

CdS 柱撑钛铌酸介孔复合材料的制备与光解水制氢活性

蒋少锋 姚倩茹 高碧芬 陈亦琳 林碧洲*

(华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021)

摘要: 以钛铌酸纳米片层为主体, CdS 纳米颗粒为客体, 通过剥离-重堆积法合成了不同投料比的 CdS-TiNbO₅ 介孔复合材料, 材料的层间距为 1.19 nm, 比表面积约为 93 m²·g⁻¹。CdS-TiNbO₅ 复合材料表现出良好的光解水制氢活性, 当投料比 $n_{\text{CdS}}:n_{\text{HTiNbO}_5}=1:2$ 时, 复合材料在模拟太阳光和可见光下的产氢速率分别为 231 和 184 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 是 CdS 的 8.6 和 9.7 倍。复合材料光催化活性的提高归因于比表面积的增加和光生载流子的有效分离。

关键词: 柱撑材料; 钛铌酸纳米片层; 硫化镉; 光催化制氢

中图分类号: O614.24²; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)03-0514-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.077

Preparation of Mesoporous CdS-Pillared Titanoniobate Nanohybrids and Their Photocatalytic Water-Splitting Activity for Hydrogen Generation

JIANG Shao-Feng YAO Qian-Ru GAO Bi-Fen CHEN Yi-Lin LIN Bi-Zhou*

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021, China)

Abstract: Mesoporous CdS-pillared titanoniobate nanohybrids were successfully prepared via an exfoliation-restacking route. It was found that as-prepared CdS-TiNbO₅ nanohybrids have an interlayer spacing of 1.19 nm and high specific surface areas of about 93 m²·g⁻¹. The nanohybrids showed a remarkable photocatalytic hydrogen-evolution activity in water splitting. When the molar ratio of CdS and titanoniobate nanosheets was equal to 1:2, the H₂-evolution rate reached 231 and 184 μmol·h⁻¹·g⁻¹ under irradiation of 300 W Xe lamp and visible light, which is 8.6 and 9.7 times as high as the blank CdS. The improvement of photocatalytic activity is predominantly ascribed to the enlarged specific surface area and the effective spatial separation of photogenerated carriers between the host and guest.

Key words: pillared materials; titanoniobate nanosheets; cadmium sulfide; photocatalytic hydrogen generation

氢能是一种绿色环保能源, 有望解决因化石燃料过度使用造成的能源危机和环境污染问题^[1-2]。半导体光催化分解水制氢可将太阳能有效地转化为化学能, 受到了人们广泛的关注^[2-6]。HTiNbO₅ 是一种层状半导体氧化物, 禁带宽度为 3.44 eV, 被广泛应用于光催化制氢领域^[7-9]。但是, 宽禁带的 HTiNbO₅ 只能吸收紫外光, 太阳能利用率低。为提高钛铌酸的光催化性能, 人们采用了离子掺杂^[10-11]、贵金属负

载^[12]和半导体复合^[9,13]等方式加以改善。其中, 半导体复合能够促使两种半导体之间形成异质结结构, 以有利于光生电子和空穴的分离, 从而提高催化剂的光催化活性。

CdS 是一种常见的可见光光催化剂, 禁带宽度为 2.4 eV, 能与其他半导体复合成具有良好光催化活性的复合材料^[14]。研究表明^[9,15], HTiNbO₅ 和 CdS 的导带底电势分别为 -0.79 和 -0.81 V (vs NHE), 价

收稿日期: 2014-09-29。收修改稿日期: 2014-12-03。

国家自然科学基金(No.50872037), 福建省自然科学基金(No.2014J01187)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: bzlinhqu@126.com, bzlin@hqu.edu.cn

