

TiO₂ 表面 NiO 光催化活性中心的构建及其光催化析氢性能研究

吴玉琪^{1,2} 吕功煊^{*,1} 李树本¹

(¹ 中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 本文采用离子快速注入法, 在低温条件下利用微量 NiO 物种对 TiO₂ 光催化剂表面微结构进行了修饰和改性, 构建了 NiO 光催化反应活性中心。研究表明, Ni 物种是以 TiO₂-NiO-H 形式存在于 TiO₂ 表面; 相对于未修饰的 TiO₂ 光催化剂, NiO 的修饰很大程度上提高了其光催化析氢性能, 在最佳条件下, 放氢速率由 1.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 241.4 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。另外, Ni 物种含量, 热处理温度, 乙醇电子给体浓度, 催化剂悬浮浓度对光催化析氢性能也有明显的影响。光电化学实验结果表明, NiO 的表面修饰能够产生有效的光催化反应活性中心, 增强了光生电子-空穴电子对的分离效果。所制备的光催化剂采用 X 射线粉末衍射(XRD), 光电子能谱(XPS)等技术进行表征。

关键词: NiO 修饰; TiO₂; 光催化; 析氢; 光电化学

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0476-07

Fabrication of NiO Photocatalytic Active Center over TiO₂ and Photocatalytic Properties for H₂ Production

WU Yu-Qi^{1,2} LÜ Gong-Xuan^{*,1} LI Shu-Ben¹

(¹State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The surface microstructure of TiO₂ photocatalysts was modified and optimized with NiO-H species at low-temperature using ion quick-impregnation method. The catalysts were characterized with X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectrometer (XPS). The results show that a small amount of Ni²⁺ ion was deposited on the surface of TiO₂ in TiO₂-NiO-H form, an appropriate amount of NiO modified on TiO₂ photocatalyst exhibited a great improvement in hydrogen production as compared with the bare TiO₂, and under the optimal condition, the hydrogen production rates have increased from 1.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ to 241.4 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$. The Ni content, heat-treatment, ethanol content, pH value, and catalyst content have obvious effects on the hydrogen production rate. The results of the photoelectrochemical studies show that the appropriate amount of NiO modified on TiO₂ photocatalyst could produce photocatalytic reaction sites -TiO₂-NiO-H for the photoinduced hole, and enhance the separation of the photo-induced electron-hole pairs.

Key words: NiO modification; TiO₂; photocatalysis; H₂ production; photoelectrochemistry

收稿日期: 2009-09-07。收修改稿日期: 2009-11-23。

973、863(No.2007CB613305, 2009CB220003, 2009AA05Z117)和中国科学院太阳能行动计划(KGCX2-YW-390-1, KGCX2-YW-390-3)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gxlu@lzb.ac.cn, Tel/Fax: 0931-4968178

第一作者: 吴玉琪, 男, 36 岁, 在职博士生, 助理研究员; 研究方向: 光催化。

近年来,随着传统能源(特别是石油和煤炭资源)的短缺和环境问题的日益加剧,可再生能源资源的开发和利用引起了全社会的广泛关注,人们早已尝试发展新的可再生能源来应对这一重大的社会问题。氢能是最有前景的石油替代能源之一。从可再生资源中获取氢气的途径很多,但是寻找一种高效的、环境友好的途径是十分重要的研究课题。半导体氧化物粒子光催化和配位催化光催化分解水及有机物水溶液制取氢气,因其安全、无二次污染、太阳能资源丰富而倍受关注^[1-4]。自从TiO₂半导体电极 Honda-Fujishima 效应报道以来^[5],利用各种氧化物半导体分解水制取氢已经在催化、电化学、光化学、材料化学、有机化学和无机化学领域受到了广泛关注。然而,光催化分解水制取氢气效率目前仍然较低,许多学者尝试各种方法以提高太阳能的利用效率。

