

TiO₂ 纳米管双室光电化学池光催化制氢的研究

孙 艳¹ 闫康平^{*2}

(¹ 成都大学工业制造学院, 成都 610106)

(² 四川大学化工学院, 成都 610065)

摘要: 以阳极氧化法在纯钛表面制备了高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列, 并通过 SEM 观察其表面形貌。采用双室光电化学池制氢体系, 利用太阳光照 TiO₂ 产生的光电压与双室电解液 pH 差产生的化学偏压的协同效应, 不施加外加电压, 可直接在阴极室还原制取氢气。通过在碱性电解液中添加乙二醇为电子给体, 将光解水制氢与有机物的降解耦合为一体, 提高太阳能的利用率, 同时考察了阳极室电解液中添加不同含量乙二醇对 TiO₂ 纳米管光阳极的光电化学性能及产氢量的影响。实验结果表明, 乙二醇的添加降低了光生电子-空穴对的复合几率, 使 TiO₂ 纳米管的光电流、光电压、产氢量得到显著提高。当添加乙二醇的浓度为 10vol% 时光电流达到 13.7 mA·cm⁻², 无外加电压条件下, 双室光电化学池中的产氢速率最高达到 3.8 μmol·min⁻¹·cm⁻²。

关键词: TiO₂ 纳米管; 光电化学性能; 光催化; 制氢

中图分类号: O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2740-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.376

Photocatalytic Hydrogen Generation of TiO₂ Nanotubes in a Two-Compartment Photoelectrochemical Cell

SUN Yan¹ YAN Kang-Ping^{*2}

(¹School of Industrial Manufacturing, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(²School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Highly ordered TiO₂ nanotube arrays were synthesized by electrochemical anodic oxidation of titanium foil, and the morphology of sample was characterized by FESEM. Hydrogen generation without applying any external voltage was carried out in the two-compartment photoelectrochemical (PEC) cell. The pH difference between acidic electrolyte and alkaline electrolyte could generate a chemical bias. Due to the synergetic effect of chemical bias and the photovoltage of TiO₂ produced under solar light illumination, efficient hydrogen production was achieved. Hydrogen generation coupled with the degradation of organic pollutants was obtained by adding ethylene glycol into alkaline electrolyte, which enhanced the utilization of solar energy. The effect of ethylene glycol additive concentration on the photoelectrochemical properties and hydrogen production was investigated. The results indicated that the photocurrent, photovoltage and hydrogen production of TiO₂ nanotube photoanode were significantly improved due to the addition of ethylene glycol, which efficiently reduced the recombination of photogenerated electrons and holes. Addition of 10vol% ethylene glycol produced a photocurrent density of 13.7 mA·cm⁻². Without any external applied voltage, the maximum hydrogen production rate of 3.8 μmol·min⁻¹·cm⁻² was obtained.

Key words: TiO₂ nanotubes; photoelectrochemical properties; photocatalysis; hydrogen generation

收稿日期: 2014-04-20。收修改稿日期: 2014-08-21。

成都大学校青年基金(No.20805084)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yankp@scu.edu.cn

随着能源危机和环境污染问题的日益严重,寻求开发一种清洁的、可再生的能源已成为众多学者的研究热点。自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]首次成功利用 TiO₂ 半导体分解水制氢以来,利用取之不尽的太阳能光催化分解水制氢为解决能源危机和环境污染问题提供了一条新的途径。TiO₂ 以其化学稳定性好、无毒、无污染、催化性高等特点成为太阳能制氢最有应用前景的半导体光催化材料^[2-4]。目前广泛研究的 Pt/TiO₂ 粉末悬浮体系^[5-7]由于阴阳极未隔开,光生电子-空穴对极易复合,且分解产物氢气和氧气很难分离易发生氢和氧的逆反应^[8],再加上催化剂难以回收利用,极大限制了此体系的应用。光电催化制氢体系^[9-12]以 TiO₂ 半导体为光阳极,金属作阴极组成光电化学池,虽然解决了上述问题,但由于 TiO₂ 的光电压不足以提供水分解的理论电压 1.23 V,需施加外置电压,促使光生电子通过外电路转移至阴极,最终在阴极获得氢气,由此增加了太阳能制氢的能耗及成本。