带顶分别为 2.65 和 1.61 V。这种能带位置意味着当两者复合时, CdS 的导带电子可从转移到 HTiNbO₅, 而 HTiNbO₅ 的价带空穴则可从转移到 CdS, 从而实现光生载流子在不同组分上的空间分离, 抑制它们的复合, 提高材料的光催化制氢活性。本文以钛铌酸纳米片层为主体, 硫化镉纳米颗粒为客体, 采用剥离-重堆积法制备了 CdS-TiNbO₅ 介孔柱撑材料, 考察了不同 CdS 含量对复合材料光吸收性质及光催化制氢活性的影响, 分析了复合材料光生载流子的分离机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按文献^[9]方法制得 KTiNbO₅ 和 HTiNbO₅ 后, 将 0.5 g 钛铌酸加入到 50 mL 的二次水中, 用四丁基氢氧化铵(25%, 天津市光复精细化工研究所)将悬浮液的 pH 值调至 9~10, 搅拌 0.5 h, 转移至 100 mL 水热釜中, 120 °C 保温 2 h。待水热釜冷却, 将悬浮液稀释至 500 mL, 室温超声 2 h, 离心 10 min(6 000 r·min⁻¹), 制得 TiNbO₅-纳米片层溶胶。CdS 水溶胶参考文献^[10]方法制备。将 TiNbO₅-纳米片层溶胶和 CdS 水溶胶的浓度均稀释至 10⁻⁵ mol·L⁻¹。在剧烈搅拌下, 将硫化镉水溶胶缓慢地滴加到 TiNbO₅-纳米片层溶胶中, 可以看到淡黄色絮状物产生。滴加完毕后, 继续在室温下搅拌 12 h, 之后置于 60 °C 陈化 24 h。待混合液的温度降至室温, 去除上清液, 离心分离, 用 1:1(体积比)的乙醇-水混合溶剂清洗产物数次, 60 °C 真空干燥。为了考察 CdS 的加入量对 CdS-TiNbO₅ 复合材料形成和性能的影响, 本文制备 3 种不同投料比的复合材料, CdS 和 TiNbO₅-纳米片层的投料物质的量之比为 1:1, 1:2, 1:3 的产物分别记为 CTN1, CTN2 和 CTN3。

1.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 在 Rigaku 公司生产的 SmartLab 3KW 衍射仪(Cu K α , $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)上完成, 扫描范围 3°~60°。形貌观察在 Hitachi 公司生产的 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)和 Philips-FEI 公司生产的 Tecnai F30 场发射透射电子显微镜(TEM)上进行, X 射线电子能谱(EDS)由装在 TEM 上的 Oxford 7021 测量。N₂ 吸附-脱附实验在 Quantachrome 公司生产的 Nova 1200e 全自动比表面和空隙分析仪上完成, 测量前样品在 150 °C 下脱气 2 h, 比表面积由 BET 方法求得。紫外-可见漫反

射光谱(UV-Vis DRS)在 Shimadzu UV-2550 光谱仪上测定, 用 BaSO₄ 做基线校正, 测试范围 200~800 nm。光电子能谱(XPS)在 VGESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪上完成, 激发源为 Al K α 。

1.3 催化剂的电化学测试

光电化学测试在一个三电极体系 CHI660B 电化学工作站进行, 工作电极为涂有样品的 ITO 电极, Pt 片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 为电解质。其中, 交流阻抗测试(EIS)在 0.1 V 偏压下进行, 频率范围为 0.1 Hz~100 KHz; 光生电流响应测试也在 0.1 V 偏压下进行, 光源为 300 W 的氙灯。

工作电极的制备方法如下: 先将 ITO 导电玻璃在丙酮、无水乙醇和二次水中分别超声 30 min 后晾干备用。将 20 mg 样品加入 4 mL 二次水中, 超声 30 min, 然后缓慢滴加到 ITO 导电玻璃上(有效面积为 0.75 cm²), 红外灯烘干。

1.4 光催化分解水制氢活性

光分解水制氢测试是在北京中教金源科技有限公司生产的 CEL-SPH2N 光催化分解水制氢在线分析系统上进行, 光源为 300 W 氙灯(中教金源 CEL-HXF300 型)。反应开始之前, 先往反应器中加入 100 mg 催化剂和 100 mL 含 0.001 mol·L⁻¹ Na₂S 与 0.001 mol·L⁻¹ Na₂SO₃ 的混合溶液。反应器安装完毕后, 抽气至真空, 开启光源, 反应开始。反应过程中不断搅拌溶液, 以确保催化剂处于悬浮状态, 与溶液充分接触, 产生的氢气在 Techcomp 公司生产的 GC7890 II 型气相色谱仪(谱柱为 0.5 nm 分子筛)在线测定。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

