

# 光催化制氢和制氧体系中的助催化剂研究进展

林克英, 马保军, 苏曙光, 刘万毅

宁夏大学化学化工学院, 省部共建天然气转化国家重点实验室培育基地, 银川 750021

**摘要** 利用太阳能半导体光催化制氢和制氧, 是解决化石能源短缺和环境污染问题的有效途径之一。光催化制氢和制氧体系非常复杂, 助催化剂是影响催化效率的一个关键因素。本文综述了光催化产氢助催化剂、光催化产氧助催化剂、光催化产氢和产氧双助催化剂的研究进展。结合光催化原理, 介绍了助催化剂的作用, 即: 作为产氢和产氧的活性位时, 催化产氢和产氧反应、降低过电位、促进光生电子和空穴的有效分离等。并对光催化体系中助催化剂的发展提出设想, 认为采用二元和多元助催化剂结合的策略, 和采用非贵金属型助催化剂的策略将是未来的发展方向。

**关键词** 光催化; 助催化剂; 产氢; 产氧

**中图分类号** O643.32

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h2.018

## Progress of Cocatalysts in Systems of Photocatalytic Hydrogen and Oxygen Generation

LIN Keying, MA Baojun, SU Weiguang, LIU Wanyi

State Key Laboratory Cultivation Base of Natural Gas Conversion, Department of Chemistry and Chemistry Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

**Abstract** It is an efficient way to use the solar energy for photocatalytic H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolutions on semiconductors to resolve the problems of fossil energy shortage and environmental pollution. The photocatalytic systems of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolutions are very complex and involve a series of issues in science and technology for obtaining the efficient photocatalytic systems of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolutions, among which the selection of co-catalyst is a crucial one. This paper focuses on the progresses of the co-catalysts of photocatalytic H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolutions, analyzes and introduces the roles of cocatalysts integrating with the principle of photocatalysis. The roles of the cocatalyst as the active sites for H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolutions include the catalysis in the reactions of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolutions, the reduction of overpotentials and the efficient separation of photo-induced electrons and holes. This paper also introduces the idea of the development of cocatalysts in the photocatalytic systems in the future. It is believed that the efficient combination of dual and multiplex cocatalysts, and the exploration of the non-noble metal cocatalyst are the direction of development in the future.

**Keywords** photocatalysis; cocatalyst; H<sub>2</sub> evolution; O<sub>2</sub> evolution

### 0 引言

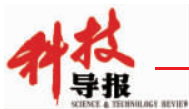
能源是人类社会生存和发展的基础, 能源安全是关乎国家经济发展和社会稳定的重大战略问题<sup>[1,2]</sup>。随着世界化石能源逐步枯竭, 使用化石能源引起的环境污染问题已经直接威胁人类的生存和可持续发展, 尽早摆脱对化石能源的依赖, 开发丰富、清洁的可再生能源已迫在眉睫。

太阳能由于其丰富、清洁、可再生等优点, 在未来的新能源开发中将占据举足轻重的地位。而氢能由于清洁、高效、可贮存、可运输, 被认为是 21 世纪一种最理想的绿色能源。以太阳能为原料, 将太阳能转化为氢能的方式可以结合太阳能和氢能的优点, 是一种极具发展潜力的能源利用方式, 也是“人类理想的技术之一”<sup>[3]</sup>。因此, 将太阳能转化为氢能是太阳

收稿日期: 2013-06-24; 修回日期: 2013-07-29

基金项目: 宁夏回族自治区自然科学基金项目 (NZ1110)

作者简介: 林克英, 讲师, 研究方向为光催化, 电子邮箱: lkymbj@126.com; 马保军 (通信作者), 副研究员, 研究方向为光催化, 电子邮箱: bjma@nxu.edu.cn



能利用的一个重要方向,受到各国的高度关注<sup>[4-6]</sup>。

以半导体为光催化剂,多相光催化制氢具有简单、清洁、经济、实用的优点,是一种很有发展前景的光催化制氢方法<sup>[4-3]</sup>。虽然目前光催化制氢依然处于基础研究阶段,尚未工业化,但结合中国能源结构的现状和逐步向低碳经济转变的特点,半导体光催化制氢研究具有广阔的发展前景。

