

配位聚合物 MC_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$)增强光催化产氢性能研究

侯东芳^{1,2*}, 侯俊², 陈亚妮², 胡振涛², 马会娟¹, 李东升^{1,2}

¹湖北三峡实验室, 湖北 宜昌

²三峡大学材料与化工学院, 湖北 宜昌

收稿日期: 2025年5月6日; 录用日期: 2025年6月10日; 发布日期: 2025年6月19日

摘要

基于半导体的光催化水分解生产绿色氢气技术被认为是解决能源问题的理想出路。形成复合异质结材料可以有效地提高光催化材料产氢效率和稳定性。本文采用湿化学法分别合成 CoC_2O_4 与 NiC_2O_4 并对 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 进行复合改性与修饰, 并采用SEM、XRD、Mott-Schottky、DRS和EIS等技术对其进行了表征。结果表明, CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的加入可以通过不同的方式提升光催化复合材料的光催化产氢性能。 CoC_2O_4 与 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 形成II型异质结结构, 在内电场的作用下, 对电子进行转移。而 NiC_2O_4 则作为助催化剂, 对电子产生聚集, 两者均达到了光生载流子的空间分离效果, 降低空穴和电子的复合几率, 更进一步地表明出 CoC_2O_4 与 NiC_2O_4 的加入可以提高光催化产氢的效率和稳定性。这项工作为可持续能源应用的高性能异质结光催化剂的合理设计提供了有价值的参考。

关键词

CoC_2O_4 , NiC_2O_4 , 光催化

Coordination Polymer MC_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution

Dongfang Hou^{1,2*}, Jun Hou², Yani Chen², Zhentao Hu², Huijuan Ma¹, Dongsheng Li^{1,2}

¹Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang Hubei

²College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang Hubei

Received: May 6th, 2025; accepted: Jun. 10th, 2025; published: Jun. 19th, 2025

*通讯作者。

Abstract

The semiconductor-based photocatalytic water splitting technology for green hydrogen production is regarded as an ideal solution to address energy challenges. Constructing composite heterojunction materials has proven effective in enhancing the photocatalytic hydrogen evolution efficiency and stability. In this study, CoC_2O_4 and NiC_2O_4 were synthesized via a wet chemical method to modify $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ through composite formation and surface decoration. The as-prepared materials were systematically characterized using SEM, XRD, Mott-Schottky analysis, DRS, and EIS techniques. Results demonstrate that the incorporation of CoC_2O_4 and NiC_2O_4 enhances the photocatalytic hydrogen production performance through distinct mechanisms. CoC_2O_4 forms a Type II heterojunction with $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, facilitating electron transfer driven by the built-in electric field. In contrast, NiC_2O_4 acts as a co-catalyst to accumulate electrons. Both strategies achieve spatial separation of photogenerated charge carriers, effectively reducing the recombination probability of holes and electrons. Furthermore, the introduction of CoC_2O_4 and NiC_2O_4 significantly improves the photocatalytic hydrogen production efficiency and stability. This work provides mechanistic insights into the rational design of high-performance heterojunction photocatalysts for sustainable energy applications.

Keywords

CoC_2O_4 , NiC_2O_4 , Photocatalytic

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球能源危机与环境问题的日益严峻，氢能作为一种极具发展潜力的清洁可再生能源备受关注。其具有低碳排放、环境友好、高热值、高能量转换效率及原料来源广泛等显著优势，被视为实现能源结构转型的重要载体[1]-[4]。在众多制氢技术中，基于半导体材料的光催化分解水制氢技术因其以太阳能为驱动力，具有反应条件温和、能耗低、无二次污染等特点，展现出广阔的应用前景。该技术的核心在于构建高效稳定的光催化剂体系。在众多提升半导体性能的策略中，构筑异质结构是最有效的方法之一，其可使光生载流子实现空间的有效分离而增强光催化剂体系活性[5] [6]。