修饰或掺杂的TiO₂光催化剂能够有效地提高光催化分解水制氢的效率^[6-9],许多改性技术如金属离子沉积,贵金属担载,过渡金属和稀土金属离子修饰等广泛应用于TiO₂光催化剂的修饰。非金属元素(N,F,C,S,P等)掺杂和修饰TiO₂能够将其光响应范围不同程度地向可见光区域红移,其源于价带(VB)位置的上移而使得半导体禁带变窄^[10]。由于大多数贵金属的Fermi能级低于TiO₂,因此许多研究发现贵金属如Pt,Au,Pd,Rh,Ag等能有效增强TiO₂的光催化效率^[11-13],光生电子能够较容易地从TiO₂导带(CB)迁移到沉积在TiO₂表面的金属粒子,从而大大降低析氢过电位和光生电子-空穴对复合的几率。同时,光生电子的还原反应和光生空穴的氧化反应在不同的反应中心进行,在这种条件下相对于纯的TiO₂光催化剂,逆反应速率会明显降低。

许多研究者发现,一些过渡金属、稀土和碱土金属的掺杂和修饰如Fe,Mn,Mo,Ru,Os,Cr,Co,Ni,Cu,Zn,Be,La,Ce,Er,Pr,Gd,Nd,Sm等能够不同程度地提高TiO₂的光催化活性^[14-20]。相对于其它金属离子的修饰和掺杂,Ni离子表面修饰的TiO₂析氢光催化剂报道相对较少。Kudo等^[21]于1987年报道了一个NiO担载的锐钛矿型TiO₂析氢光催化剂反应体系。他们研究发现,NiO(1.5wt%)-TiO₂光催化剂能够在NaOH水溶液体系中(3 mol·L⁻¹)将H₂O分解成H₂和O₂,而NiO的主要作用之一是在光催化反应过程中作为析氢的活性中心,同时也对光催化产生的催化剂表面吸附态O₂进入气相有协助作用。最近,Sreethawong等^[22]在有模板剂存在的条件下采

用一步溶胶-凝胶法合成了负载NiO的介孔TiO₂光催化剂,并考察了其光催化析氢性能,Jing等^[23-24]也报道了Ni掺杂介孔TiO₂光催化剂及其在甲醇水溶液体系中的光催化析氢性能,发现Ni²⁺离子与介孔框架紧密结合成一体形成浅俘获中心,从而大大提高了介孔TiO₂光催化剂的光催化活性。染料敏化也被证明是一种制备高效可见光制氢催化的方法^[25-26]。Yu等^[27]研究了Ni掺杂TiO₂薄膜光催化降解甲基橙的性能,发现p-n结的结构对于提高其光催化活性起到了关键作用。Chen等^[28]在光催化还原Cr₂O₇²⁻光催化氧化罗丹明B的实验中得出了类似的结论。然而,有关NiO修饰的P25 TiO₂(Degussa)光催化剂析氢性能的研究,特别是有关NiO物种对P25 TiO₂光催化剂表面微结构和活性中心的修饰行为报道很少。

本工作系统研究了NiO对P25 TiO₂光催化剂表面微结构和活性中心的修饰行为及析氢性能的影响,包括低温条件下离子表面快速注入法制备催化剂、制备条件的优化、光催化析氢性能的考察、催化剂表面微结构特征和光电化学行为研究等。

1 实验部分

1.1 光催化剂制备

NiO-TiO₂粉末光催化剂是用商品化的TiO₂(Degussa P25,约80%的锐钛矿,20%的金红石;比表面积50 m²·g⁻¹;粒子尺寸20~50 nm)与六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)在低温条件下采用离子表面注入法制备:根据不同的Ni含量($m_{\text{Ni}}/m_{\text{TiO}_2} \times 100\text{wt}\%$),一定量的Ni(NO₃)₂·6H₂O乙醇溶液与TiO₂粉末混合。首先将一定量的TiO₂粉末超声分散于40 mL乙醇中,然后在剧烈搅拌下快速加入化学计量的Ni(NO₃)₂·6H₂O乙醇溶液,持续搅拌,在红外灯(200 W)下缓慢烘干。将所得粉末4等份,分别在373、473、573、673 K空气气氛中焙烧2 h。所得催化剂样品标记为Ni含量NiP25-焙烧温度,如0.2NiP25-373 K,0.4NiP25-373 K,0.8NiP25-473 K等。

1.2 催化剂表征

采用ESCALAB210-XPS光电子能谱仪(VG Scientific,Mg靶,C1s校正到285.00 eV)分析和表征催化剂化学组成和化学状态;用D/max RB X射线粉末衍射仪分析和表征催化剂的晶相构成(Cu靶辐射源, $\lambda=0.15418$ nm,石墨单色器滤波,闪烁计数计量X射线强度;工作电压/电流:40 kV/30 mA;扫描

