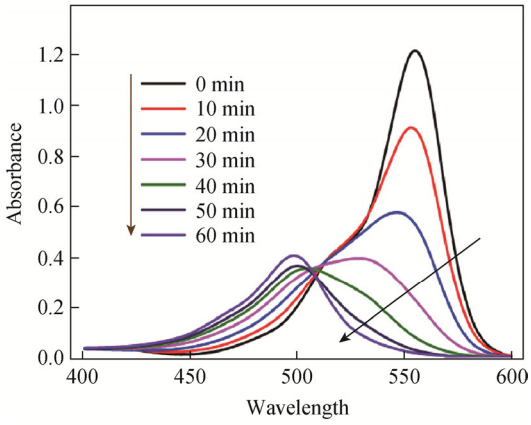
间后的 RhB 浓度；c_0 为 RhB 的初始浓度。从图 5b 可以看出，所有曲线均遵循类一级动力学模型，其中 ZIS/MIL-0.8 试样 k 值最高(0.08 min^{-1})，约为纯相 MIL-125(0.038 min^{-1})的 2.1 倍。由图 5c 可见，随着辐照时间的延长，位于 555 nm 处 RhB 的特征吸收峰明显下降，RhB 逐渐脱色，说明 RhB 逐渐被降解。



(a) Photocatalytic degradation curves



(b) Degradation constant curves



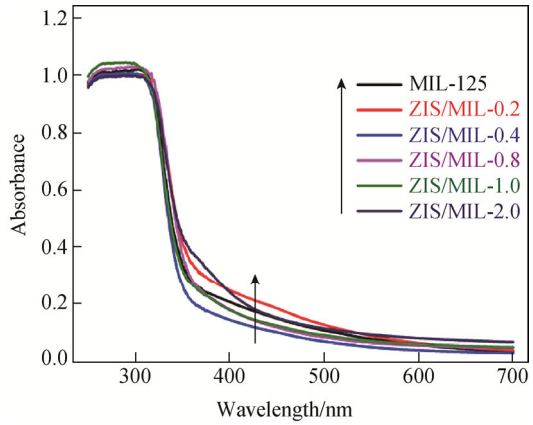
(c) Temporal UV-vis absorbance curves of ZIS/MIL-0.8

图 5 ZIS/MIL-*x* 复合材料对 RhB 染料的光降解性能

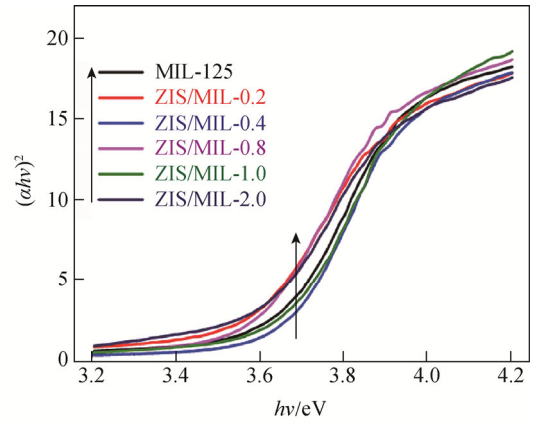
Fig. 5 Photodegradation process of RhB dyes for different catalysts

2.3 光催化机理分析

图 6a 为不同样品的光谱吸收曲线。由图 6a 可见，MIL-125 试样在 λ_{max}=310 nm 有 1 个显著的吸收带，吸收边约为 357 nm。与 MIL-125 相比，ZIS/MIL-*x* 复合材料的带隙并没有太多变化。图 6b 带隙计算曲线显示，MIL-125 和 ZIS/MIL-*x* 带隙并未发生明显的变化，进一步说明光谱吸收并不是影响 ZIS/MIL-*x* 催化效率提升的因素。



(a) UV-vis spectra



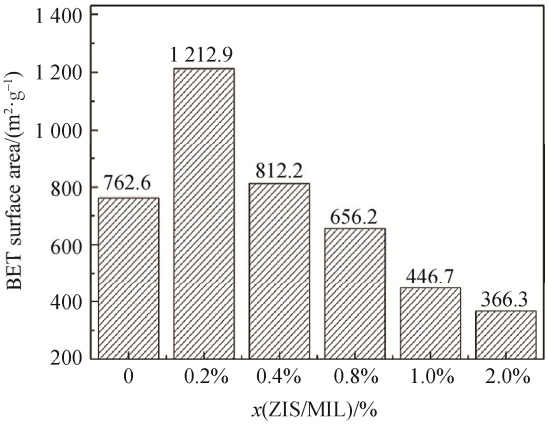
(b) $(\alpha hv)^2$ *vs.*hv curves of different samples