针对上述问题,本课题采用双室光电化学池体系^[13-14],以阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极,以两室电解液的 pH 差值形成的化学偏压^[15]作为光生载流子分离的推动力,利用太阳光照 TiO₂ 产生的光电压与化学偏压的协同效应,促使该体系在没有外加任何电压的条件下,只需光照即可在阴极室制取氢气,实现高效率、低成本制取氢气。同时由于近年来聚酯工业的发展,废水中排放的乙二醇含量增加,如未经处理排放,将会导致水体富营养化,水体缺氧,大量水生生物死亡,并降低水体质量^[16]。因此,在本实验制氢体系电解液中添加乙二醇,以有机污染物为电子给体,把光解水制氢与降解有机物耦合起来,可实现太阳能制氢和太阳能去污的双重目的^[17],提高太阳能利用率,解决能源危机和环境污染问题。本研究同时探讨了乙二醇浓度对 TiO₂ 纳米管电极的光电化学性能及产氢动力学的影响规律,具有十分重要的意义和研究价值。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米管的制备

将钛片(0.2 mm 厚,纯度 99.7%)裁剪为所需尺寸,先用砂纸打磨 Ti 表面,然后依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声各清洗 30 min 以去除表面灰尘及油脂,80 ℃烘干备用。阳极氧化过程在室温下进行,60 V 直流电压下,以 Ti 箔为阳极,Pt 片为阴极,在

0.25wt% NH₄F+2vol% H₂O 的乙二醇电解液中氧化 10 min。反应结束后去离子水反复冲洗,80 ℃烘干。马弗炉中 450 ℃烧结 1 h,随炉冷却至室温。

1.2 TiO₂ 纳米管的表征及光电化学性能测试

采用场发射扫描电镜(FESEM, Inspect F, 美国 FED)对 TiO₂ 纳米管的形貌进行表征。光电化学性能的测试在一带石英窗口的光电化学池进行,采用标准的三电极测试体系,以制备的 TiO₂ 纳米管薄膜为工作电极(有效面积:0.5 cm×2.0 cm),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 电极为对电极。通过电化学工作站(PAR 273A,美国普林斯顿),以 350 W 氙灯为光源,测定模拟太阳光条件下 TiO₂ 纳米管的光电化学性能,包括线性伏安(*I*-*V*)曲线,电流-时间曲线(*I*-*t*)和开路电位-时间(*V*-*t*)曲线。

1.3 光电化学池制氢

以双室光电化学池(PEC)中的产氢量评价 TiO₂ 纳米管的光催化活性,实验装置如图 1 所示。以离子交换膜(Nafion 膜)将光电化学池分成两个电解室,阴室和阳室分别装有 0.5 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 和 1 mol·L⁻¹ 的 KOH 电解液。TiO₂ 纳米管放入阳极室作为阳极,Pt 电极放入阴极室作为阴极,两电极之间以导电铜线连接形成电子回路。采用排水集气法在阴极收集光电化学池分解水产生的氢气。