如图 1 所示, KTiNbO₅ 的 XRD 图与 JCPDS 71-1747 相符, 9.6° 强而尖锐的衍射峰为(002)峰。质子化后, 该峰移动至 10.6°, 峰形变宽, 结晶度降低。对应的层间距由 0.92 nm 减少到 0.84 nm, 这是因为 H⁺ 替换 K⁺ 进入到钛铌酸盐层间, 使得层间距减小。CdS 柱撑到钛铌酸层间后, CdS-TiNbO₅ 复合材料的(002)峰向低角度移动至 7.4°, 相应的层间距扩大到 1.19 nm。在 CdS-TiNbO₅ 复合材料的 XRD 中可以观察到 CdS 的(111)、(220)和(311)峰(JCPDF10-0454)。这表明 CdS 纳米颗粒已经柱撑到钛铌酸层间。同时, 复合材料还出现了可归属于主体板层的(200)和

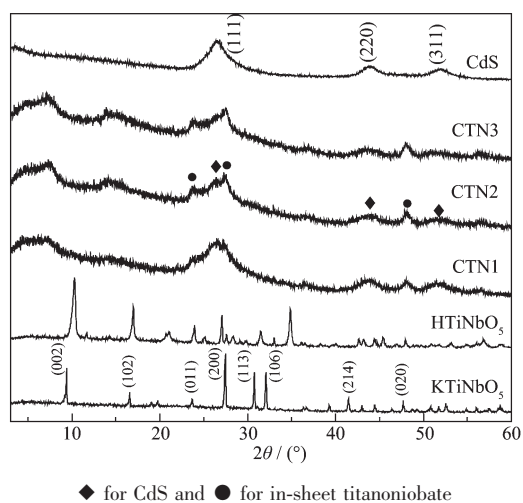


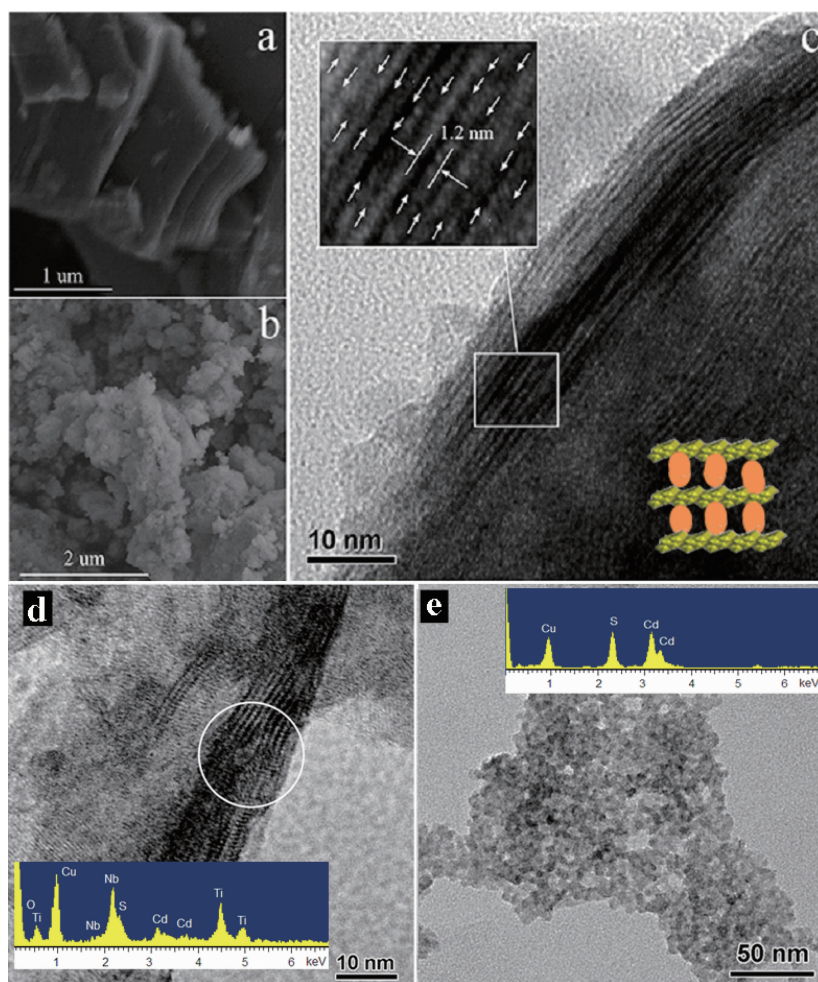
图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 Powder XRD patterns of samples

