

ITO/g-C₃N₄ 异质结催化剂的制备及其光解水产氢性能

赵学国* 黄丽群 李家科
(景德镇陶瓷学院, 景德镇 333001)

摘要: 采用低温热解法合成出 g-C₃N₄ 和 In₂O₃:Sn(ITO) 催化剂粉体, 通过静电引力作用将少量 ITO 纳米粉体分散在 g-C₃N₄ 粉体颗粒表面制成 ITO/g-C₃N₄ 异质结光催化剂。在可见光模拟系统中以乙醇为牺牲剂, 检测氢气生成速率表征催化剂的光催化性能, 并借助 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、紫外-可见光漫反射吸收光谱(UV-Vis)等对催化剂粉体进行了表征。实验结果表明, ITO 附着在 g-C₃N₄ 颗粒表面有利于光生电子的转移和光解水产氢反应。ITO/g-C₃N₄ 催化剂较之纯 g-C₃N₄ 催化剂活性显著提高。当 ITO 附着量为 4% 时, 析氢速率可稳定在 350 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

关键词: 光催化剂; g-C₃N₄; 氧化锡铟; 分解水; 氢气

中图分类号: O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)12-2343-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.293

Preparation and Photocatalytic Performance of ITO/g-C₃N₄ Heterojunction Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water

ZHAO Xue-Guo* HUANG Li-Qun LI Jia-Ke
(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

Abstract: g-C₃N₄ and In₂O₃:Sn (ITO) photocatalysts were synthesized by low-temperature calcined method. A little nanosized ITO as an effective cocatalyst was loaded onto g-C₃N₄ particle surface by electrostatic attraction. The photocatalytic activity of ITO/g-C₃N₄ was performed by its H₂ evolution performance under uv-vis irradiation while alcohol was used as a sacrificial agent, and the photocatalyst was characterized by XRD, SEM, TEM and UV-Vis absorption spectrum. The results showed that the photocatalytic activity of ITO/g-C₃N₄ was superior to that of pure g-C₃N₄, and loaded ITO can improve the interfacial electron transfer and the H₂ evolution. When the amount of loaded ITO was 4%(wt), the stable average hydrogen evolution rate was about 350 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Key words: photocatalysts; g-C₃N₄; ITO; water splitting; hydrogen

近年来,随着光催化技术的发展,借助太阳能实现光催化技术在环境污染净化和太阳能转化为化学能领域方面表现了巨大的应用潜力。g-C₃N₄ 作为一种新型重要 n 型半导体材料,具有良好的化学和热稳定性,且成本低廉、易于制取,受到研究人员的广泛关注^[1-2],但是其高的电子空穴复合率,较窄的可见光响应范围,低的电子传输效率等缺点使其应用受

到严重的制约^[3]。如何解决 g-C₃N₄ 光催化材料的这些缺点成为研究人员思考的问题。采用非金属元素,如硫^[4]、磷^[5],和金属元素,如锌^[6]、铁^[7]等对 g-C₃N₄ 进行掺杂以提高其光催化活性已有报道。

半导体复合是近年来光催化剂材料研究的一个新方向,它将两种不同性质的导体或半导体材料组合在一起,使载流子作定向传输,可有效分离电子-

收稿日期: 2015-07-21。收修改稿日期: 2015-09-09。

国家自然科学基金(No.51462013)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaoxueguo601@163.com

空穴,提高了催化剂量子效率^[8,9]。将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与一些氧化物半导体,如 TiO_2 ^[10]、 ZnO ^[11]等,或纳米碳材料,如碳纳米管^[12]、石墨烯^[13]等复合,可提高其光催化性能,这已为实验所证实。为提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂光解水析氢的能力,本文采用热分解法先合成出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉体,通过静电引力作用将少量纳米 ITO 粒子修饰于其表面,有效地提高了其光生电子空穴的分离效率,并在可见光模拟系统中研究了附载的 ITO 对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂光解水析氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

实验所用试剂为三聚氰胺(AR)、硝酸铟(AR)、四氯化锡(AR)、柠檬酸(AR),实验用水为去离子水。

1.1.1 氧化锡铟纳米粉的制备

将适量的硝酸铟和四氯化锡($n_{\text{In}^{3+}}:n_{\text{Sn}^{4+}}=10:1$)溶入水中形成混合溶液,向混合溶液中加入适量的柠檬酸,在 120 °C 下将上述混合溶液烘干后,移至马弗炉中在 600 °C 下焙烧制备出 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 黄色粉体待用。