图 6 紫外–可见吸收光谱和不同样品的$(\alpha hv)^2$ 对 hv 曲线

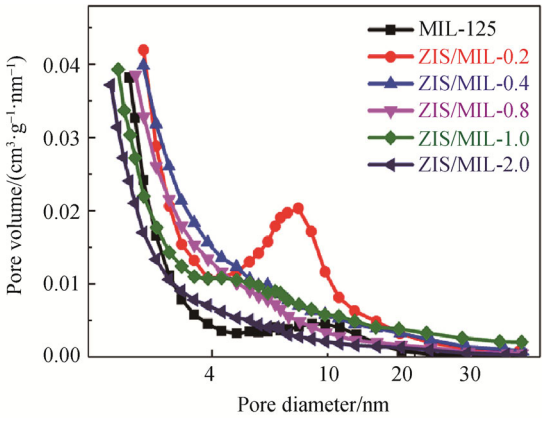
Fig. 6 UV-vis spectra and $(\alpha hv)^2$ *vs.* hv curves of different samples

图 7 为 N_2 吸附–脱附实验结果。由图 7a 可见，ZIS 负载 MIL-125 后，ZIS/MIL-0.2 的比表面积最高，且随着 ZIS 负载量的增加，ZIS/MIL-*x* 的比表面积逐渐变小，这是因为 ZIS 纳米片逐步堵塞了 MIL-125 的孔道，使其比表面积降低。最佳性能 ZIS/MIL-0.8 样品表面积低于纯相 MIL-125 样品，说明比表面积不是光催化性能提升的主要因素。图 7b 显示，MIL-125 孔径分布集中在 9.5 nm 处，ZIS/MIL-0.2

集中在约 7.7 nm 处，其他 ZIS/MIL-*x* 复合材料的孔隙大小分布随着 ZIS 量的增加变得不明显。



(a) BET specific surface areas



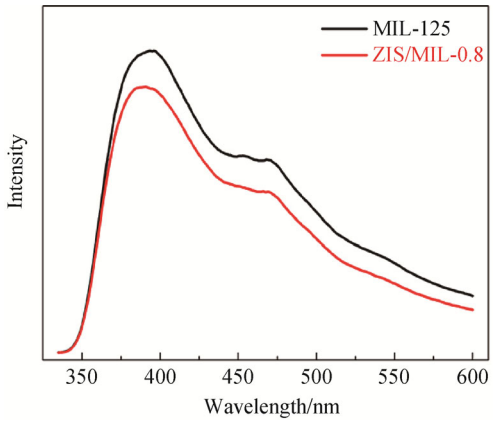
(b) pore size distribution of different samples

图 7　不同样品的比表面积柱状图和孔径分布曲线

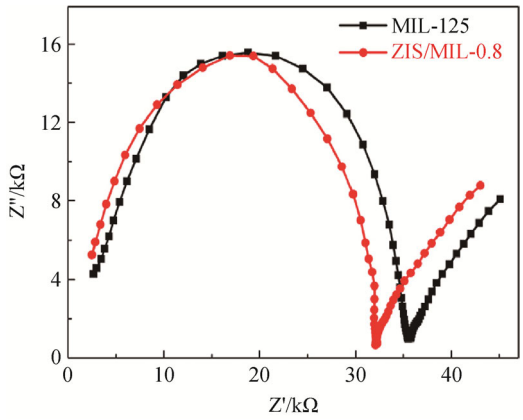
Fig. 7　BET specific surface area and pore size distribution of different samples

图 8a 为 MIL-125 和 ZIS/MIL-0.8 的 PL 谱。显然，MIL-125 在 395 nm 处有 1 个强的 PL 发射峰，并伴有几个弱峰，且 ZIS/MIL-0.8 复合纳米材料的峰明显低于 MIL-125。通常，PL 峰强越高，载流子复合速率越高[19]，即 ZIS 与 MIL-125 的复合可以促进电荷转移，抑制电子/空穴对的复合。图 8b 给出的是 MIL-125 和 ZIS/MIL-0.8 的电化学 Nyguist 曲线。可以看出，ZIS/MIL-0.8 电极半径略小于 MIL-125 的半径，说明 ZIS/MIL-0.8 复合材料有助于电荷转移，与光催化实验和 PL 光谱结果吻合较好。