范围: $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。

1.3 光催化析氢评价

光催化析氢实验在密封的石英光反应器(105 mL)中进行:磁力搅拌,室温反应;所用光源为 200 W 高压汞灯,催化剂用量 20 mg,反应乙醇水溶液 70 mL(乙醇体积浓度 20vol%)。光催化反应前向光反应器中导入氩气(40 min),消除反应器中的空气氧和乙醇水溶液中的溶解氧,以确保光反应是在无氧条件下进行。光反应进行到所设定的反应时间点时,从光反应器气相中抽取 0.5 mL 气样,用气相色谱工作站(上海科创 GC8800, 13X 分子筛填充柱,柱长 2 m;恒温条件下的进样口温度、柱温、检测室温度依次为室温、50、70 $^\circ\text{C}$;载气为氩气,流速 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;TCD 热导检测)离线分析氢气含量。通过色谱分析得到的氢气含量计算总析氢量和平均析氢速率。

1.4 工作电极的制备及光电化学实验

电化学工作电极的制备:本实验中,将所制备的系列粉末催化剂超声分散于水中(浓度约为 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)形成悬浮液,然后吸取几滴悬浮液(约为 1.0 mL)滴在处理干净的 ITO(钢锡金属氧化物)导电玻璃导电面上(2.0 $\text{cm}\times 5.0\text{ cm}$),在 200 W 的红外灯下缓慢烘烤,最后在表面形成一层薄膜层,所制备的工作电极接触电解质和光辐射是几何面积约为 1.6 cm^2 的圆形表面。

所有光电化学实验是在带有石英窗口(用于光照)的标准三电极系统中进行:包括工作电极(制备方法如上面所示),饱和甘汞参比电极,铂丝对电极;支持电解质为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 乙醇水溶液(乙醇浓度 20vol%, pH=6.5)。CHI-660 型电化学工作站(上海科华)用于电势控制,偏压调节,以及光电流和光

电压的记录。实验中所报道的电压或电势都是相对饱和甘汞电极值(SCE),所用光源为 200 W 高压汞灯,光电极薄膜采用光电化学池侧面光照方式。

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成与结构分析

当 Ni^{2+} 乙醇溶液与 TiO_2 混合时,水合 Ni^{2+} 离子与 TiO_2 表面 $\cdot\text{OH}$ 自由基结合形成 $-\text{Ti}-\text{O}-\text{NiO}$ 物种^[29-30]。如图 1 所示,在所有样品中,观察到了典型的锐钛矿型 TiO_2 ($2\theta=25.3^\circ, 48.1^\circ$) 和金红石型 TiO_2 ($2\theta=27.4^\circ, 36.1^\circ$) 的 XRD 衍射峰,不过即使在 673 K 热处理后, NiO 物种的 XRD 衍射峰并没有被观察到,而 TiO_2 衍射峰基本没有变化,这说明 NiO 物种是分散于 TiO_2 表面,同时 NiO 物种的修饰和热处理过程对 TiO_2 晶相结构和物相组成并没明显的影响。

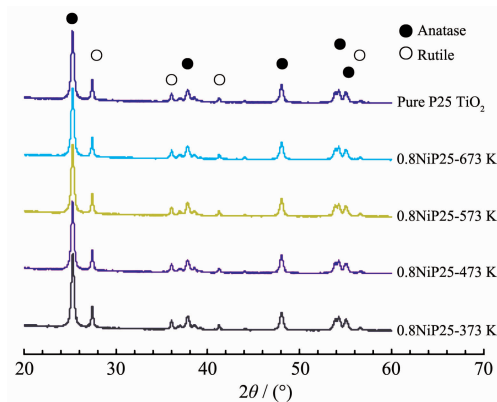


图 1 NiO 修饰的及纯 TiO_2 光催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the pure and NiO modified TiO_2 photocatalysts