1.1.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂粉体的制备

将一定量的三聚氰胺置于氧化铝坩埚中,用氧化铝坩埚盖盖上坩埚后移至马弗炉中于 550 °C 反应 3 h,并将升温速率控制在 3 °C $\cdot\text{min}^{-1}$,待其自然冷却后可制得 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉体。

1.1.3 ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂的制备

将一定量的氧化锡铟纳米粉加入到 50 mL 水溶液中,超声分散后待用。将一定量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂粉体加入到 300 mL 水溶液中,超声分散后加入上述已分散的氧化锡铟纳米粉悬浊液,继续超声分散 30 min,过滤并用清水反复清洗复合粉体后移入电热烘箱中于 100 °C 烘干,制得浅黄色 ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉体。

1.2 样品表征

样品的结构表征采用日本理学 DMAX-RB X 射线粉末衍射仪 (XRD) 完成, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,靶电压 40 kV,电流 40 mA, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,石墨单色器滤波,扫描范围(2θ)10°~70°,扫描速度 0.02° $\cdot\text{s}^{-1}$ 。粉末样品压片后进行衍射分析,采用闪烁计数器控制衍射线强度。采用日本 JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM) 研究样品形貌,阴极 LaB_6 ,加速电压 200 kV。采用 Nicolet 7000-C 型傅立叶红外光谱仪(波数 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1})对样品进行结构分析,试样采用高纯 KBr 与粉末样品压片进行红外光

谱测试。采用 Malvern ζ 电位测试仪在室温下于纯水中测试样品表面电位。禁带宽度测试采用 Lambda 850 紫外-可见近红外分光光度计。采用气相色谱仪 (GC-950 上海海欣色谱仪器有限公司)进行催化剂活性测试。

1.3 样品催化活性表征

光催化剂表面采用光还原原位负载 1%(质量分数) 纳米铂 (Pt)。将 1 g 光催化剂先分散于 100 mL 20%(体积分数)乙醇水溶液中,向混合液中加入 0.01 g 氯铂酸铵,然后采用 250 W 氙灯进行照射 30 min,过滤并烘干制得负载 Pt 的光催化剂。使用内置型光源(250 W 氙灯)光反应器,气体闭合回路系统(氮气做载气),采用 1 g 催化剂,反应液为 600 mL 醇水混合液($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:4$),磁力搅拌,采用气相色谱对析氢量进行检测。

2 结果与讨论

2.1 物相结构与显微形貌分析

图 1 为实验中所制备的纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 A)、1% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 B)、2% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 C)、3% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 D)、4% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 E)及 ITO (曲线 F)的 XRD 图。

从图 1 中可知,三聚氰胺经 550 °C 热处理 2 h 后形成的氮化碳,其在 $2\theta=13.02^\circ$, 27.4° 处出现 2 个衍射峰,对应于石墨相 C_3N_4 (JCPDS No.87-1526)的 (100)和 (002)晶面衍射峰^[14];而经 550 °C 热处理 2 h

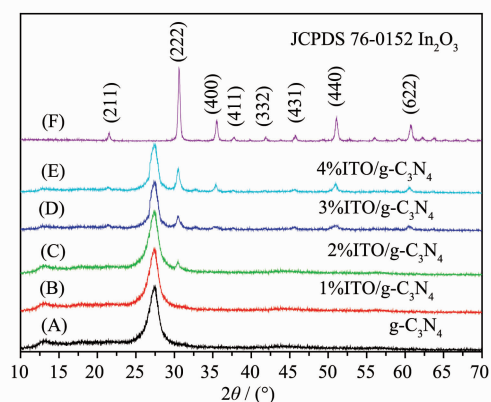


图 1 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 A) 和 1% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 B)、2% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 C)、3% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 D)、4% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 E) 和 ITO (曲线 F) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (curve A) and 1% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (curve B)、2% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (curve C)、3% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (curve D)、4% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (curve E) and ITO (curve F)

后形成的氧化锡钢,其主要衍射峰与标准卡片(JCPDS No.76-0152) 中立方相 In₂O₃ 的 (211)、(222)、(400)、(411)、(332)、(431)、(440)和(622)晶面衍射峰相一致。同时,从该图中还可以观察到,样品中引入的 ITO 对 g-C₃N₄ 衍射峰峰位和强度未产生影响,这可能是其引入量较少及其复合方式的缘故。比较曲线 C、D、E 中各衍射峰可知,随着 ITO 在 g-C₃N₄ 粉体中复合量的增多,其在(222)晶面衍射峰相对强度也在逐步增强。