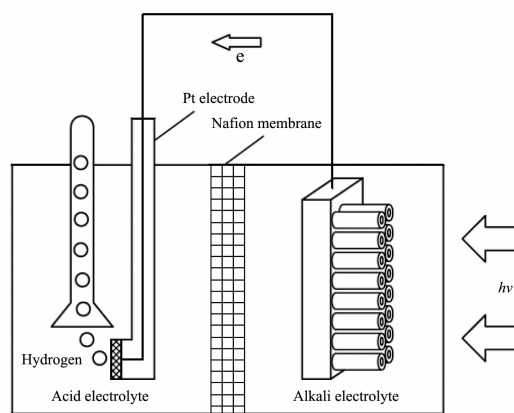


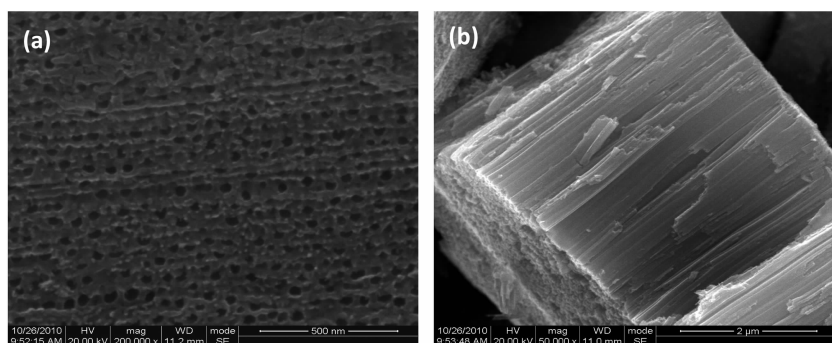
图 1 双室光电化学池装置图

Fig.1 Scheme of the two-compartment photoelectrochemical cell

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管的表面形貌

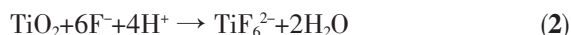
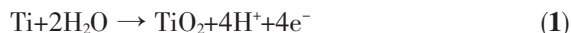
图 2 为纯钛在乙二醇电解液中 60 V 电压下氧化 10 min 形成的 TiO₂ 纳米管 SEM 照片。从图(a)中可看出制备的 TiO₂ 表层为纳米多孔膜结构,孔径约



(a) The top surface view; (b) The cross-section view

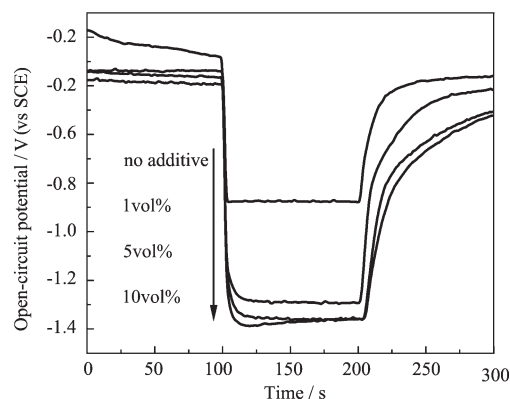
图 2 TiO₂ 纳米管 SEM 图Fig.2 FESEM images of TiO₂ nanotube samples

为 40 nm。从断面图(b)可清楚看到,在表层纳米多孔膜下已形成纳米管结构,管底部为封闭状,管与管之间有连接未完全分离,管长约 4 μm。此种上层纳米多孔膜下层纳米管阵列的复合结构,可以从纳米管的形成机理解释^[18]。TiO₂ 纳米管的形成主要由 Ti 的氧化、纳米管底部 TiO₂ 的场致电化学溶解及纳米管顶部 TiO₂ 的化学溶解 3 个过程控制。如反应方程式(1)和(2)所示,阳极氧化的初期,在电场作用下,钛基体表面形成一层致密的 TiO₂ 薄膜。纳米管生长初期,由于 F⁻ 的侵蚀作用使得样品表面选择性地形成孔状结构,基体表面形成纳米多孔膜。随着氧化时间的增加,纳米管不断向基体生长,多孔膜不断溶解,最后完全消失,形成独立完整的纳米管结构。因此纳米管的形成需要一定的时间,这是一个由多孔薄膜向有序独立纳米管转变的过程。另一方面,纳米管管长将随着氧化时间的延长而增加^[19],本实验中仅氧化 10 min 即可获得 4 μm 厚的 TiO₂ 纳米管薄膜,这是由于乙二醇的粘度大,电阻率较大,可大大减缓纳米管顶部 TiO₂ 化学溶解速率。Grimes 小组的研究^[20]也表明 60 V 氧化电压下,TiO₂ 纳米管在乙二醇体系电解液中的生长速度最快。本研究考虑到管长增长,光生电子的传输路径增加,将会提高电子-空穴对的复合率,因此仅氧化 10 min 制备 4 μm 厚的 TiO₂ 纳米管电极。