近年来，由金属离子与有机配体自组装构筑的配位聚合物(Coordination Polymers, CPs)因其独特的理化性质在催化和储能等领域展现出重要应用价值。特别是从材料设计角度分析，通过金属 - 配体配位模式的精准调控可实现带隙、结晶性与多孔性可调节，为光催化性能提升奠定了基础[7] [8]。过渡金属草酸盐配合物 MC_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$)因其结构简明而备受关注[9]-[11]，最新研究发现这类化合物在光催化分解水制氢领域展现出独特优势，成为具有发展潜力的新型光催化材料研究体系[12] [13]。例如，Zhang 等人[12]采用原位浸渍法将配位聚合物 FeC_2O_4 与 CdS 复合，成功构筑了 $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 的 Z 型异质结纳米复合材料并应用于光催化分解水制氢，结果表明， $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 的光催化活性大大提高，是纯 CdS 的 5.9 倍，而且复合材料还表现出较高的光催化稳定性。然而，关于 MC_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$)在光催化分解水制氢方面的应用报道较少。

$\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 固溶体，因其较大的光响应范围、优异的光催化稳定性等优点被认为是一种很有前途的

光催化剂，但也存在光生电子空穴对的分离效率过低的缺点[14] [15]。本文通过湿化学法将 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 与 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 复合，形成异质结构，得到 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 复合光催化材料，并对其进行详细的表征和光催化产氢性能测试，探讨其不同的光催化反应机理和性能增强机制。

2. 实验方法

2.1. 材料制备

$\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的制备：在 60 mL 的无水乙二醇中加入 5 mmol $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 、5 mmol $\text{Cd}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 20 mmol 的 CH_3CSNH_2 溶液，在 25°C 下磁力搅拌 30 min，随后，将处理后的溶液作为反应液转移至反应釜，在 180°C 的条件下反应 24 h；再冷却至室温，最后，将产物洗涤、离心并干燥，获得黄色粉末状的样品 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ，将其命名为 MCS。

NiC_2O_4 及 CoC_2O_4 的制备：准确称取 6 mmol 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 药品置于圆底烧瓶中，加入 10 mg 的聚乙烯吡咯烷酮和 30 mL 超净水形成溶液，后加入 2 mL 氨水，使其形成络合物，得到 A1 溶液。再用 30 mL 超纯水溶解 30 mmol 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 药品，得到 B1 溶液。将溶液 B1 缓慢滴入 A1 溶液中，60°C 油浴反应 1 h，冷却至室温，最后，将产物洗涤、离心并干燥，获得淡蓝色的 NiC_2O_4 或淡红色的 CoC_2O_4 粉末。

$\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 和 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 复合物的制备：称取 1 mmol 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 药品置于圆底烧瓶中，加入 50 mg 的聚乙烯吡咯烷酮和 15 mL 的超净水形成溶液，加入 1 mL 的氨水形成络合物，加入 146.7 mg 制备好的 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 样品，搅拌均匀后得到溶液 A2，然后将 5 mmol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用 15 mL 超净水超声溶解，得到溶液 B2，将溶液 B2 缓慢加入溶液 A2 中，60°C 油浴处理 2 h，冷却至室温，最后，去除样品、洗涤、离心取滤渣，并在干燥箱中干燥，获得淡黄色的 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 或 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 粉末样。

2.2. 材料表征

材料的晶体结构分析采用日本理学株式会社 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)进行。表面形貌表征通过日本电子株式会社 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)完成。光学吸收特性使用岛津 UV-2550 型紫外 - 可见漫反射光谱仪(UV-Vis-DRS)测定，以 BaSO_4 为参比基准，测试波长范围 200~800 nm。光电化学性能测试在 CHI 660e 电化学工作站(上海辰华)三电极体系中进行。

2.3. 性能测试

将制得的 20 mg 光催化粉末悬浮于由 72 mL 的水和 8 mL 的乳酸制得的溶液中，并超声搅拌使光催化剂均匀混合于溶液中。光催化产氢实验在 Lasolar-H₂型光反应系统(北京泊菲莱)中进行，采用 300 W 钨灯配备 420 nm 截止滤光片作为可见光源。反应生成的气体通过 FULI GC-7920 型气相色谱在线分析，实时监测 H₂ 生成量。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 表征结果分析