图 2A、2B 为热分解法所制备 g-C₃N₄ 粉体 SEM 显微照片及其相应微区能谱图。从图 2A 中可观察到,由低温热分解法所合成的 g-C₃N₄ 粉体颗粒呈片状结构,宽约 1~2 μm,长约 2~10 μm,厚约 100 nm, BET 测试表明其比表面积约为 10 m²·g⁻¹。对图 2A 微区成份分析结果如图 2B 所示,各元素原子百分比为: C:42.45%, N:57.55%,故 $n_C/n_N=0.74$,与 g-C₃N₄ 中 n_C/n_N 配比非常接近。

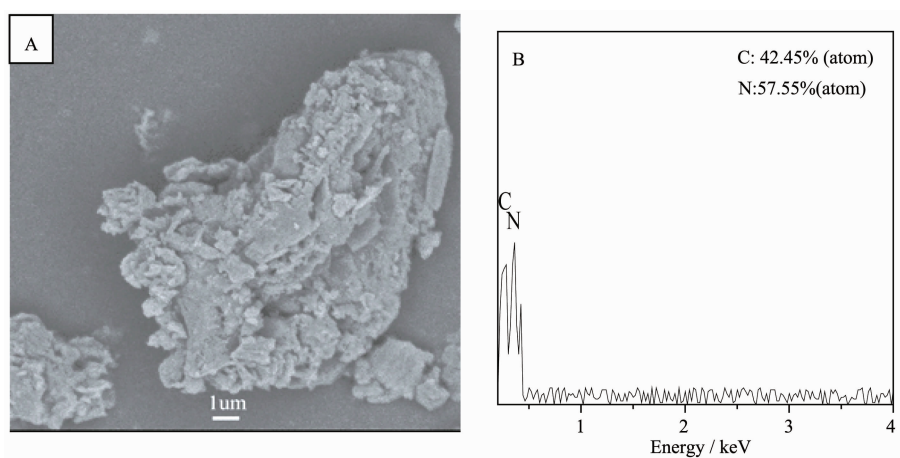


图 2 低温热分解法所制备 g-C₃N₄ 粉体 SEM 显微照片(A)及其微区能谱图(B)

Fig.2 SEM image of g-C₃N₄ powder (A) by thermal calcination and its corresponding EDS (B)

图 3A、3B、3C 分别为 3% ITO/g-C₃N₄ 粉体 TEM 显微照片、图 3A 方形区颗粒边缘高倍成像图及图 3B 方形区颗粒边缘高分辨成像图。图 3A 进一步清晰表明,热分解法所合成的 g-C₃N₄ 粉体颗粒呈片状结构,且在颗粒表面及边缘处分布着一些异相纳米粒子。为了观察这些异相纳米粒子,分别对图 3A 和图 3B 中方形区颗粒边缘进行高倍成像。对单个颗

粒边缘进行高倍成像(图 3B)后可观察到, C₃N₄ 颗粒表面边缘有一些粒径在 10~20 nm 异相颗粒。单个异相粒子高分辨 TEM 图像如图 3C 所示,从图中可知,其晶面间距为 0.292 nm,对应于立方相 In₂O₃ (222)晶面,说明,热分解法所合成的 ITO 纳米粒子可分散在 g-C₃N₄ 颗粒表面上。

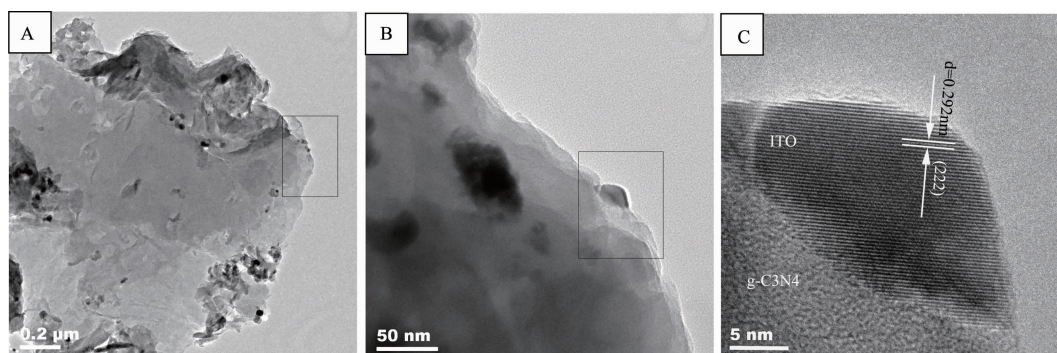


图 3 (A)为 3% ITO/g-C₃N₄ 催化剂粉体 TEM 显微照片, (B)(C)分别为图 3A、3B 中方形区 HRTEM 照片

Fig.3 (A) TEM image of 3% ITO/g-C₃N₄ catalyst, (B) the HRTEM image of the local enlarged image from the boxed region in Fig.3A, and (C) the HRTEM image of the local enlarged image from the boxed region in Fig.3B