(020)峰,这说明经剥离和重堆积后主体板层的层结构得到很好保存。不同投料比例的 CdS-TiNbO₅ 复合材料具有相似的 XRD, 只是随着 CdS 量的降低, 复合材料中 CdS 的峰强逐渐减弱, 这说明不同比例并不影响材料的柱撑结构。

2.2 形貌分析

图 2a 为前驱物 HTiNbO₅ 的 SEM 图, 可以清晰地看到层板沿着(00 l)方向规整堆积。图 2b 为 CTN2 的 SEM 图, 可以看到, CdS 柱撑到钛铌酸片层以后, 形成了肺泡状的形貌, 这是 CdS 柱撑材料小晶粒间无序堆积而成。图 2c 和 d 为 CTN2 的 TEM 图, 可以看到近于平行的 TiNbO₅-纳米片层条纹, 片层有序地堆积在一起, 层间有细小颗粒填充, 层与层之间的距离为 1.2 nm, 与 XRD 的测量结果相符。图 2d 白圈局部 EDS 分析表明, TiNbO₅-纳米片层与 CdS



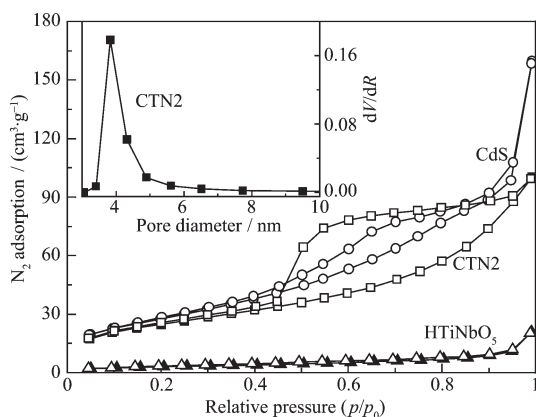
White arrows in (c) indicate the CdS pillars between the titanoniobate nanosheets, the inset in (d) shows the EDS results of the selected circle, and the inset in (e) shows the EDS results of CdS

图 2 HTiNbO₅ (a)和 CTN2 (b)的 SEM 图, CTN2 (c 和 d)和 CdS (e)的 TEM 图Fig.2 SEM images of HTiNbO₅ (a) and CTN2 (b), TEM image of CTN2 (c and d) and CdS (e)

的比例约为 2.3:1, 这表明 CdS 纳米颗粒已经成功地柱撑到钛铌酸的层间。图 2e 示出了 CdS 的 TEM 图及其 EDS 分析结果。对比图 2e 与图 2c 和 d, 可以看出, CTN2 的 CdS 主要存在于 TiNbO_5 -纳米片层层间, 在材料表面没有观察到大量随机分布的 CdS 团聚体。

2.3 N_2 吸附-脱附等温线

图 3 为样品的氮气吸附-脱附曲线。由图可知, HTiNbO_5 的等温线没有出现明显的滞后环, 属 BDDT I 型, 为无孔材料。CdS 柱撑到钛铌酸层间后, CdS- TiNbO_5 复合材料则为 IV 类型等温线, 且在 $p/p_0=0.4\sim 1.0$ 之间存在明显的 H3 型滞后环, 表明复合材料中存在介孔结构, 孔呈狭缝状^[9]。如图 3 的插图所示, 复合材料的孔径主要分布在 3.1~6 nm 间, 源于柱撑复合材料小晶粒无序堆积而成的类卡片房结构。