通过 X-射线衍射仪对材料的物相结构进行表征。如图 1 所示，MCS 样品的 XRD 图谱与六方纤锌矿 CdS (JCPDS:041-1049) 和 MnS (JCPDS:06-0518) 标准卡片的组合一致，无其他杂峰，说明成功制备了 MCS 固溶体。合成的 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 XRD 图谱各个衍射峰位置大致相同，将它们的衍射数据与标准卡片对比，可以确定其成分分别为 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 分别与纯 MCS 复合

后，复合物在衍射角 2θ 为 18.7° 、 22.6° 、 30.2° 和 37.6° 处均能检测到不同程度的特征峰，说明它们与 MCS 成功复合。

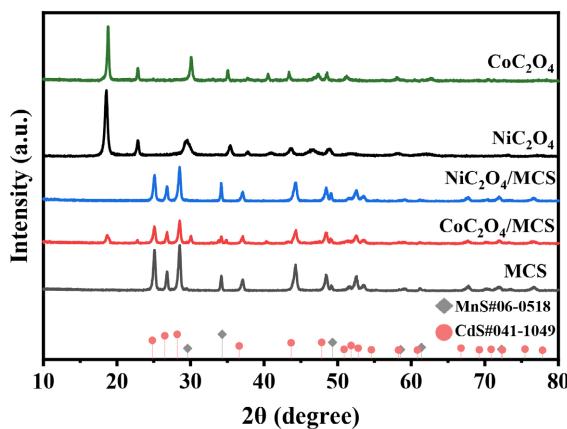


Figure 1. XRD patterns of the materials

图 1. 材料的 XRD 图谱

3.2. SEM 形貌表征结果

为了获得样品的形貌特征，对样品进行了 SEM 表征测试。如图 2(a)所示， $Mn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 为粗细均匀的细棒状纳米结构。图 2(b)和图 2(c)分别为 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的 SEM 图像，可以清楚地观察到 CoC_2O_4 为长方形块状， NiC_2O_4 为不规则球状，表面粗糙不平。图 2(d)~(f)分别为 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 与 MCS 组成的复合物，可以看出纳米细棒状的 MCS 均匀分散在 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 表面，并与它们紧密接触，有利于形成异质结构，从而促进光生载流子的转移。

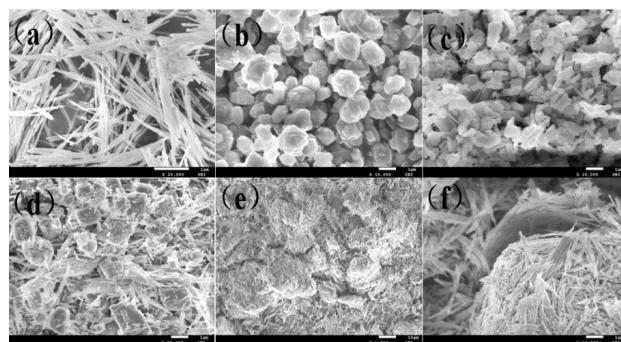


Figure 2. SEM images of (a) MCS, (b) NiC_2O_4 , (c) CoC_2O_4 , (d)

图 2. 材料的 SEM 图: (a) MCS, (b) NiC_2O_4 , (c) CoC_2O_4 , (d)
 CoC_2O_4/MCS , (e) (f) NiC_2O_4/MCS

3.3. 紫外可见漫反射吸收光谱结果分析

为了研究催化剂的光吸收性能，对各样品进行了紫外可见漫反射吸收光谱分析。如图 3 所示，纯 MCS 显示出吸收带边缘约 530 nm ，根据经验公式： $E_g \approx 1240/\lambda_m$ ，估算其禁带宽度为 2.34 eV 。而 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 两种材料在紫外可见光范围内表现出不同的光吸收性能。可以清楚地看出， CoC_2O_4 呈现较好的光响应能力，其的吸收带边缘约 380 nm 处，根据经验公式估算其禁带宽度为 3.26 eV ，只能吸收紫外光。