2.2 ζ -电位分析

在实验过程中,通过简单的超声分散技术就能将 ITO 纳米粒子分散在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 颗粒表面形成异质结结构,其原因值得探讨。为此,我们对两种粉体进行了 ζ 电位分析。实验中所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 ITO 颗粒在纯水(pH=7)中 ζ -电位如图 4 所示。从图中可见,在纯水中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 颗粒表面带负电 ($\zeta=-25\text{ mV}$),而 ITO 颗粒带正电($\zeta=19\text{ mV}$),二者电性相反,在静电力作用下可形成异质结结构。

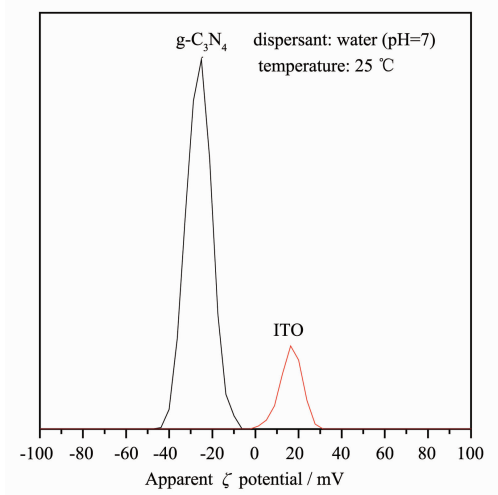


图 4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 ITO 颗粒在纯水(pH=7)中 ζ -电位图

Fig.4 ζ -potential of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and ITO powder in water (pH=7)

2.3 傅立叶红外光谱及紫外可见光漫反射吸收光谱分析

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 1)和 3% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 2)粉体傅立叶红外光谱图如图 5 所示,曲线 1 中位于 890、

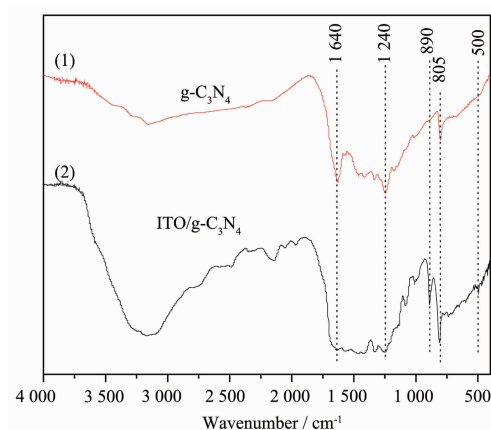


图 5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 1)和 3% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (曲线 2)粉体傅立叶红外光谱图

Fig.5 FTIR spectrum of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (curve 1) and 3% ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (curve 2) powder

$1\,240\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C-N 键的伸缩振动吸收峰, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为 C=N 的振动模式, 805 cm^{-1} 处的吸收峰可以归属为 C-N-C 基团的弯曲振动, $3\,130$ 和 $3\,355\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为 N-H 或 O-H 的伸缩振动峰^[15]。比较曲线 1 和 2 可观察到, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉体与 ITO 复合后,在 500 cm^{-1} 处出现了一较弱的吸收峰,为 In_2O_3 的特征吸收峰^[16];在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的强吸收峰,其原因可能是 ITO 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在水溶液中复合后致使复合粉体中含有较多的水份。

$x\%$ ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($x=0,4$)粉体紫外可见光吸收光谱图如图 6 所示。从图 6A 中可以看出:(1)纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对可见光的吸收主要集中在 $300\sim 500\text{ nm}$ 之间;(2)当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 颗粒表面附着少量的 ITO 后,催化剂粉体对可见光的吸收未出现明显的变化,这主要是由于氧