为研究催化剂表面化学组成和元素化学状态, XPS 技术应用催化剂的表征和分析,结果如图 2A,

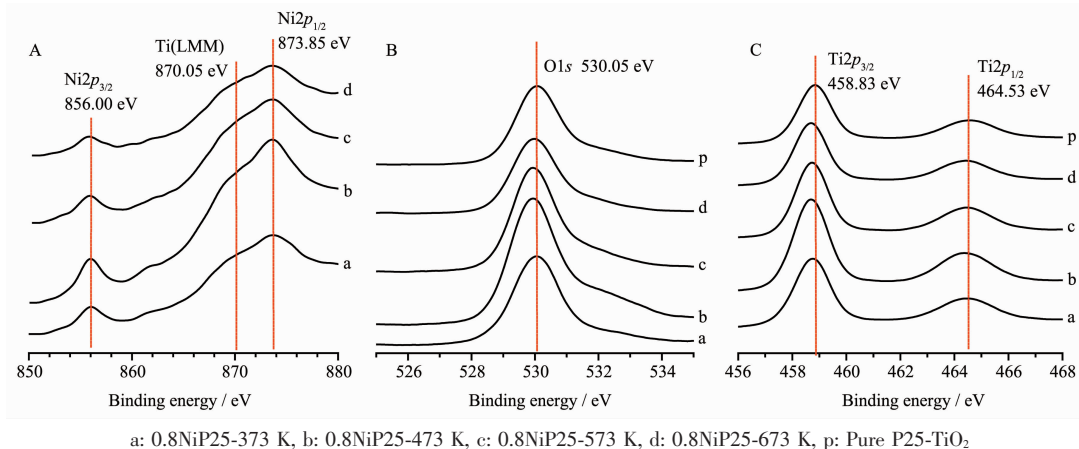


图 2 NiO 修饰的及纯 TiO_2 光催化剂的 XPS 图

Fig.2 XPS profiles of pure TiO_2 and NiO modified TiO_2 photocatalysts

B和C所示。在图2A中,有3个XPS峰,电子结合能分别为856.00、870.05和873.85 eV。其中电子结合能分别为856.00和873.85 eV的双峰归结为Ni2p峰(Ni2p_{3/2}:856.0 eV;Ni2p_{1/2}:873.85 eV)。电子结合能值为870.05 eV的峰为Ti LMM峰。一般来说,经过焙烧处理的Ni物种在催化剂表面会以NiO形式存在,但Ni2p_{3/2}和Ni2p_{1/2}的电子结合能近于Ni(OH)₂而非NiO,这很可能是由于NiO物种表面高度羟基化(·OH自由基),并以高活性结构-TiO-NiO-H形式存在。在热处理过程中(373~673 K),如表1所示,电子结合能(BE)值只有微小的变化,这与修饰在TiO₂表面的NiO物种含量较低有关。Ni2p_{3/2}, Ti2p_{3/2}和O1s的BE值微小变化与-TiO-NiO-H结构的物种有关,如图2A和B所示,Ni2p_{3/2}和O1s的BE值随着热处理温度的提高略有减小,主要归结为热处理过程中-TiO-NiO-H结构表面羟基自由基·OH的离解。对于Ti2p_{3/2}(如图2C所示),相对纯的TiO₂(曲线p),BE值略有减小,主要归结为TiO₂表面原子氧与NiO-H物种之间相互作用的影响。

表1 由XPS谱图得到的Ti2p_{3/2}, Ni2p_{3/2}和O1s电子结合能值

Table 1 Binding Energy value of Ti2p_{3/2}, Ni2p_{3/2} and O1s gained from the XPS spectra

Samples		Binding energy / eV		
		Ti2p _{3/2}	Ni2p _{3/2}	O1s
d	0.8NiP25-673 K	458.68	855.90	529.96
e	0.8NiP25-573 K	458.70	856.00	529.93
b	0.8NiP25-473 K	458.70	856.00	529.93
a	0.8NiP25-373 K	458.75	856.10	530.02
p	Pure P25-TiO ₂	458.85	—	530.07

2.2 光催化剂析氢性能研究

我们考察了NiO物种对TiO₂光催化剂光催化乙醇水溶液析氢性能的影响,结果如图3和4所示。实验结果表明,NiO物种改性的TiO₂催化剂样品光催化析氢活性远远高于未改性TiO₂。以样品0.8NiP25-373 K为例,8 h内的平均析氢速率从0.7 μmol·h⁻¹提高到93.8 μmol·h⁻¹。另外,如图3所示,所制备的改性催化剂在实验时间内表现出了较高的稳定性。光催化活性的增强,主要原因在于适量的羟基化NiO物种在TiO₂催化剂表面修饰,具有p型半导体氧化物结构性质,与TiO₂结合形成p-n结,能有效地收集光生空穴,相对于纯的TiO₂催化剂,NiO物种在TiO₂催化剂表面修饰促进了光生电