2.2 乙二醇对 TiO₂ 纳米管电极光电性能的影响

图 3 为 TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中测得的开路电位随时间的变化曲线。模拟太阳光强度为 110 mW·cm⁻²,光照间隔时间为 100 s。无光照时,TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中的开路电位较接

图 3 TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中的开路电位曲线Fig.3 Open-circuit potential of TiO₂ nanotubes electrode in KOH electrolyte containing various concentrations of ethylene glycol

近,在 -0.2~-0.4 V(vs SCE)之间波动。光照瞬间,由于价带中的电子被激发到导带,电极电位快速发生负移,并在光照时间内均保持稳定,表明制备的 TiO₂ 纳米管具备良好的光电响应特性。根据公式 3 即可计算 TiO₂ 纳米管在不同电解液中的光电压值。

$$V = V_{\text{dark}} - V_{\text{light}} \quad (3)$$

由图可知,未添加乙二醇时,TiO₂ 纳米管电极在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中的光电压较小,约为 0.6 V。当在碱性电解液中添加 1vol% 浓度的乙二醇时,光电压大幅度升至 1.0 V,比未添加时的光电压值提高了 67%。随着电解液中乙二醇含量的增加,光照时 TiO₂ 纳米管的开路电位不断负移,因此光电压值也不断增大。当乙二醇浓度增加到 10vol% 时,TiO₂ 纳米管的光电压高达 1.2 V,是 TiO₂ 纳米管电极在纯 KOH 溶液中光电压的 1.8 倍。结果表明,乙二醇的存在促使光生电子空穴对有效分离,在溶液中添加较低浓

度的有机物即可大大提高 TiO₂ 纳米管的光电压。

图 4 为无外加偏压条件下 TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中的瞬态光电流曲线,光照间隔时间为 30 s。从图中可看出,暗态条件下,TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中的电流较接近,几乎为 0(微安数量级)。光照瞬间,光电流急剧增大,30 s 后再次挡光,光电流又很快下降至零,进一步说明所制备的 TiO₂ 纳米管光电响应速度快。电解液中未添加乙二醇时, TiO₂ 纳米管的光电流密度为 5.8 mA·cm⁻²。当电解液中仅添加 1vol% 乙二醇时,光电流密度已明显提高至 9.4 mA·cm⁻²,较未添加时增长了 62%。随着电解液中乙二醇含量的增加,光电流也不断增大。电解液中的乙二醇浓度达到 10vol% 时,光电流增至 13.7 mA·cm⁻²,是 TiO₂ 纳米管电极在纯 KOH 溶液中光电流的 2.3 倍。由此可见,乙二醇在反应体系中充当了电子给体,消耗了部分空穴,从而有效地抑制了光生电子空穴对的复合,使电子传输效率得到提高,因此 TiO₂ 纳米管的光电流也随之显著提高。

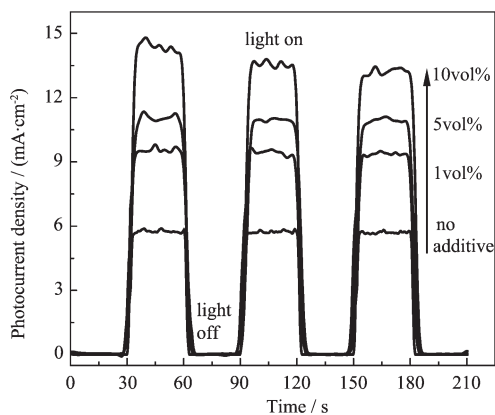


图 4 TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中的瞬态光电流
Fig.4 Transient photocurrent response of TiO₂ nanotubes electrode in KOH electrolyte containing various concentrations of ethylene glycol