图 9 给出的是 MIL-125 和 $ZnIn_2S_4$ 能带结构计算图。由图 9 可见，MIL-125 和 $ZnIn_2S_4$ 带隙分别为 3.63 eV 和 2.60 eV，MIL-125 和 $ZnIn_2S_4$ 价带顶电位分别为 1.87 eV 和 0.72 eV。由此可得，MIL-125 和 $ZnIn_2S_4$ 导带底电位分别为–1.76 eV 和–1.88 eV[20]。



(a) PL spectra



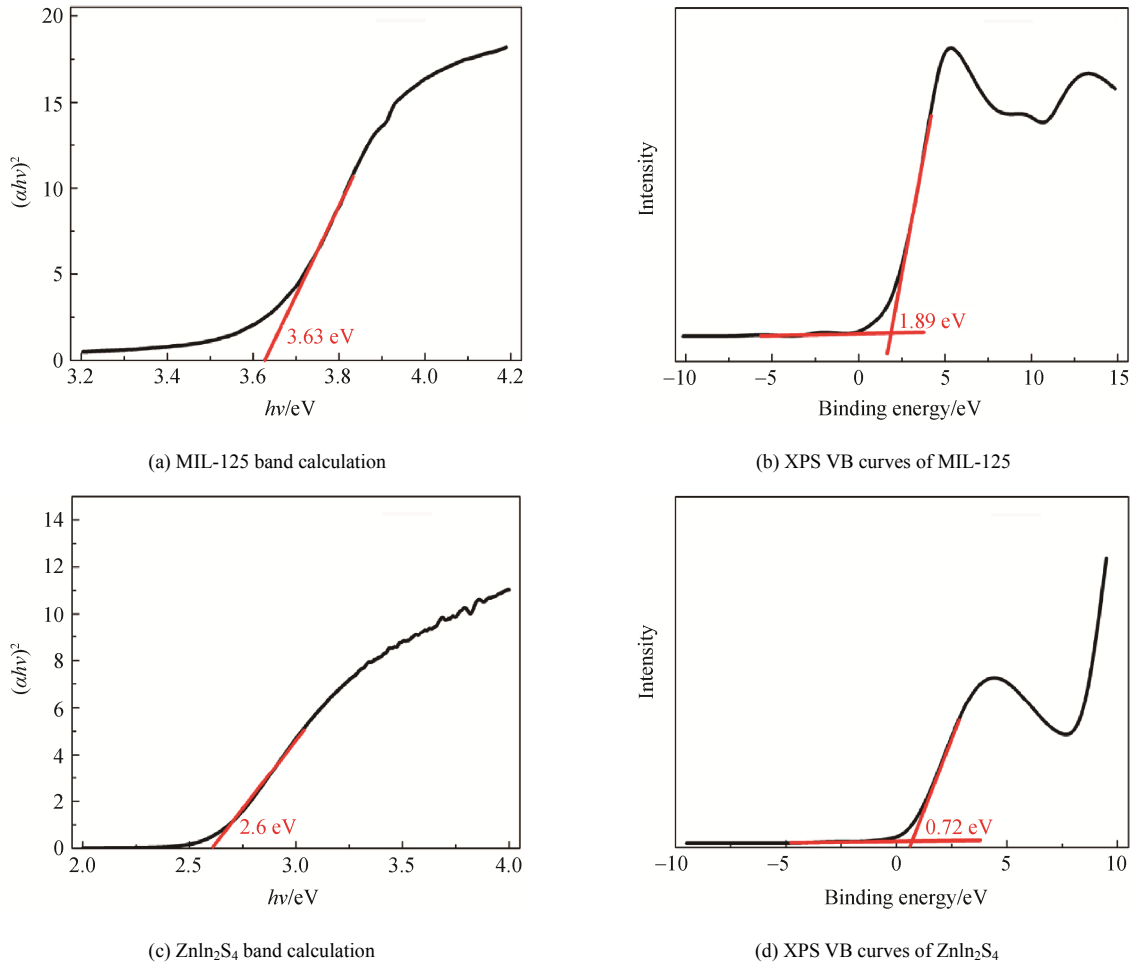
(b) Nyquist plots

图 8　MIL-125 和 ZIS/MIL-0.8 试样的 PL 谱和 Nyguist 图

Fig. 8　PL spectra and Nyquist plots of MIL-125 and ZIS/MIL-0.8 samples

图 10 给出的是 ZIS/MIL-0.8 样品自由基捕获曲线。乙酸，异丙醇和苯醌是常见的空穴、羟基以及氧自由基捕获剂。由图 10 可见，加入乙酸和异丙醇，光催化性能没有明显变化，而加入苯醌之后，光催化效果明显降低，说明氧自由基是光催化中的主要活性物质。