Inset indicates the pore size distribution curve of CTN2

图3 样品的氮气吸附-脱附曲线和 CNT2 的孔径分布曲线

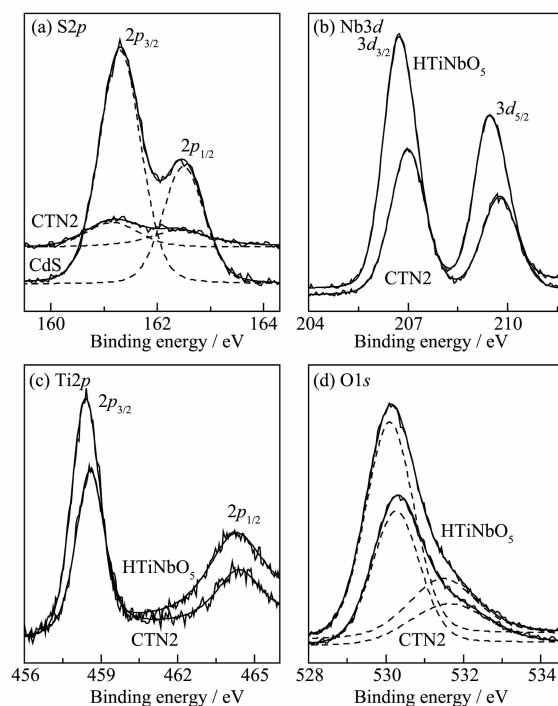
Fig.3 Nitrogen adsorption (closed symbols)-desorption (opened symbols) isotherms of HTiNbO_5 , CdS and CTN2

表 1 为样品的 BET 比表面积、孔容及平均孔径的测量结果。可以看到, KTiNbO_5 和 HTiNbO_5 的比

表面积都比较小, 分别是 6 和 13 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。CdS 和钛铌酸片层组装后, 比表面积增加到 93 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 是前驱物 HTiNbO_5 的 7.2 倍。而且, 相对于 HTiNbO_5 的孔容, 复合材料的孔容增加了 5.7 倍。可见, 复合材料的介孔结构对比表面积的提高有很大的贡献。光催化属表面控制型过程^[2], 比表面积的提高有利于提高材料的光催化活性。

2.4 XPS 谱

图 4 为样品的 XPS 谱。CdS 中 $\text{S}2p_{3/2}$ 和 $\text{S}2p_{1/2}$ 的结合能分别为 161.3 和 162.5 eV, HTiNbO_5 中 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 分别为 458.4 和 464.3 eV, $\text{Nb}3d_{3/2}$ 和 $\text{Nb}3d_{1/2}$ 分别为 206.7 和 209.5 eV。这些数据均与文献相



Dashed plots in A and B are the fitting results

图4 样品中 $\text{S}2p$ (a), $\text{O}1s$ (b), $\text{Ti}2p$ (c) 和 $\text{Nb}3d$ (d) 的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of $\text{S}2p$ (a), $\text{O}1s$ (b), $\text{Ti}2p$ (c) and $\text{Nb}3d$ (d) in HTiNbO_5 , CdS and CTN2

表 1 样品的平均孔径、孔容和比表面积

Table 1 Average pore size, pore volume and specific surface area of samples

Sample	Surface area ^a / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume ^b / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size ^c / nm
KTiNbO_5	6	0.01	—
HTiNbO_5	13	0.03	—
CdS	105	0.24	3.81
CdS- TiNbO_5	93	0.17	3.84

^a BET specific surface area calculated from the linear part of BET plot; ^b Total pore volume taken from the volume of N_2 adsorbed at $p/p_0=0.98$; ^c Average pore Radius was estimated from the Barrett-Joyner-Halenda formula.

符^[17-18]。经剥离和重堆积后,所得的复合材料 CNT2 的 S 元素的结合能分别为 161.1 和 162.3 eV, 较前驱物 CdS 纳米粒子向负方向移动。而 CNT2 的 Ti 和 Nb 元素的结合能则较前驱物 HTiNbO₅ 向正方向移动, CNT2 的 Ti 和 Nb 元素的结合能分别为 458.6 和 464.5 eV, 207.0 和 209.8 eV。结合能数据变化表明, CdS 粒子插入主体层板间后, 主体 Ti⁴⁺和 Nb⁵⁺周围的电子云密度降低, 客体 S²⁻周围的电子云密度增大, 在复合材料中主体钛铌酸层板和客体 CdS 纳米颗粒之间形成有效的异质结作用。另一方面, 从图 4d 可以看出, O1s 的 XPS 峰不对称, 说明存在有不同结合态的氧。利用高斯-洛伦兹峰拟合, HTiNbO₅ 的 O1s 峰可拟合为 530.2 和 531.7 eV 两个峰。其中, 530.2 eV 峰可以归属为晶格氧, 531.7 eV 峰对应于表面羟基氧峰^[19]。复合材料 O1s 峰则可拟合为 530.3 和 531.8 eV 2 个峰, 较 HTiNbO₅ 略有增大, 这进一步说明主客体存在异质结作用。