而 NiC_2O_4 显示出全波段的光吸收能力，具备做为助催化剂的光吸收特性。随着 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的加入而形成的异质结构复合材料光吸收强度变化与纯 MCS 相比变化不大，光吸收边缘略微蓝移，都显示出优异的可见光吸收性能。

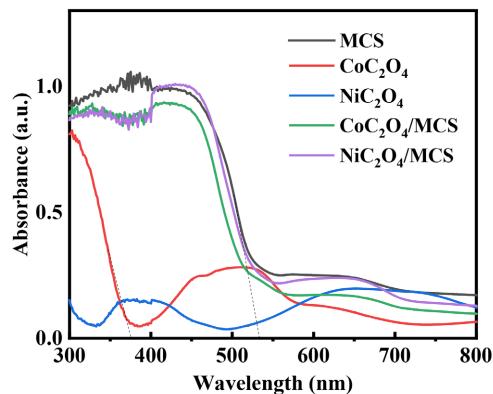


Figure 3. UV-DRS of materials
图 3. 材料的紫外可见漫反射光谱图

3.4. 光电流性能表征结果分析

通过光电化学性质的测试，研究了催化剂中光生载流子的分离和迁移情况。图 4 分别给出了各样品的瞬态光电流响应(图 4(a))和交流阻抗谱图(图 4(b))。图 4(a)显示了 MCS 及其复合材料的光电流响应对比，看出 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的加入显著增加了 MCS 的光电流密度，表明形成的复合异质结构材料的电子空穴复合率降低，从而实现 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的加入提高 MCS 的光催化活性的目的。如图 4(b)的交流阻抗谱图所示， $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 光催化材料的弧径显示最小， $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 次之，说明材料进行复合后电荷转移过程中电阻降低，界面电荷分离速度加快，有利于分解水产氢中载流子的快速分离。

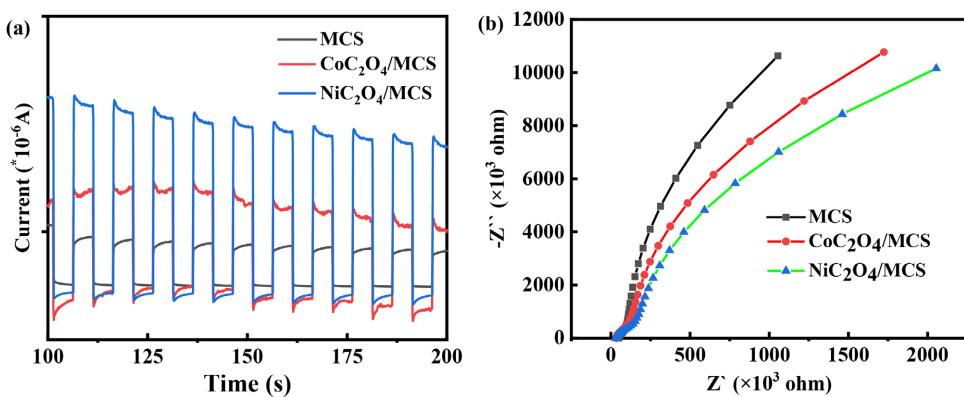


Figure 4. (a) Transient photocurrent responses and (b) EIS Nyquist plots of MCS, $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$
图 4. MCS、 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 光催化材料的(a) 瞬态光电流相应；(b) 电化学阻抗谱图

3.5. 莫特 - 肖特基结果分析

图 5 中斜率为正的莫特 - 肖特基曲线图，表明 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 、 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 三种光催化材料均为 n 型半导体。此外，通过斜率切线在横坐标轴上的截距可以得到， $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 、 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的平带电

位分别为 -0.71 eV 、 -0.51 eV 、 -1.07 eV ，一般情况下，n型半导体导带底与平带电势大致相等，所以其导带电位分别为 -0.51 eV 、 -0.29 eV 、 -0.84 eV 。电位之间存在的差异可表明，可在复合材料的内产生内电场，进而在内电场的作用下，极大促进光生载流子的空间分离效果，增强光催化活性。