图 5 为 TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中通过线性扫描伏安法测得的暗态与光照条件下的 I - V 曲线。扫描范围为 $-1.0 \sim 0.8$ V (vs SCE), 扫描速度 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。无光照时, TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中的暗态电流均近似为 0, 曲线基本重合。光照条件下, 光电流均随着外加电压的正移而逐渐增大, 最后稳定达到一个饱和值。这是因为随着外电场强度的增加, 促使光生电子定向移动, 进而降低了电子与空穴的复合几率, 更有效地促进了光生载流子的分离^[20]。因此, 在外加电场的作用下测得的光电流值比

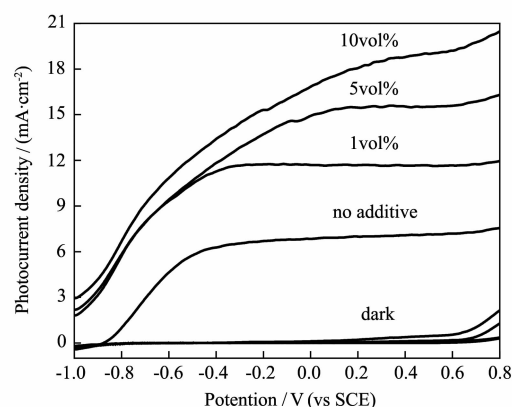


图 5 TiO₂ 纳米管电极在不同电解液中的 I - V 曲线
Fig.5 Photocurrent density of TiO₂ nanotubes electrode in KOH electrolyte containing various concentrations of ethylene glycol under dark and illumination condition

无外加偏压条件下测试的瞬态光电流值大。此外,从图中可看出, TiO₂ 纳米管电极的光电流随着电解液中乙二醇浓度的增加而提高, 从另一方面表明了乙二醇在反应体系中有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 使 TiO₂ 纳米管电极的光电流明显得到提高。这与 Misra 等^[22]在含有乙二醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中测试的 TiO₂ 纳米管 I - V 曲线结论一致。所不同的是, Misra 小组采用的是传统的单室电解槽, 而本实验采用双室光电化学池体系, 在未添加和添加相同乙二醇浓度溶液中, TiO₂ 纳米管电极的光电流均明显高于其报道的结果, 充分展现了双室光电化学池良好的应用前景。而以 TiO₂ 纳米管作为光阳极应用于双室光电化学池制氢体系, 在电解液中添加乙二醇, 更有效促进了光生电子空穴的分离, 进而提高太阳能转换效率。

2.3 乙二醇对 TiO₂ 纳米管电极双室光电化学池制氢的影响

本实验采用双室光电化学池制氢, 两室酸碱电解液的不同 pH 差值所形成的化学偏压即成为光照后 TiO₂ 纳米管光生载流子分离的推动力, 因此, 不需外加任何电压, 利用太阳光照 TiO₂ 后产生的光电压与酸碱电解液形成的化学偏压的协同作用, 只需光照即可制取氢气。TiO₂ 在不含有机的电解液中光催化分解水时, 光生电子与空穴分别在阴极与阳极发生水分解的还原反应和氧化反应, 最终获得氢气和氧气, 避免了氢和氧的可逆反应。反应方程式如下所示:





图 6 为碱性电解液中含有 10vol% 乙二醇时 TiO_2 纳米管电极在双室光电化学池中的产氢量随光照时间变化的曲线。 TiO_2 纳米管的光照面积为 1 cm^2 , 每隔 5 min 读取一次氢气量的数据。由于添加乙二醇后氢气量大幅度增加, 而本实验中收集氢气的试管体积有限, 在此仅以光照 30 min 所产生的氢气量来考察 TiO_2 纳米管的光催化活性。如图所示, 产氢量与光照时间呈良好的线性关系, 产氢量随着光照时间正比例增加。同样地, 对 TiO_2 纳米管电极在不同乙二醇浓度的电解液中产氢量随时间变化的曲线进行拟合, 结果显示, 产氢量均与光照时间呈正比例函数关系, 表 1 给出了拟合后的直线方程, 其中产氢量 M 单位 μmol , 反应时间 t 单位为 min, 直线拟合系数均在 0.99 以上。