2.5 UV-Vis DRS 谱

图 5 为样品的紫外-可见漫反射光谱。由图可知, KTiNbO₅ 和 HTiNbO₅ 的起始吸收波长分别为 357 和 364 nm, 在可见光区没有吸收。CdS 的起始吸收波长为 607 nm, 具有可见光光催化活性。相比于钛铌酸, 复合材料的光吸收范围红移至可见光区, CTN1、CTN2 和 CTN3 的起始吸收波长分别为 591、574 和 552 nm。这是因为主客体间形成异质结, 两者发生电子耦合作用, 使材料的禁带宽度减小, 可见光响应能力增强, 从而有利提高材料光吸收利用率。吸收波长红移程度随着 CdS 投料比的增加而增大, 可能与耦合作用的提高有关。

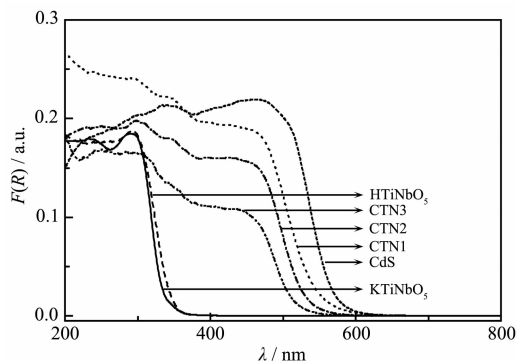


图 5 样品的紫外-可见漫反射谱

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of samples

2.6 交流阻抗谱和光电流-时间曲线

图 6 为样品电极在 0.1 V 偏压 300 W 氙灯照射下的光电流-时间曲线。HTiNbO₅, CdS 和 CTN2 的

光电流分别为 0.4、1.7 和 1.9 μA , CTN2 的光电流较 HTiNbO₅ 和 CdS 大, 说明 HTiNbO₅ 与 CdS 之间的异质结作用使得电子与空穴能在两组成分间迅速转移, 光生载流子的有效分离导致导电玻璃的光生电子增多, 光电流强度随之增加^[20]。为了进一步说明 HTiNbO₅ 与 CdS 之间的异质结作用, 实验测量了样品的交流阻抗谱。如图 7 所示, 样品的交流阻抗谱在高频区都有趋于半圆的圆弧, 这部分对应于电子转移的限制过程^[21]。CTN2 圆弧的半径小于 HTiNbO₅ 和 CdS, 说明 CTN2 内部电子转移阻力比 HTiNbO₅ 和 CdS 小, 电子在 CTN2 中能更快地转移到表面, 异质结能有效抑制光生载流子的复合。