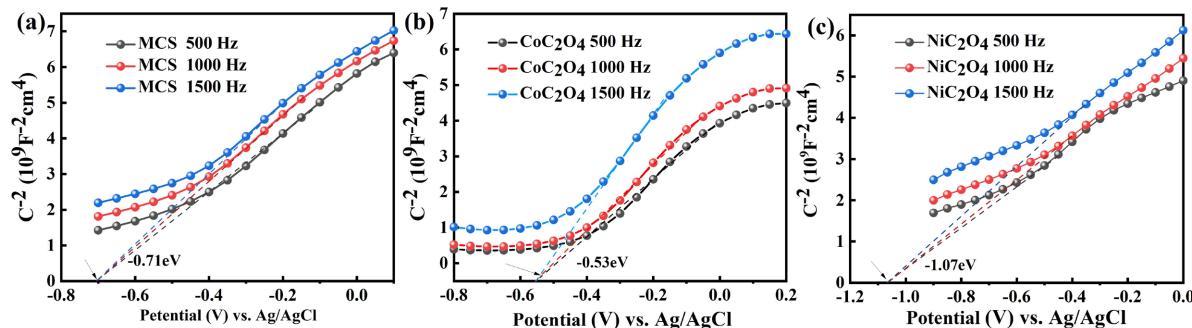


Figure 5. The Mott-Schottky plots of (a) MCS; (b) CoC_2O_4 ; (c) NiC_2O_4
图 5. (a) MCS; (b) CoC_2O_4 ; (c) NiC_2O_4 的莫特 - 肖特基曲线

3.6. 光分解水产氢性能结果分析

本实验通过在可见光照射下光催化分解水制氢来评价催化剂的光催化活性，其实验结果如图 6 所示。单独的 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 没有产氢性能。纯 MCS 在可见光照射下具有较低的产氢能力，产氢速率为 $0.06\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。当将 MCS 与 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 复合后，对应复合物的光催化产氢性能较纯 MCS 相比均得到了明显的提升。加入 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的 MCS 复合材料产氢速率相较于纯 MCS 样品有了明显的提升，分别提高到了 $0.8\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $1.27\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，是原 MCS 的 13 倍和 21 倍。这与 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 和 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 光催化复合材料所形成的不同的异质结构有关系，不同的载流子传输和分离方式影响了其光催化活性。

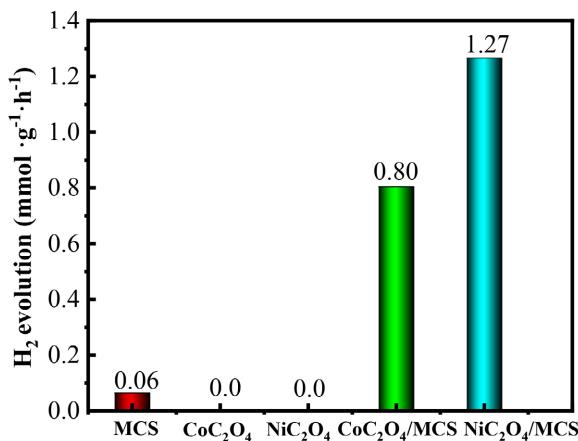


Figure 6. The photocatalytic H_2 production activities of different photocatalysts
图 6. 不同光催化剂的光催化产氢性能图

4. 光催化机理研究

通过系统的材料表征分析和光催化分解水产氢性能测试，本研究对复合光催化剂的光催化作用机理

进行了深入探讨。如图 7(a)所示,对于 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 复合体系,其催化活性的提升可能源于 II型异质结结构机制特点。在光催化反应过程中, MCS 受光激发产生的导带电子在内建电场驱动下,定向迁移至 CoC_2O_4 导带参与 H^+ 的还原反应生成氢气。与此同时,异质界面的构建有效降低了载流子复合概率,使光生电子与空穴的分离效率得到显著提升。与此不同的是,如图 7(b)所示,在可见光激发条件下, MCS 的价带电子(e^-)受激跃迁至导带,同时在价带形成空穴(h^+)。 NiC_2O_4 具有较窄的能带结构呈现类金属特点, MCS 导带光生电子可快速迁移至 NiC_2O_4 并发生富集,进而与溶液中的 H^+ 发生还原反应生成 H_2 气体。价带空穴的持续氧化作用有效促进了光生载流子在 MCS 体系中的分离与迁移。实验结果表明, NiC_2O_4 在复合体系中主要发挥助催化作用:一方面通过构建电子传输通道富集光生电子,另一方面显著提升光生电子-空穴对的空间分离效率,最终使 MCS 固溶体的光催化活性得到显著增强。基于上述分析可知,通过引入过渡金属草酸盐构建异质结构,可有效优化 MCS 固溶体的载流子传输动力学过程,这为开发高效复合光催化剂提供了新的设计思路。