## 1 光催化分解水

太阳能光催化分解水制氢,是把太阳能转化为化学能(氢能)的能量转化过程<sup>[8-10]</sup>。当以光子能量高于半导体禁带宽度的光照射半导体时,半导体的价带电子发生带间跃迁,从价带跃迁到导带,在导带产生电子,在价带生成空穴。当电子迁移到光催化剂表面被捕获后,在适合的条件下会与相邻的介质发生还原反应;而空穴则会与相邻的介质发生氧化反应。以光催化分解水为例,电子和空穴迁移到半导体表面,将吸附物种 H<sup>+</sup>和 OH<sup>-</sup>分别还原和氧化释放出氢气和氧气。

光催化分解水制氢和制氧体系十分复杂,发展高效光催化分解水体系需解决一系列相关的科学问题和技术难题。理论上,半导体的禁带宽度只要大于 1.23eV 就可以实现水的分解反应(水分解的  $\Delta G$  值为 237.2kJ/mol),但实际上这一过程受到多种因素影响<sup>[11]</sup>。例如:半导体的导带和价带位置必须与水的还原及氧化电位相匹配,构成半导体导带的最上层能级必须比水的还原产氢电位( $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}=0$ )更负,而构成半导体价带的最下层能级必须比水的氧化产氧电位( $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}=+1.23\text{eV}$ )更正,这样电子和空穴才有足够的能量进行水的还原和氧化<sup>[15]</sup>。此外,还要求半导体材料对反应物具有良好的吸附作用,使反应后的氢气和氧气容易从催化剂表面脱附;同时光生载流子在半导体材料体相和表面的输运速率、寿命等对光催化反应也有重要的影响<sup>[14-16]</sup>。因此,虽然存在大量禁带宽度大于 1.23eV 的半导体材料,但在这些材料中仅有小部分具有分解水产生氢气和氧气的的能力。

目前,大多数光催化剂只具有很低的光催化产氢或者产氧活性。主要原因是,当光生电子和空穴对(载流子)产生后,会在催化剂表面和体相发生复合,导致光催化剂效率低下;光催化剂表面产生氢气或氧气的过电势过大,导致氢气和氧气很难产生。在光催化体系中引入产氢和产氧助催化剂可以催化加速氢和氧的产生,促使其在催化剂表面不同活性位上逸出,减少氢和氧生成水的可逆反应,降低氢气和氧气析出的过电位,促进光生电子和空穴的有效分离,提高光催化体系的效率<sup>[14]</sup>。

## 2 光催化产氢助催化剂

在光催化分解水过程中,同时存在 2 个半反应,即水的电子还原产氢半反应、水的空穴氧化产氧半反应。在光催化产氢反应中,大多数光催化剂即使在有空穴消耗剂的存在下,其光催化产氢效率也很低。空穴消耗剂通常是甲醇、乙醇、硫化钠等还原剂,易于给出电子消耗光催化体系中的空

穴,抑制光催化剂的光生电子与空穴的复合,获得较高的产氢效率。当光催化剂负载铂、钨、钨、金等贵金属作为产氢助催化剂时,光催化制氢效率有很大提高<sup>[17]</sup>。贵金属具有较大的功函数和较低的费米能级<sup>[18]</sup>,能够较容易的使光生电子从光催化剂表面转移到贵金属表面,促进光催化剂中光生电子和空穴的分离。此外,贵金属本身也是良好的产氢催化剂。在贵金属表面,氢气的形成和脱附都很快,加快光生电子的消耗(用于产氢反应),使光催化产氢效率提高。Maeda 等<sup>[19-22]</sup>在研究  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  和  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{N}_2\text{O})$  催化剂光催化分解水时,研究了大量的助催化剂,发现共负载 Cr、Rh 元素的助催化剂可极大地提高该光催化剂的活性。其中具有核壳结构的 Rh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 助催化剂是一种非常有效、可完全分解水的产氢助催化剂<sup>[19]</sup>,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可有效阻止水分解逆反应的发生,极大提高  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  的分解水活性。马保军等<sup>[23]</sup>将贵金属 Pt、Pd、Rh、Au 负载在 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>,以甲醇为空穴消耗剂,发现贵金属助催化剂可明显提高光催化产氢的活性。