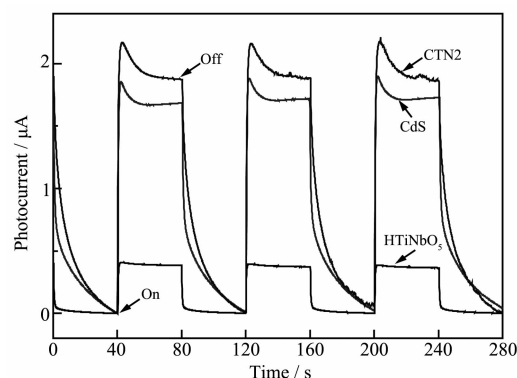


图 6 样品的光电流-时间曲线

Fig.6 Photocurrent-time relationship curves of samples

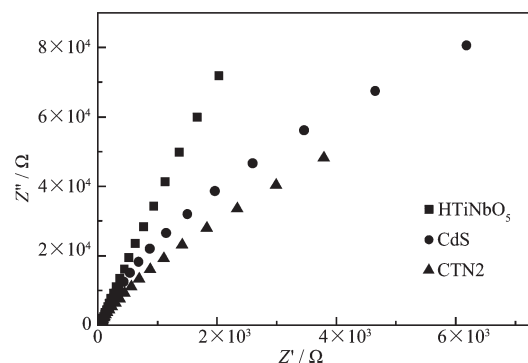


图 7 样品的交流阻抗谱

Fig.7 Nyquist impedance plots of samples

2.7 光解水制氢活性

在 300 W 氙灯全谱与可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)的照射下, 以 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 为牺牲剂, 不同催化剂催化光解水制氢 6 h 内产氢平均速率如图 8 所示。从图中可以看出, 在氙灯照射下, 样品的光解水制氢活性依次为 $\text{CTN2} > \text{CTN3} > \text{CTN1} > \text{CdS} > \text{P25} > \text{HTiNbO}_5 = \text{KTiNbO}_5$ 。相比于前驱物钛铌酸和硫化镉, 复合材料

表现出了良好的光催化制氢活性。其中光催化制氢活性最好的为 CTN2, 产氢速率为 $231 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是 CdS 纳米颗粒($27 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)的 8.6 倍。同时, 从图中可以看到, CTN2 也具有良好的可见光光催化制氢活性($184 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), 是 CdS 纳米颗粒的 9.7 倍。CNT1 和 CNT3 的光催化活性较最佳复合比例材料 CNT2 低, 可能与光生载流子分离效率降低有关。CdS-TiNbO₅ 复合材料具有良好光催化性能主要归因于比表面积的增加和主客体之间耦合作用。此外, 为了检验催化剂的光催化稳定性, 实验对 HTiNbO₅, CdS 和 CTN2 进行了 3 个循环的光催化反应。如图 9 所示, CTN2 的光催化活性基本保持不变, 说明复合材料具有良好的光催化稳定性。

HTiNbO₅ 和 CdS 的导带底电势分别为 -0.79

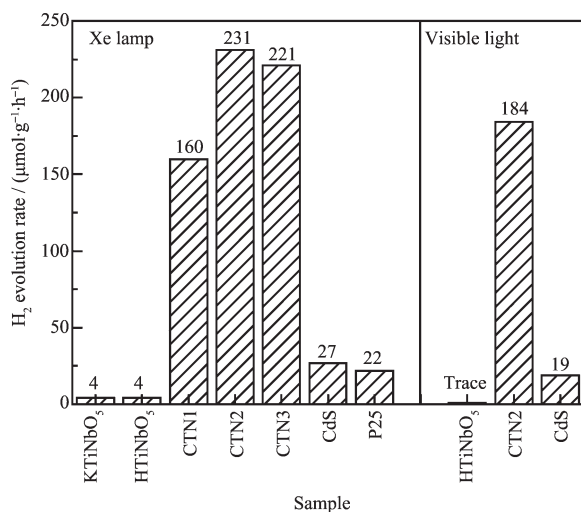


图 8 样品在 300 W 氙灯和可见光下的制氢活性

Fig.8 H₂-evolution photoactivities of samples under irradiation of 300 W xenon lamp and visible light

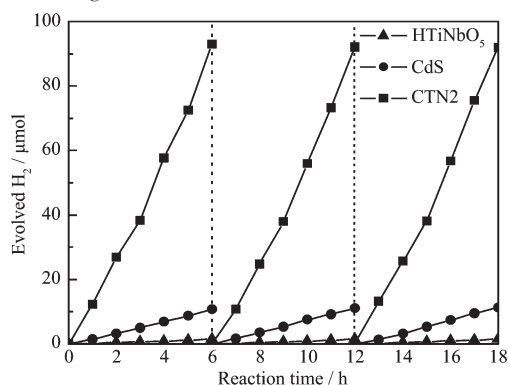


图 9 样品的光催化制氢稳定性

Fig.9 Photocatalytic stabilities for hydrogen evolution of samples under irradiation of 300 W Xe lamp