子/空穴对的分离效果,从而有效地提高了光催化析氢性能。

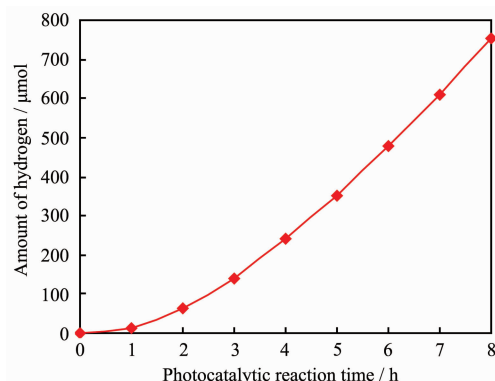


图3 光催化剂样品0.8NiP25-373 K的光催化析氢反应特征曲线

Fig.3 Characteristic curve of H₂ generation over 0.8NiP25-373 K photocatalyst

如图4所示,NiO物种在TiO₂催化剂表面修饰的含量(即注入量)对光催化析氢性能有明显的影响,随着Ni含量的增加,光催化析氢速率呈现出先增加后下降的趋势,最佳Ni含量约为0.8Ni(0.8wt%)。原因归结为过量NiO活性中心的存在,会成为电子/空穴对的复合活性中心,从而增加了光生电子和空穴的复合几率,降低了光转换效率。

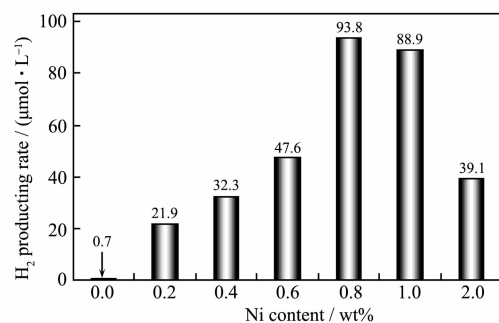


图4 不同Ni含量光催化剂的光催化析氢性能

Fig.4 Photocatalytic properties for H₂ generation obtained at the different Ni contents

另外,催化剂的热处理对析氢速率也有一定的影响,结果如图5所示。随着热处理温度的提高(从373 K到673 K),光催化析氢速率逐渐降低,最佳热处理温度约为373 K。我们能够肯定的是在这样的处理时间和时间内,对TiO₂催化剂晶相结构不会有影响^[31],但是经过较高温度的热处理后,Ni2p、O1s和Ti2p的BE值有轻微变小的趋势(如图2,a,b,c和d所示),这意味着热处理会减弱NiO物种和TiO₂的结合,同时也会降低NiO物种表面羟基化程度,从而降低了光催化析氢效率。

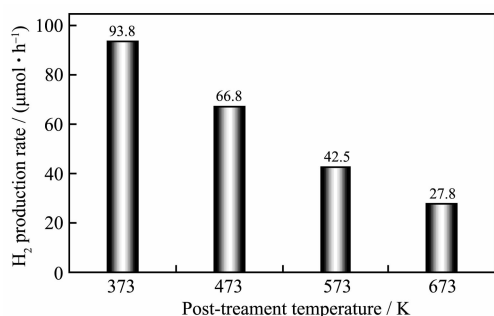
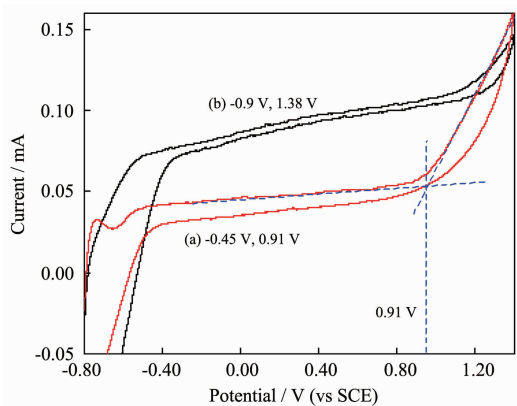


图 5 不同热处理温度下催化剂的光催化析氢性能 (0.8wt% Ni 含量)

Fig.5 Photocatalytic properties for H₂ generation obtained at the different heat-treatment temperatures (0.8wt% Ni content)