从表中可看出, 在测量范围内, TiO_2 纳米管电极在不同乙二醇浓度的电解液中的产氢量与时间均呈

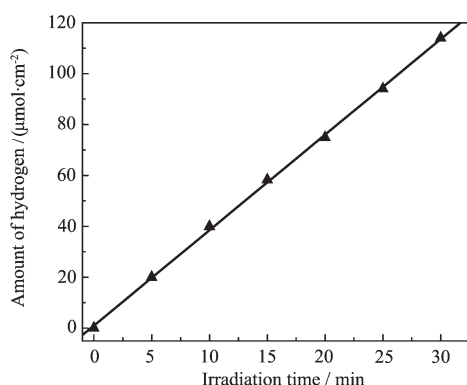


图 6 TiO_2 纳米管在含有 10vol% 乙二醇电解液中的产氢量与光照时间的关系

Fig.6 Hydrogen production as a function of irradiation time of TiO_2 nanotubes in KOH electrolyte containing 10vol% ethylene glycol

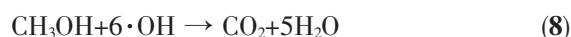
表 1 TiO_2 纳米管电极在不同电解液中的产氢量随光照时间变化的关系

Table 1 Hydrogen production as a function of irradiation time of TiO_2 nanotubes electrode in KOH electrolyte containing various concentrations of ethylene glycol

Concentration of ethylene glycol / vol%	Hydrogen production as a function of irradiation time
0	$M=2.04t$
1	$M=3.11t$
5	$M=3.24t$
10	$M=3.79$
15	$M=3.66t$
20	$M=3.61t$

线性关系, 表明 TiO_2 纳米管在双室光电化学池中的制氢反应是稳定进行的。未添加有机物时, TiO_2 纳米管的产氢速率为 $2.04\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$; 随着碱性电解液中乙二醇浓度的增加, 体系的产氢速率也逐渐增大; 当乙二醇的含量在 10vol% 时, 产氢速率达到最大 $3.79\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$, 是未添加时产氢速率的 1.8 倍。

Lianos^[23]的研究进展详细介绍了醇-水电解液体系中光解水的反应机理, 光解水制氢的过程与溶液的 pH 值有密切联系, 以甲醇为例, 当电解液为碱性介质时, 由于溶液中存在大量的 OH^- , 在阳极上首先发生的是羟基自由基的生成反应(反应式(7)), 随后具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 把甲醇溶液直接氧化为 CO_2 和水分子(反应式(8))。



在本反应体系中, 当阳极室电解液中添加了乙二醇有机物时, 此时阳极发生的反应已不再是水分解生成氧气的氧化反应。由于碱性介质中光生空穴将与吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 发生作用形成具有强氧化性的羟基自由基, 光生空穴将优先氧化易氧化的有机物。乙二醇的添加使之不可逆地消耗光生空穴, 有效抑制光生电子-空穴的复合, 从而使光生电子富余导致析氢作用增强, 产氢速率也因此显著提高。由于 TiO_2 光催化降解乙二醇反应的中间产物较为复杂, 具体机理还有待进一步研究。

在含有有机物的光解水反应体系中, 以半导体催化剂, 利用太阳光分解水制取氢气的反应可用以下方程式来表示:



从反应式中可看出, 光解水制氢反应中大部分的氢来源于电子给体, 因此也将光解水中添加的电子给体称为牺牲剂。但是由于光解水的主要目的是制氢, 而以廉价的、方便制取的有机物为电子给体构