与贵金属产氢助催化剂不同,温福宇等<sup>[24]</sup>报道了一类新型的模拟氢化酶分子产氢助催化剂,可代替贵金属用于光催化产氢反应。其中三价钴配合物为产氢助催化剂、硫化镉为光催化剂、三乙醇胺为空穴的消耗剂参与反应,该体系在 420nm 波长的量子效率为 9.1%。这一体系的高效产氢活性与钴配合物的高效催化产氢性能、光生电子从硫化镉传输到钴配合物的有效转移性能、硫化镉的广谱光吸收性能有关。温福宇等<sup>[25]</sup>采用模拟氢化酶铁配合物  $[\mu\text{-SPh-4-NH}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  作为产氢助催化剂,硫化锌作为光催化剂,抗坏血酸为空穴消耗剂,也实现了高效光催化产氢。宗旭等<sup>[26]</sup>研究了 MoS<sub>2</sub> 助催化剂,发现该助催化剂负载在 CdS 表面,可以在分解乳酸产氢体系中代替 Pt,其活性比负载 Pt 助催化剂还好,其原因是 MoS<sub>2</sub> 和 CdS 催化剂能够很好的形成复合半导体材料,有利于电子传输;同时,此体系中 MoS<sub>2</sub> 助催化剂的还原产氢电位比 Pt 更负,因此 Mo<sub>2</sub>S/CdS 的产氢活性要高于 Pt/CdS。宗旭等<sup>[27]</sup>研究了 WS<sub>2</sub> 助催化剂,同样发现其具有良好的光催化产氢促进性能。采用 NiS 助催化剂用于取代贵金属光催化产氢也有报道<sup>[28-30]</sup>。张军等<sup>[28]</sup>把 NiS 组装在 CdS 表面,发现其光催化产氢活性甚至优于 Pt/CdS,研究认为 NiS 和 CdS 之间形成的 PN 结(PN junction)可以促进光生电荷分离,NiS 可以取代贵金属 Pt 作为助催化剂,提高光催化产氢活性。Tabata 等<sup>[29]</sup>将 NiS 助催化剂负载在 CuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 表面,张路等<sup>[30]</sup>将 NiS 助催化剂负载在 TiO<sub>2</sub> 表面,均可实现高效光催化产氢。

## 3 光催化产氧助催化剂

在光催化分解水研究中,早期人们将注意力集中在提高产氢活性上。但近年发现,产氧半反应是一个 4 电子转移的更加复杂的过程,也是光催化过程效率提高的重要限制因素之一<sup>[31-35]</sup>。光催化产氢活性的提高与高效的产氧半反应(氧化半反应)有密切关系。负载氧化助催化剂能降低氧化过电位,加速氧化半反应,从而大大加快整个光催化进程。目前,光催

化领域中氧化助催化剂的研究取得一些进展。马保军等<sup>[1]</sup>设计了  $\text{IrO}_2\text{-ZnO/Zn}_2\text{-GeO}_{4-x-3y}\text{N}_2$  催化剂,发现  $\text{IrO}_2$  和  $\text{ZnO}$  的担载使光催化产氧活性提高了 6 倍,在这个光催化剂中,  $\text{IrO}_2$  是有效的氧化助催化剂,  $\text{ZnO}$  起到光生电子转移的作用,能促进催化剂的光生电子和空穴的分离。马保军等<sup>[2]</sup>还研究了不同助催化剂对  $\text{Zn}_2\text{-GeO}_{4-x-3y}\text{N}_2$  产氧活性的影响,发现  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (达到  $\text{Zn}_2\text{-GeO}_{4-x-3y}\text{N}_2$  活性的 3.8 倍) 和  $\text{IrO}_2$  (达到  $\text{Zn}_2\text{-GeO}_{4-x-3y}\text{N}_2$  活性的 3.1 倍) 是有效的产氧助催化剂。Kanan 等<sup>[3]</sup>发现了有效的含磷 Co 基化合物产氧助催化剂,其产氧过电位极大降低,使得产氧活性极大提高。王冬娥等<sup>[4]</sup>将含磷 Co 基化合物产氧助催化剂担载在钽酸铋光催化剂上,当最佳担载量为质量分数 1.0% 时,产氧活性和未担载的钽酸铋相比提高了 6 倍。谢英鹏等<sup>[5]</sup>报道了  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-N}_x$  产氧助催化剂,发现将其担载在  $\text{WO}_3$  表面上,可以促进光催化产氧活性,研究认为  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-N}_x$  可以促进光生电荷分离,使得光催化产氧在  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-N}_x$  产氧助催化剂表面发生,而光催化还原(还原银离子)在  $\text{WO}_3$  表面进行。