2.3 光电化学行为研究

采用循环伏安法 (Cyclic-Voltammetry, CV) 对 NiO 物种修饰前后 TiO₂ 光催化剂的光电化学析氢行为进行了研究, NiO 物种修饰前后的光析氢电势和光氧化乙醇电势如图 6 所示。CV 曲线 a 和 b 分别是 NiO 物种修饰的 TiO₂ (0.8NiP25-373 K) 和纯 TiO₂ 光催化剂。我们可能清楚地看到, 纯 TiO₂ 光催化剂光析氢电势和光氧化乙醇电势依次为 -0.39 V 和 1.38 V, NiO 物种修饰后为 -0.45 V 和 0.91 V。从光氧化还原电势变化情况看, NiO 物种修饰对光析氢电势影响相对较小, 但对光氧化乙醇电势影响明显。在存在电子给体乙醇的情况下, NiO 物种修饰前后光分解水的电压分别为 1.77 V 和 1.36 V。由此我们可以确定, 在 TiO₂ 表面构建 NiO 物种活性中心更有助于光生空穴的消耗和迁移, 增强了光生电子/空穴对



Solution: 0.1 mol · L⁻¹ Na₂SO₄, 20vol% ethanol-water, Scan rate: 50 mV · s⁻¹

图 6 样品 0.8NiP25-373 K (a 曲线) 和纯 TiO₂ 循环伏安曲线 (b 曲线)

Fig.6 CV curves for the sample 0.8NiP25-373 K (a) and pure TiO₂ photocatalyst (b)

的分离效果, 从而表现出较高的析氢效率。

2.4 光催化析氢反应条件的优化

NiO 改性的 TiO₂ 粒子光催化析氢反应条件优化, 即反应体系 pH 值, 电子给体乙醇浓度, 催化剂悬浮浓度等与析氢速率的相关性如图 7, 8 和 9 所示。

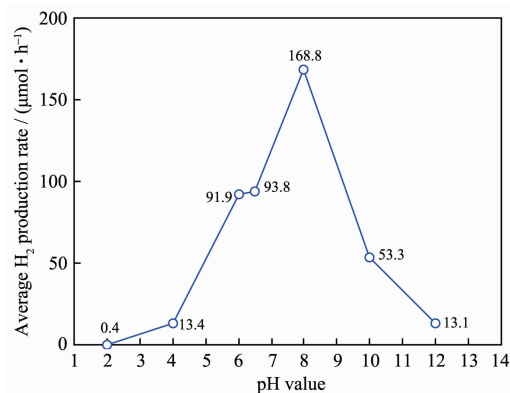


图 7 不同 pH 值下的光催化析氢性能

Fig.7 Photocatalytic properties for H₂ generation obtained at the different pH values