基于以上实验结果与分析，提出了 ZIS/MIL-*x* 材料的光催化机理。如图 11 所示，在光照射下，ZIS 和 MIL-125 均激发产生电子/空穴对，由于良好的异质界面和能带结构重排，导致 ZIS 导带上电子快速转移到 MIL-125 导带，由于电子传输速率要明显快于空穴传输率，MIL-125 电子浓度快速增加，形成强的内建电场，促使 MIL-125 光生载流子分离能力快速提升，最终电子将表面吸附 O_2 还原位 $\bullet O_2^-$，继而将 RhB 氧化[21]。



(a) MIL-125 band calculation (b) XPS VB curves of MIL-125

(c) $ZnIn_2S_4$ band calculation (d) XPS VB curves of $ZnIn_2S_4$

图 9 MIL-125 和 $ZnIn_2S_4$ 的带隙和 XPS 价带位置计算

Fig. 9 Band calculation curves and XPS VB curves of MIL-125 and $ZnIn_2S_4$

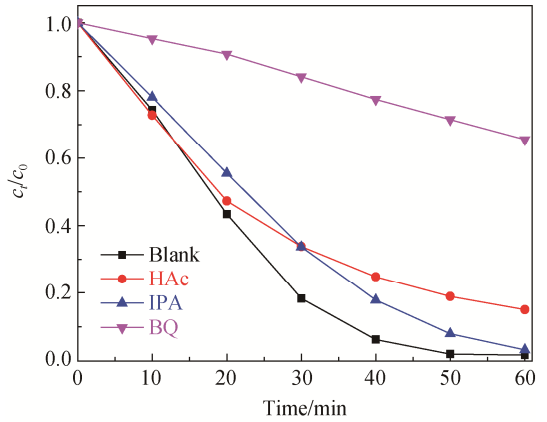


图 10 ZIS/MIL-0.8 样品的自由基捕获实验

Fig. 10 Trapping experiments of ZIS/MIL-0.8 samples

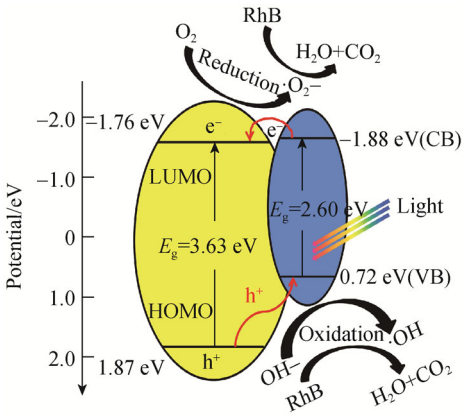


图 11 ZIS/MIL-*x* 复合纳米材料光催化过程示意图

Fig. 11 Schematic photocatalytic process of ZIS/MIL-*x* nanocomposites

3 结论

采用水热法成功制备 ZIS/MIL-*x* 复合纳米材料。FESEM 结果显示，$ZnIn_2S_4$ 复合使 MIL-125 材料由盘状块体逐渐演变为薄饼状，并逐渐发生团聚。光催化结果显示，$ZnIn_2S_4$ 复合显著改善了 MIL-125 光催化降解 RhB 活性，最佳的复合摩尔比例为 0.8%，其反应速率常数为 0.080 min^{-1}，约为纯相

MIL-125 的 2.1 倍，在 50 min 时降解 RhB 的效率达到 97.7%。$ZnIn_2S_4$ 降低了 ZIS/MIL-*x* 体系的界面阻抗，提高了电荷转移能力，最终导致载流子分离效率的提升。

参考文献:

[1] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials [J]. Chem Rev, 2014, 114(19): 9919−9986.

[2] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks [J]. Science, 2010, 329(5990): 424−428.

[3] 孙增智，薛程，宋莉芳，等. 金属有机物框架化合物的二氧化碳吸附性能的研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33(3): 541−549.
SUN Zengzhi, XUE Cheng, SONG Lifang, et al. Mater Rev, 2019, 33(3): 541−549.