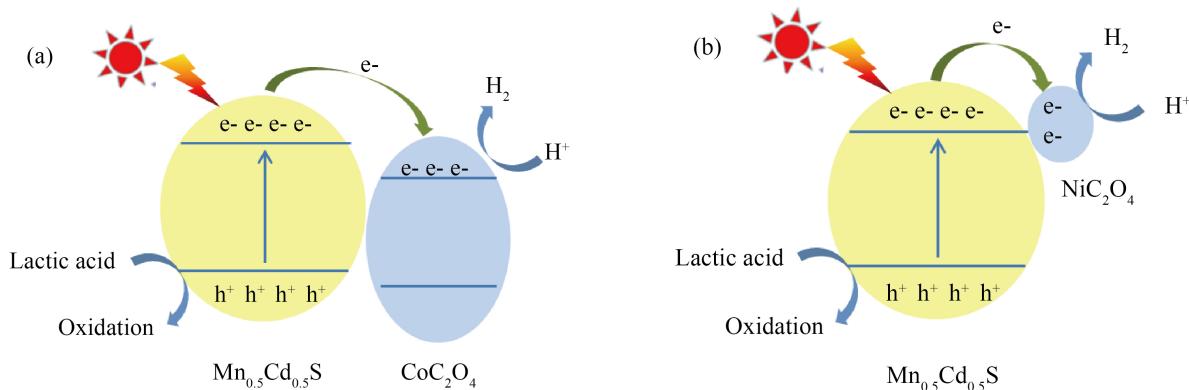


Figure 7. Schematic illustration of the possible mechanism involved in the process of photocatalytic H_2 production over (a) $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$; (b) $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$

图 7. (a) $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$; (b) $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{MCS}$ 的光催化产氢机理示意图

5. 结论

采用湿化学法将配位聚合物与 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 复合,成功构筑 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 复合光催化异质结构材料,相关表征和光催化活性测试结果表明, CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的加入均使光催化产氢性能得到提升,分别是原 $\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 的 13 倍和 21 倍。具有 II型异质结结构的 $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 和具有主-助催化剂结构的 $\text{NiC}_2\text{O}_4/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 都促进了光催化反应中电荷的传输和空间分离,从而都具有优异的光催化产氢性能。因此,本研究为设计和开发高效、稳定的配位聚合物基复合光催化剂提供了新的思路,也为能源短缺问题的解决提供了新的应用前景。

基金项目

这项工作得到了中国国家自然科学基金(No.: 22371165, 22209098, 22405160, 22408211),湖北省自然科学基金项目(Z2024104, Z2023203),教育部的 111 项目(DT20015),湖北三峡实验室开放创新基金项目(SC232001, SK213002)的资助。

参考文献

- [1] Teng, J., Li, W., Wei, Z., Hao, D., Jing, L., Liu, Y., et al. (2024) Coupling Photocatalytic Hydrogen Production with Key