#### 4 光催化产氢产氧双助催化剂

在早期研究中,光催化分解水制氢体系中,大部分采用单一的助催化剂<sup>[6-8]</sup>。Kato<sup>[9]</sup>将 NiO 助催化剂担载在  $\text{NaTaO}_4$  表面,在紫外光照射下以 57% 的量子效率光催化分解水。Ikarashi<sup>[17]</sup>将  $\text{RuO}_2$  担载在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  表面,Sato<sup>[38,39]</sup>将  $\text{RuO}_2$  担载在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  和  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  表面,在紫外光照射下,均实现了光催化分解水。近期的研究发现,将产氢产氧二元助催化剂分别作用于光催化过程中的 2 个半反应(电子还原和空穴氧化),可使光催化效率极大提高。鄢洪建等<sup>[40]</sup>报道了 Pt-PdS/CdS 催化剂,以硫化钠、亚硫酸钠混合溶液作为空穴消耗剂,在 CdS 表面担载 Pt 和 PdS 组成三元复合光催化剂时,仅需要质量分数为 0.3% 的 Pt 和 0.13% 的 PdS 的担载量,便可以获得 93% 的产氢量子效率。电化学证明 Pt 是产氢助催化剂,可以促进氢的产生,而 PdS 是氧化助催化剂促进硫化钠的氧化,氧化和还原双助催化剂有效地解决了电子和空穴的空间分离和传输问题,极大地提高了量子效率。马保军等<sup>[2]</sup>采用贵金属(Pt, Pd, Rh, Au)和氧化物( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ) 共担载在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  上的方法,考察共担载对光催化分解水活性的协同效应,发现双助催化剂将会导致分解水活性的巨大增加。以甲醇为消耗剂,光催化产氢半反应证明了贵金属是产氢助催化剂;以硝酸银为消耗剂,光催化产氧半反应证明了  $\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$  是产氧助催化剂。Maeda 等<sup>[22]</sup>发现在  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  主催化剂上,共担载  $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  两种助催化剂时,光催化剂分解水的活性最佳。其中,  $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$  是有效的还原产氢助催化剂,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  是有效的氧化产氧助催化剂。王冬娥等<sup>[4]</sup>将 Pt 和 CoPi 双助催化剂共同担载在  $\text{Bi}_0.5\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$  上,发现双助催化剂的光催化产氢效果比 Pt 担载的光催化产氢效果要好 3 倍。二元助催化剂不仅在光催化分解水制氢中起到重要的促进作用,在其他类型的光催化反应中也有同样的促进效果。刘琪等<sup>[41]</sup>设计将双助催化剂 Pt 和  $\text{RuO}_2$  共担载于  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  表面,研究光催化还原

$\text{CO}_2$  制备  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 发现双助催化剂的光催化效果比单一助催化剂的光催化效果要好。林峰等<sup>[42]</sup>将双助催化剂 Pt 和  $\text{RuO}_2$  共担载于  $\text{BiVO}_4$  表面,以分子氧为氧化剂,可见光照射下,光催化氧化噻吩的氧化转化率可以达到 99% 以上。这些例子说明,这种三元催化剂(半导体吸光材料主催化剂、氧化助催化剂和还原助催化剂)的理念对开发新型高效可见光光催化剂具有重要指导意义,即:通过分别组装合适的氧化和还原双助催化剂在空间上避免光生电荷复合,在光催化半反应时降解过电位,分别催化氧化和还原的半反应,可以极大地提高光生电荷的分离和传输效率,从而大幅提高量子效率,促进光催化全反应的进行。