建光解水体系,一方面可促使光生电子-空穴有效分离,提高产氢效率;另一方面可将有机物中的氢还原,增加产氢量,从而实现高效地利用太阳能分解水制氢。

此外,从表中还可观察到,不同的乙二醇添加含量所对应的产氢量与时间的直线方程斜率也不同。从反应动力学上讲,此斜率的大小直接反应了 TiO₂ 纳米管产氢速率的快慢。

图 7 给出了 TiO₂ 纳米管电极的产氢量随电解液中乙二醇的初始浓度变化的关系。当在电解液中仅添加 1vol% 的乙醇作电子给体时, TiO₂ 纳米管的产氢量得到明显提高,相对未添加有机物的产氢量提高了 52%;其后产氢量随着溶液中乙二醇浓度的增加而小幅度增大,10vol% 时达到最大值,光照 30 min 产氢量高达 114 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$;进一步增加溶液中乙二醇的含量并未导致产氢量的持续提高。由图知,双室光电化学池制氢过程中,电解液中乙二醇的初始浓度对产氢速率具有显著的影响。本体系中,光分解水制氢的还原反应与光催化降解乙二醇的氧化反应耦合为一体,两个反应同时进行,互为影响,光生空穴对乙二醇的氧化不可逆地消耗掉空穴,促进光生电子和空穴的分离,从而提高产氢速率。因此,光催化降解乙二醇的反应速率直接影响到光分解水制氢的反应速率。

通常光催化降解有机物的反应速率可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程来描述:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (10)$$

式中, r 为有机物的降解率; k 为发生于催化剂

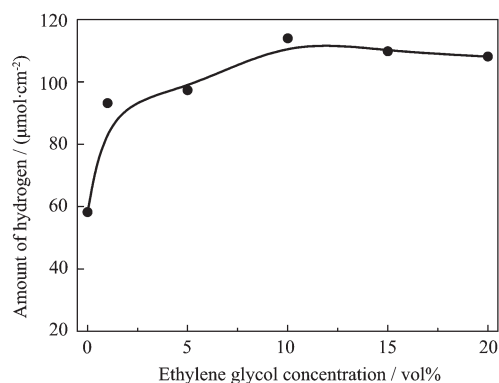


图 7 电解液中乙二醇浓度对 TiO₂ 纳米管双室光电化学池制氢的影响

Fig.7 Effect of concentration of ethylene glycol additive in KOH electrolyte on hydrogen production of TiO₂ nanotubes in the two-compartment PEC cell

表面活性位置的表面反应速率常数; K 为吸附平衡常数; C 为有机物的浓度。

当有机物浓度较低时, $KC \ll 1$, 则

$$r = \frac{dC}{dt} = kKC \quad (11)$$

对上式积分可得

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt \quad (12)$$

此为光催化降解反应的一级动力学反应,其中 C_0 表示有机物的初始浓度。有机物的初始浓度越高,则降解速率越大。从式中可看出 $\ln \frac{C_0}{C}$ 与反应时间 t 呈线性关系,根据此直线的斜率即可得出该反应的反应速率常数,这在许多文献中均有报道^[24-25]。

当有机物浓度较高时, $KC \gg 1$, 公式(10)可简化为:

$$r = \frac{dC}{dt} = k \quad (13)$$

同样对上式积分,则

$$C = kt + C_0 \quad (14)$$

在这种强吸附条件下,得到的是零级动力学反应,此时反应的速率与该溶质的初始浓度无关。

本实验中,随着乙二醇浓度的增大, TiO₂ 纳米管电极产氢速率不断增大,但增大的幅度越来越小,这是因为有机物初始浓度较低时,反应为传质控制反应,初始浓度对光降解反应的影响较大,符合一级反应动力学。