- Oxidation Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202416039. <https://doi.org/10.1002/anie.202416039>
- [2] Tao, X., Zhao, Y., Wang, S., Li, C. and Li, R. (2022) Recent Advances and Perspectives for Solar-Driven Water Splitting Using Particulate Photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, **51**, 3561-3608. <https://doi.org/10.1039/d1cs01182k>
- [3] Hou, D., Zhu, Q., Wang, J., Deng, M., Qiao, X., Sun, B., et al. (2024) Direct Z-Scheme System of UiO-66 Cubes Wrapped with $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ Nanoparticles for Photocatalytic Hydrogen Generation Synchronized with Organic Pollutant Degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **665**, 68-79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.03.111>
- [4] Zhang, H., Gan, S., Hou, D., Qiao, X., Chi, R. and Li, D. (2023) Synergistic Effect of Oxygen Vacancies and Ni Particles over the $ZnWO_4/CdS$ Heterostructure for Enhanced Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities. *Catalysis Science & Technology*, **13**, 1196-1207. <https://doi.org/10.1039/d2cy01872a>
- [5] Guo, H., Chen, W., Qiao, X., Li, C., Sun, B., Hou, D., et al. (2025) Skillful Promotion of Charge Separation via Defect-Mediated Built-In Electric Field and SPR Effect for Enhanced Photocatalytic Activity. *Nano Energy*, **135**, Article ID: 110672. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.110672>
- [6] Wang, J., Huang, L., Sun, B., Zhang, H., Hou, D., Qiao, X., et al. (2024) Efficient Photothermal Catalytic CO_2 Reduction over in Situ Construction $ZnInzS_4@Ni(OH)_2/NiO$ Z-Scheme Heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, **479**, Article ID: 147719. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147719>
- [7] Dai, M., Li, H. and Lang, J. (2015) New Approaches to the Degradation of Organic Dyes, and Nitro- and Chloroaromatics Using Coordination Polymers as Photocatalysts. *CrystEngComm*, **17**, 4741-4753. <https://doi.org/10.1039/c5ce00619h>
- [8] Liu, L., Wu, D., Zhao, B., Han, X., Wu, J., Hou, H., et al. (2015) Copper(II) Coordination Polymers: Tunable Structures and a Different Activation Effect of Hydrogen Peroxide for the Degradation of Methyl Orange under Visible Light Irradiation. *Dalton Transactions*, **44**, 1406-1411. <https://doi.org/10.1039/c4dt02440k>
- [9] Zhang, Y., Lu, Z., Guo, M., Bai, Z. and Tang, B. (2016) Porous CoC_2O_4 Nanorods as High Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *JOM*, **68**, 2952-2957. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2126-4>
- [10] Wei, Y., Ren, X., Ma, H., Sun, X., Zhang, Y., Kuang, X., et al. (2018) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Derived Co_3O_4 nanorods Array: A High-Efficiency 1D Electrocatalyst for Alkaline Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Communications*, **54**, 1533-1536. <https://doi.org/10.1039/c7cc08423d>
- [11] Wang, X., He, P., Yang, Y., Zhang, F., Tang, J. and Que, R. (2020) *In Situ* Synthesis of Fe-Doped NiC_2O_4 Nanorods for Efficient Oxygen Evolution Activity and Overall Water Splitting. *Electrochimica Acta*, **345**, Article ID: 136228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136228>
- [12] Zhang, L., Hao, X., Jian, Q. and Jin, Z. (2019) Ferrous Oxalate Dehydrate over CdS as Z-Scheme Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Solid State Chemistry*, **274**, 286-294. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.040>
- [13] Fan, X., Zhang, L., Li, M., Wang, M., Zhou, X., Cheng, R., et al. (2016) α -Ferrous Oxalate Dihydrate: A Simple Coordination Polymer Featuring Photocatalytic and Photo-Initiated Fenton Oxidations. *Science China Materials*, **59**, 574-580. <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5064-y>
- [14] Yang, X., Sun, W., Li, B., Dong, Y., Huang, X., Hu, C., et al. (2024) P-Doped $Mn_{0.5}Cd_{0.5}S$ Coupled with Cobalt Porphyrin as Co-Catalyst for the Photocatalytic Water Splitting without Using Sacrificial Agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **655**, 779-788. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.11.051>
- [15] Qian, H., Cao, L., Liao, S., Xie, S., Xiong, X. and Zou, J. (2023) Construction of Noble-Metal-Free $FeWO_4/Mn_{0.5}Cd_{0.5}S$ Photocatalyst to Optimize H_2 Evolution Performance in Water Splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 8514-8525. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.284>