[4] KAMPOURI S, NGUYEN T U, SPODARYK M, et al. Concurrent photocatalytic hydrogen generation and dye degradation using MIL-125-NH_2 under visible light irradiation [J]. Adv Func Mater, 2018, 28(52): 1806368.

[5] SALIMI M, ESRAFILIi A, JAFARI A J, et al. Photocatalytic degradation of cefixime with MIL-125(Ti)-mixed linker decorated by g-C_3N_4 under solar driven light irradiation [J]. Colloid Surface A, 2019, 582: 123874.

[6] CHAMBERS M B, WANG X, ELLEZAM L, et al. Maximizing the photocatalytic activity of metal-organic frameworks with aminated-functionalized linkers: Substoichiometric effects in MIL-125-NH_2 [J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(24): 8222−8228.

[7] ZHANG S, DU M, XING Z, et al. Defect-rich and electron-rich mesoporous Ti-MOFs based NH_2-MIL-125(Ti)@$ZnIn_2S_4$/CdS hierarchical tandem heterojunctions with improved charge separation and enhanced solar-driven photocatalytic performance [J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 262: 118202.

[8] SU T, SHAO Q, QIN Z, et al. Role of interfaces in two-dimensional photocatalyst for water splitting [J]. ACS Catal, 2018, 8(3): 2253−2276.

[9] 韩煦, 王雷磊, 王磊, 等. α-Fe_2O_3 改性空心玻璃微球/$ZnIn_2S_4$ 复合催化剂的制备及增强型光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1097−1106.
HAN Xu, WANG Leilei, WANG Lei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1097−1106.

[10] LU C, GUO F, YAN Q, et al. Hydrothermal synthesis of type II $ZnIn_2S_4$/$BiPO_4$ heterojunction photocatalyst with dandelion-like microflower structure for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under simulated solar light [J]. J Alloy Compd, 2019, 811: 151976.

[11] GOGOI G, MOI C T, PATRA A S, et al. A Z-scheme strategy that utilizes $ZnIn_2S_4$ and hierarchical VS_2 microflowers with improved charge-carrier dynamics for superior photoelectrochemical water oxidation [J]. Chemi-Asian J, 2019, 14(24): 4607−4615.

[12] YAN A, SHI X, HUANG F, et al. Efficient photocatalytic H_2 evolution using NiS/$ZnIn_2S_4$ heterostructures with enhanced charge separation and interfacial charge transfer [J]. Appl Catal B-Environ, 2019, 250: 163−170.

[13] ZHANG B, ZHANG J, TAN X, et al. MIL-125-NH_2@TiO_2 core-shell particles produced by a post-solvothermal route for high-performance photocatalytic H_2 production [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(19): 16418−16423.

[14] SU Z, ZHANG B, SHI J, et al. An NH_2-MIL-125(Ti)/Pt/g-C_3N_4 catalyst promoting visible-light photocatalytic H_2 production [J]. Sustain Energ Fuels, 2019, 3(5): 1233−1238.

[15] WANG H, YUAN X Z, WU Y, et al. Facile synthesis of aminofunctionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction [J]. J Hazard Mater, 2015, 286: 187–194.

[16] LIU H, ZHANG J, AO D. Construction of heterostructured $ZnIn_2S_4$@NH_2-MIL-125(Ti) nanocomposites for visible-light-driven H_2 production [J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 221: 433−442.

[17] HLOPHE P V, MAHLALELA L C, DLAMINI L N. A composite of platelet-like orientated $BiVO_4$ fused with MIL-125(Ti): Synthesis and characterization [J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 10044.

[18] ZHU Q, SUN Y, XU S, et al. Rational design of 3D/2D In_2O_3 nanocube/$ZnIn_2S_4$ nanosheet heterojunction photocatalyst with large-area “high-speed channels” for photocatalytic oxidation of 2, 4-dichlorophenol under visible light [J]. J Hazard Mater, 2020, 382: 121098.

[19] 谭冲, 李媛媛, 刘昊, 等. Ag Br/ZnO 复合材料光催化剂及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 202−210.
TAN Chong, LI Yuanyuan, LIU Hao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 202−210.

[20] HU Q, YIN S, CHEN Y, et al. Construction of MIL-125(Ti)/$ZnIn_2S_4$ composites with accelerated interfacial charge transfer for boosting visible light photoreactivity [J]. Colloid Surface A, 2020, 585: 124078.

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