#### 5 展望

助催化剂可以有效促进光生电子和空穴的分离,降低产氢和产氧的过电位,加速产氢和产氧反应,提高光催化效率。二元助催化剂还可以使产氢产氧反应的活性位点分离,抑制光催化逆反应。目前,光催化制氢和制氧体系中助催化剂的发展趋势是:由单一的助催化剂向多元助催化剂发展;在注重产氢助催化剂的同时,也注重产氧助催化剂的发展;注重能够取代贵金属的助催化剂的发展。

太阳能光催化制氢研究目前还处于基础研究阶段,要实现工业化不仅要考虑光催化效率问题,还要考虑成本问题。贵金属助催化剂虽然具有优异的光催化性能,但成本高昂。目前,非贵金属助催化剂已经取得了一定进展,如模拟氢化酶钴配合物和铁配合物、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{NiS}$  等产氢助催化剂,钴基和锰基氧化物,含磷钴基化合物等产氧助催化剂等,可以降低光催化体系的成本。

虽然助催化剂已经取得一些进展,但有关助催化剂的结构、助催化剂与光催化剂之间的匹配关系等问题依然需要深入研究。随着新型的助催化剂不断开发和相关理论研究的不断深入,光催化制氢和制氧体系将会取得更大发展。

#### 参考文献 (References)

- [1] Penner S S. Steps towards the hydrogen economy[J]. Energy, 2006, 31(1): 33-43.
- [2] Tumer J A. Sustainable hydrogen production [J]. Science, 2004, 305 (5686): 972-974.
- [3] Turner J A. A realizable renewable energy future[J]. Science, 1999, 285 (5428): 687-689.
- [4] Bowker M, Millard L, Greaves J, et al. Photocatalysis by Au nanoparticles: reforming of methanol[J]. Gold Bulletin, 2004, 37(3-4): 170-173.
- [5] Chiarello G L, Aguirre M H, Selli E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal modified  $\text{TiO}_2$ [J]. Journal of Catalysis, 2010, 273(2): 182-190.
- [6] Li Z G, Wang Y X, Liu J W, et al. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solutions under visible light over Na ( $\text{Bi}_x\text{Ta}_{1-x}$ ) $\text{O}_3$  solid-solution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(1): 147-152.
- [7] Miwa T, Kaneco S, Katsumata H, et al. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with  $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite

- [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2010, 35(13): 6554–6560.
- [8] Al-Mazroai L S, Bowker M, Davies P, et al. The photocatalytic reforming of methanol[J]. Catalysis Today, 2007, 122(1): 46–50.
- [9] Wu G P, Chen T, Zong X, et al. Suppressing CO formation by anion adsorption and Pt deposition on TiO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> production from photocatalytic reforming of methanol[J]. Journal of Catalysis, 2008, 253(1): 225–227.
- [10] Reece S Y, Hamel J A, Sung K, et al. Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts [J]. Science, 2011, 334(6056): 645–648.
- [11] Maeda K, Teramura K, Lu D L, et al. Photocatalyst releasing hydrogen from water – enhancing catalytic performance holds promise for hydrogen production by water splitting in sunlight [J]. Nature, 2006, 440(7082): 295–295.
- [12] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(1): 253–278.
- [13] Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6503–6570.
- [14] Yang J H, Wang D E, Han H X, et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, doi: 10.1021/ar300227e.
- [15] Linsebigler A L, Lu G, Yates Jr J T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735–758.
- [16] Nosaka Y, Fox M A. Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width [J]. Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(7): 1893–1897.
- [17] Mills A, Lee S K. Platinum group metals and their oxides in semiconductor photosensitisation[J]. Platinum Metals Reviews, 2003, 47(1): 2–12.
- [18] Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1972, 39(1): 163–184.
- [19] Maeda K, Teramura K, Lu D, et al. Noble-metal/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanoparticles as a cocatalyst for photocatalytic overall water splitting[J]. Angewandte Chemie, 2006, 118(46): 7970–7973.
- [20] Maeda K, Teramura K, Saito N, et al. Improvement of photocatalytic activity of (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(Ni<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) solid solution for overall water splitting by co-loading Cr and another transition metal [J]. Journal of Catalysis, 2006, 243(2): 303–308.
- [21] Maeda K, Teramura K, Domen K. Development of cocatalysts for photocatalytic overall water splitting on (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(Ni<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) solid solution[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2007, 11(4): 145–157.
- [22] Maeda K, Xiong A, Yoshinaga T, et al. Photocatalytic overall water splitting promoted by two different co-catalysts for hydrogen and oxygen evolution under visible light [J]. Angewandte Chemie, 2010, 122(24): 4190–4193.
- [23] Ma B J, Wen F Y, Jiang H F, et al. The synergistic effects of two cocatalysts on Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> on photocatalytic water splitting [J]. Catalysis Letters, 2010, 134(1–2): 78–86.
- [24] Wen F Y, Yang J H, Zong X, et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> production on hybrid catalyst system composed of inorganic semiconductor and cobaloximes catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2011, 281(2): 318–324.
- [25] Wen F Y, Wang X, Huang L, et al. A hybrid photocatalytic system comprising ZnS as light harvester and an [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] hydrogenase mimic as hydrogen evolution catalyst[J]. ChemSusChem 2012, 5(5): 849–853.
- [26] Zong X, Yan H J, Wu G P, et al. Enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on CdS by loading MoS<sub>2</sub> as cocatalyst under visible light irradiation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(23): 7176–7177.
- [27] Zong X, Han J F, Ma G J, et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on CdS loaded with WS<sub>2</sub> as cocatalyst under visible light irradiation [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(24): 12202–12208.
- [28] Zhang J, Qiao S Z, Qi L F, et al. Fabrication of NiS modified CdS nanorod p-n junction photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production activity[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, doi: 10.1039/C3CP50734C.
- [29] Tabata M, Maeda K, Ishihara T, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from water using copper gallium sulfide under visible-light irradiation [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(25): 11215–11220.
- [30] Zhang L, Tian B Z, Chen F, et al. Nickel sulfide as co-catalyst on nanostructured TiO<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(22): 17060–17067.
- [31] Ma B J, Yang J H, Han H X, et al. Enhancement of photocatalytic water oxidation activity on IrO<sub>x</sub>-ZnO/Zn<sub>2-x</sub>GeO<sub>4-x-3y</sub>N<sub>3y</sub> catalyst with the solid solution phase junction [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(29): 12818–12822.
- [32] Ma B J, Zong X, Ma G J, et al. Preparation, characterization and photocatalytic performance of Zn<sub>2-x</sub>GeO<sub>4-x-3y</sub>N<sub>3y</sub> catalysts under visible light irradiation[J]. Chemistry, 2010(6): 556–559.
- [33] Kanan M W, Nocera D G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co<sup>2+</sup>[J]. Science, 2008, 321(5892): 1072–1075.
- [34] Wang D E, Li R G, Zhu J, et al. Photocatalytic water oxidation on BiVO<sub>4</sub> with the electrocatalyst as an oxidation cocatalyst: essential relations between electrocatalyst and photocatalyst[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(8): 5082–5089.
- [35] Xie Y P, Liu G, Lu G Q, et al. Boron oxynitride nanoclusters on tungsten trioxide as a metal-free cocatalyst for photocatalytic oxygen evolution from water splitting[J]. Nanoscale, 2012, 4(4): 1267–1270.
- [36] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over lanthanum-doped NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(10): 3082–3089.
- [37] Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H, et al. Photocatalysis for water decomposition by RuO<sub>2</sub>-dispersed ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with d<sup>10</sup> configuration[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(35): 9048–9053.
- [38] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, et al. Photocatalytic activity for water decomposition of RuO<sub>2</sub>-dispersed Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> with d<sup>10</sup> configuration. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(14): 4369–4375.
- [39] Sato J, Saito N, Yamada Y, et al. RuO<sub>2</sub>-loaded β-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a non-oxide photocatalysts for overall water splitting [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(12): 4150–4151.
- [40] Yan H, Yang J, Ma G, et al. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst[J]. Journal of Catalysis, 2009, 266(2): 165–168.
- [41] Liu Q, Zhou Y, Kou J, et al. High-yield synthesis of ultralong and ultrathin Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> nanoribbons toward improved photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable hydrocarbon fuel [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(41): 14385–14387.
- [42] Lin F, Wang D, Jiang Z, et al. Photocatalytic oxidation of thiophene on BiVO<sub>4</sub> with dual co-catalysts Pt and RuO<sub>2</sub> under visible light irradiation using molecular oxygen as oxidant[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(4): 6400–6406.