和 -0.81 V (vs NHE) , 价带顶分别为 2.65 和 $1.61 \text{ V}^{[9,15]}$ 。根据组分导带和价带的位置可推测复合材料光催化制氢的机理图如图 10 所示。在 300 W 氙灯的照射下, HTiNbO₅ 和 CdS 上都会产生光生载流子, 电子从价带跃迁到各自的导带上。CdS 的导带位置比 HTiNbO₅ 更负, 电子会从 CdS 的导带转移到 HTiNbO₅ 的导带上, 参与还原反应; 同时, HTiNbO₅ 的价带位置比 CdS 更正, HTiNbO₅ 价带上产生的空穴会转移到 CdS 的价带上, 参与氧化反应。电子和空穴分别转移到两个半导体上能够有效地提高光生载流子的分离效率, 从而导致光催化制氢活性的提高。CdS 作为一种窄禁带半导体, 与 HTiNbO₅ 复合后, 窄化了材料的带隙, 使材料吸光范围向可见光区红移, 赋予复合材料可见光催化活性, 提高了太阳能利用率。另外, 增强的光催化制氢活性与复合材料的介孔结构也密切相关。介孔结构赋予材料高的比表面积, 提供了更多的催化反应活性部位, 提高了材料的光催化活性。

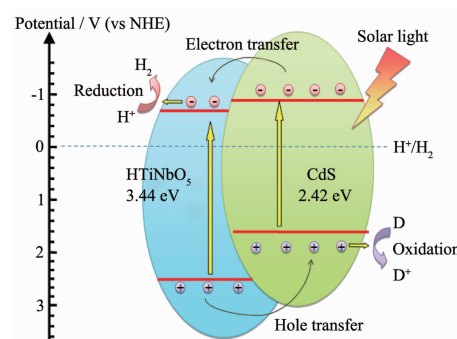


图 10 CdS-TiNbO₅ 柱撑复合材料的光催化机理图

Fig.10 Photocatalytic mechanism of CdS-TiNbO₅ semiconductor-semiconductor pillared photocatalyst

3 结 论

本文分别以钛铌酸和 CdS 为主体和客体, 成功合成了不同比例的 CdS-TiNbO₅ 柱撑介孔材料。CdS 柱撑到钛铌酸层间, 使得复合材料具有较大的比表面积 ($\sim 93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。主体与客体间形成的异质结促使材料的吸收波长红移至可见光区, 并且实现了光生载流子在空间上实现了分离, 抑制了电子和空穴的复合, 提高了材料催化活性。当投料比 $n_{\text{HTiNbO}_5}:n_{\text{CdS}}=2:1$ 时, 在 300 W 氙灯的照射下, CdS-TiNbO₅ 复合材料光解水制氢效果最好, 产氢速率为 $231 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是客体 CdS 的 8.6 倍; 它的可见光活性为 184

$\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 是客体 CdS 的 9.7 倍。

参考文献:

- [1] Fujishima A. *Nature*, **1972**, **238**:37-38
- [2] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, **110**: 6503-6570
- [3] Maeda K, Domen K. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, **1**:2655-2661
- [4] Teets T S, Nocera D G. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:9268-9274
- [5] Fan W Q, Zhang Q H, Wang Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, **15**:2632-2649
- [6] Kudo A, Miseki Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:253-278
- [7] Takagaki A, Tagusagawa C, Hayashi S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2010**, **3**:82-93
- [8] Inoue K, Suzuki S, Nagai M. *J. Electroceram.*, **2008**, **24**:110-114
- [9] Fan X R, Lin B Zh, Liu H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**:832-839
- [10] Zhang L H, Hu C H, Zhang J F, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**:7507-7509
- [11] Zhai Z, Huang Y C, Xu L, et al. *Nano Res.*, **2011**, **4**:635-647
- [12] Lin H Y, Chang Y S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**: 3118-3126
- [13] Pergentino O, de Brito M M, Andrade H M C, et al. *J. Catal.*, **2014**, **2014**:1-8
- [14] Fu J, Chang B B, Tian Y L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:3083-3090
- [15] Kar A, Kundu S, Patra A. *RSC Adv.*, **2012**, **2**:10222-10230
- [16] ZHANG Yu(张宇), ZHANG Jun-Xiang(张俊祥), FU De-Gang(付德刚), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **1999**, **15**(5):595-600
- [17] Zirak M, Akhavan O, Moradlou O, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **590**:507-513
- [18] Zhai Z, Hu C H, Yang X Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:19122-19131
- [19] Zhai Z, Yang X Y, Xu L, et al. *Nanoscale*, **2012**, **4**:547-556
- [20] Zhu B L, Lin B Z, Zhou Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**:3819-3827
- [21] Nan Z, Zhang Y H, Pan X Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:23501-23511