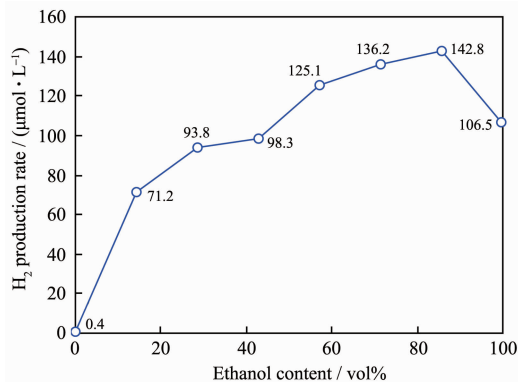


图 8 不同乙醇浓度下的光催化析氢速率

Fig.8 Photo-evolving H₂ rate obtained at the different ethanol contents

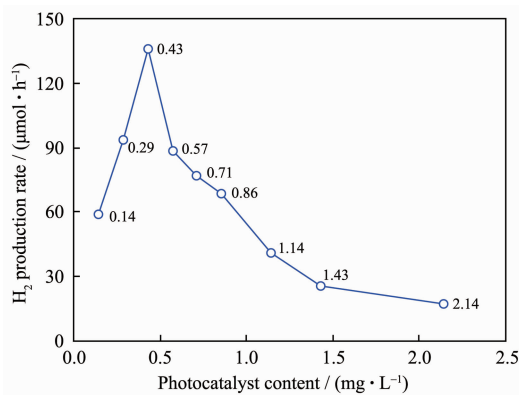


图 9 不同催化剂浓度下的光催化析氢速率

Fig.9 Photo-evolving H₂ rate obtained at the different catalyst contents

本实验中, 在电子给体乙醇浓度和催化剂悬浮

浓度保持不变的条件下,用稀NaOH和HCl溶液调节反应体系的pH值,结果如图7所示,反应体系的pH值对光催化析氢速率有明显的影响。从图中可以清楚地看到,当pH值在中性或接近中性的范围内(6~8)有较高的光催化析氢速率,而在碱性(pH>8)或酸性(pH<6)条件下析氢速率有所下降。主要是由于pH值的变化会影响半导体带边电势的变化,以及催化剂表面物理化学特性,如表面羟基自由基·OH浓度等。其次,pH值的变化也会影响电子给体乙醇在催化剂表面吸附的物理化学状态,质子浓度和电子给予能力。另外在强碱性或强酸性条件下TiO₂粒子表面光催化反应活性中心NiO物种化学稳定性也会下降,从而影响光催化反应效率。

电子给体乙醇起始浓度对光催化析氢速率的影响如图8所示。从图中可以看到,光催化析氢速率随着乙醇起始浓度的增加逐渐增大,直到反应体系中含水量很低时才开始下降,最佳乙醇起始浓度约为85.7vol%(60 mL乙醇与10 mL水混合),这一点与我们早期研究过的贵金属担载修饰的Pt/TiO₂反应体系大不相同^[32],这可能与反应活性中心NiO物种表面对有机物和水分子吸附能力差异性有关。同时也能看到,当未加入电子给体时,光催化析氢速率非常低,这也说明电子给体的加入对于提高光催化反应效率是很有必要的,也意味着以有机污染物作为电子给体时,可以同步实现有机污染物光降解和光催化析氢。另外当无水乙醇(99.7vol%)与催化剂直接作为反应体系时,光催化析氢速率明显下降,主要是由于光催化析氢反应中存在电子给体分子和水分子在催化剂表面有竞争吸附现象存在。虽然水分子在催化剂表面的吸附能力比乙醇强,但当水的含量非常小时,会降低水分子的吸附能力。

人们对光催化反应体系中光催化剂用量的关注度并不高,而且文献报道的实验中催化剂用量往往各不相同,原因是多方面的,既有催化剂粒度和比表面积大小的差异性,也有研究者的习惯性不同。但从应用前景考虑,有必要考察光催化反应体系中催化剂用量对其析氢速率的影响。本实验研究结果如图9所示,随着光催化剂悬浮浓度的增大,光催化析氢速率开始迅速增加,随后呈现出明显的下降趋势。光催化剂最佳悬浮浓度约为0.43 mg·L⁻¹(即30 mg光催化剂分散于70 mL乙醇水溶液中)。

可以看到光催化剂悬浮浓度过大会降低析氢速率,原因是多方面的。首先在于,对于一个光源和反应器已经确定的特定反应体系而言,光照的几何面积和淘汰可提供的光子强度是一定的,用来吸收这些光子的催化剂量是有一定限度的,过多催化剂粒子的存在会降低光照深度,影响光吸收效率;同时过多催化剂粒子的存在,由于粒子间的相互碰撞概率过高,会加快光生电子/空穴对的复合,从而降低光催化析氢速率。

有一点需要指出的是,在评估光转换效率方面,由于纯TiO₂的光催化析氢速率很低^[33],而且由于计算方法的差异性存在,我们只采用商业化的纯P25 TiO₂作为对照样品,在同等最佳反应条件下(pH约为6.5;乙醇浓度为85.7vol%;催化剂悬浮浓度0.43 mg·L⁻¹),得到的结果是:纯P25 TiO₂催化剂的光催化析氢速率为1.1 μmol·h⁻¹,NiO修饰的TiO₂催化剂的光催化析氢速率为241.4 μmol·h⁻¹。

3 结 论

经过上面的分析和讨论,可得出以下几点结论:

(1) 通过在TiO₂催化剂表面修饰和构建NiO光催化活性中心-TiO₂-NiO-H,能够有效地提高光催化分解乙醇水溶液析氢的效率,并表现出较好的光催化稳定性。光电化学实验也证实了NiO物种光催化活性中心的构建,能够有效地分离和转移光生电子和空穴,同时也能降低水的还原和乙醇氧化的过电位。