因此,溶液中添加 1vol% 的乙二醇即可使产氢速率大大提高。进一步提高电解液中乙二醇浓度的初始浓度,产氢速率增加幅度不大。乙二醇初始浓度从 10vol% 增加至 20vol% 时,产氢速率不再升高并趋于稳定。根据式(14)可知,此时乙二醇的初始浓度过高,其降解反应的速率与浓度无关,为一定值。因此,体系中伴随着光催化降解的产氢反应速率也趋于稳定,继续添加溶液中乙二醇的含量并不能提高产氢速率,此时 TiO₂ 纳米管电极表面有限的吸附点位逐渐饱和,并不能促进光催化降解乙二醇从而提高产氢速率。

3 结 论

本研究以阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极,通过在双室光电化学池中的碱性电解液中添加乙二醇为电子给体,将光解水制氢与有机物的降解耦合为一体,提高了太阳能的利用率,可充分

实现高效太阳能制氢。乙二醇作为电子给体,有效抑制了光生电子空穴对的复合,促使TiO₂纳米管的光电压、光电流、产氢速率随之显著提高。无外加电压条件下,碱液中添加10vol%乙二醇时产氢速率最高达到3.8 μmol·min⁻¹·cm⁻², 进一步增加电解液中乙二醇的初始浓度,产氢反应速率不再提高。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] SU Ya-Ling(苏雅玲), ZHANG Fei-Bai(张飞白), DU Ying-Xun(杜瑛珣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**,**25**(11):1994-2002
- [3] Albu S P, Ghicov A, Aldabergenova S, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**:4135-4139
- [4] Wang G, Wang H, Ling Y, et al. *Nano Lett*, **2011**,**11**:3026-3033
- [5] Nada A A, Barakat M H, Hamed H A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2005**,**30**:687-691
- [6] LI Hao-Peng(李浩鹏), ZHANG Xiao-Yan(张晓艳), CUI Xiao-Li(崔晓莉). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**,**25**(11):1935-1938
- [7] Yi H B, Peng T Y, Ke D N, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**,**33**:672-678
- [8] Kitano M, Takeuchi M, Matsuoka M, et al. *Catal. Today*, **2007**,**120**:133-138
- [9] Palmas S, Polcaro A M, Ruiz J R, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**:6561-6570
- [10] Ampelli C, Centi G, Passalacqua R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2010**,**3**:292-301
- [11] Smith Y R, Sarma B, Mohanty S K, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**:2062-2069
- [12] Seger B, Pedersen T, Laursen A B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**:1057-1064
- [13] Sun Y, Yan K P, Wang G X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115** (26):12844-12849
- [14] Sun Y, Wang G X, Yan K P. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:15502-15508
- [15] Matsuoka M, Kitano M, Fukumoto S, et al. *Catal. Today*, **2008**,**132**:159-164
- [16] GAO Dan(高丹), LI Zhi-Long(李志龙), PENG Shao-Qin(彭绍琴). *J. Nanchang University*(南昌大学学报), **2010**,**34** (1):82-84
- [17] Antoniadou M, Lianos P. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2009**,**204**:69-74
- [18] LAI Yue-Kun(赖跃坤), SUN Lan(孙岚), ZUO Juan(左娟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2004**,**20**(9):1063-1066
- [19] ZHANG Zhi-Yu(张知宇), SANG Li-Xia(桑丽霞), LU Li-Ping(鲁理平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**25**(11):1145-1149
- [20] Rani S, Roy S C, Paulose M, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**,**12**:2780-2800
- [21] SUN Lan(孙岚), LI Jing(李静), WANG Cheng-Lin(王成林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**,**25**(2):334-338
- [22] Mohapatra S K, Raja K S, Mahajan V K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:11007-11012
- [23] Lianos P. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**185**:575-590
- [24] Sauer T, Neto G C, José H J, et al. *J. Photoch. Photobiol. A*, **2002**,**149**:147-154
- [25] Kumar K V, Porkodi K, Selvaganapathi A. *Dyes Pigm.*, **2007**,**75**:246-249