(2) 低温离子表面快速注入法是一种简单快捷、修饰量易控、反应条件温和的反应方法,也是修饰和构建光催化剂表面反应活性中心的有效手段之一。

(3) 在本实验条件下,NiO物种以小尺寸高分散状态结合于TiO₂催化剂表面,热处理过程对TiO₂催化剂的结构没有明显的影响,但对表面活性中心NiO物种的化学状态及物理化学性质有影响,最佳处理温度约为373 K。NiO物种的修饰量对光催化析氢效率有明显影响,最佳修饰量约为0.8Ni(wt%)。

(4) 光催化反应条件优化结果表明,本实验体系在pH 6~8、催化剂悬浮浓度为0.43 mg·L⁻¹、电子给体乙醇含量为85.7vol%时具有最高的析氢效率。NiO修饰前后TiO₂催化剂的光催化析氢速率分别为1.1和241.4 μmol·h⁻¹。

参考文献:

- [1] Kudo A. *Catal. Surv. Asia*, **2003**, **7**(1):31-38
- [2] CHEN Ying-Wu(陈英武), LI Shu-Ben(李树本). *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), 1981, **2**(1):48-82
- [3] LI Qiu-Ye(李秋叶), LU Gong-Xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)*(*Fenzi Cuihua*), **2007**, **21**(6):590-598
- [4] LI Min(李敏), LI Yue-Xiang(李越湘), PENG Shao-Qing(彭绍琴), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(*Fenzi Cuihua*), **2008**, **22**(2):166-171
- [5] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [6] Lu G X, Li S B. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **1996**, **97**(1/2): 65-72
- [7] YANG Xi-Kun(杨喜昆), HU Xian-Zhi(胡显智), HE Bing(何兵), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(*Fenzi Cuihua*), 2009, **23**(4): 366-371
- [8] Wu Y Q, Lu G X, Li S B. *Catal. Lett.*, **2009**, **133**(1/2):97-105
- [9] Wu Y Q, Lu G X, Li S B. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(22): 9950-9955
- [10] Asahi R, Morikawa T, Ohwako T, et al. *Science*, **2001**, **293**: 269-271
- [11] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, et al. *Water Res.*, **2004**, **38**:3001-3008
- [12] Bardos E S, Czili H, Horvath A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, **154**:195-201
- [13] LI Qiu-ye(李秋叶), DU Chuan-Chao(杜全超), LU Gong-Xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)*(*Fenzi Cuihua*), **2008**, **22**(2):171-181
- [14] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **84**:13669-13679
- [15] Litter M I. *Appl. Catal. B*, **1999**, **23**:89-114
- [16] Dvoranova D, Brezova V, Mazur M, et al. *Appl. Catal. B*, **2002**, **37**:91-105
- [17] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *J. Catal.*, **2002**, **207**:151-157
- [18] Paola A D, Marci G, Palmisano L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**:637-645
- [19] Jin Z L, Lu G X. *Energy & Fuel*, **2005**, **19**(3):1126-1132
- [20] Li Y X, Lu G X, Li S B. *Appl. Catal. A*, **2001**, **214**(2):179-185
- [21] Kudo A, Domen K, Maruya K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, **133**(6):517-519
- [22] Sreethawong T, Suzuki Y, Yoshikawa S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2005**, **30**(10):1053-1062
- [23] Jing D W, Zhang Y J, Guo L J. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **415**(1/2/3):74-78
- [24] Jin Z L, Zhang X J, Li Y X, et al. *Catal. Commun.*, **2007**, **8**(8):1267-1273
- [25] Zhang X J, Jin Z L, Li Y X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(6):2630-2635
- [26] Li Q Y, Lu G X. *J. Power Sources*, **2008**, **185**(1):577-583
- [27] Yu H, Li X J, Zheng S J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **97**(1):59-63
- [28] Chen S F, Zhang S J, Liu W, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, **155**(1/2):320-326
- [29] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2000**, **1**:1-21
- [30] Lee W Y, Ko Y G. *Catal. Lett.*, **2002**, **83**:157-160
- [31] WU Yu-Qi(吴玉琪), LÜ Gong-Xuan(吕功煊), LI Shu-Ben(李树本). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(3):309-314
- [32] WU Yu-Qi(吴玉琪), LÜ Gong-Xuan(吕功煊), ZHOU Quan(周全), et al. *J. Mole. Catal. (China)*(*Fenzi Cuihua*), **2002**, **16**(2):101-106
- [33] Wu Y Q, Lu G X, Li S B. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2006**, **181**(2/3):263-267