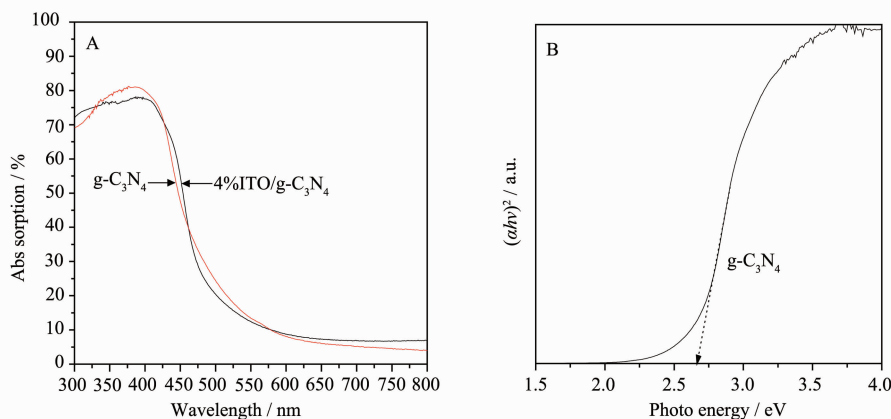


图 6 $x\%$ ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($x=0,4$)粉体紫外可见光吸收光谱(A)及其 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 曲线(B)

Fig.6 UV-Vis absorption spectrum of $x\%$ ITO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($x=0,4$) powder (A) and the $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ plot for determining the absorption onset of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (B)

化铜较宽的带隙所致。此外,根据半导体的吸收系数 α 与光学带隙之间的关系式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 作图(图 6B 所示)(α 为吸收系数; E_g 为禁带宽度),由 g-C₃N₄ 可见光吸收光谱的数据可计算出 g-C₃N₄ 禁带宽度 E_g 为 2.7 eV,这与文献所报道的结果相同^[15]。

2.4 室温荧光光谱分析

图 7 为 $x\%$ ITO/g-C₃N₄ ($x=0, 2, 3, 4$) 的室温荧光光谱图,其激发光为 200 nm 的紫外光。从该图中可知,纯 g-C₃N₄ 在 420~575 nm 之间存在强烈的荧光发射现象,其价带和导带带尾之间激子跃迁导致发光现象的产生。但是随着 ITO 纳米粒子对 g-C₃N₄ 颗粒表面的修饰,其荧光强度及波长范围均出现了大幅度的减小,如当 4% ITO 纳米粒子修饰 g-C₃N₄ 颗粒后其发光范围窄至 450~500 nm 且荧光强度急剧减弱,究其原因,可能是由于 ITO/g-C₃N₄ 界面处电子发生耦合作用,致使 g-C₃N₄ 颗粒表面产生的光生电子转移到 ITO 颗粒表面,从而抑制了电子与空穴的复合^[17]。

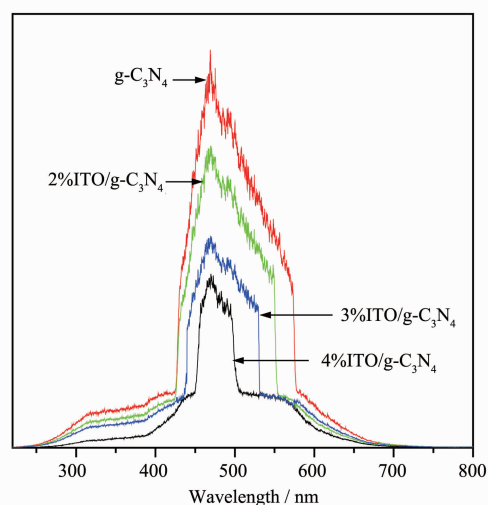


图 7 $x\%$ ITO/g-C₃N₄ ($x=0, 2, 3, 4$) 的室温荧光光谱图

Fig.7 Room temperature fluorescence spectra for $x\%$ ITO/g-C₃N₄ ($x=0, 2, 3, 4$)

2.5 光催化性能表征

$x\%$ ITO/g-C₃N₄ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 催化剂光解水产氢性能受光照时间影响,其关系如图 8 所示。从图 8 中可知:(1) $x\%$ ITO/g-C₃N₄ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 催化剂光解水产氢性能与光照时间成近线性关系;(2) 随着 ITO 附载量的增多,g-C₃N₄ 催化剂光解水产氢能力得到显著提高,纯 g-C₃N₄ 催化剂光解水产氢速率为 120~150 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[4];附载 1% ITO 后,g-C₃N₄ 催化剂光解水产氢速率提高到 250 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;进一步附载 ITO 后 (4%),g-C₃N₄ 催化剂光解水产氢速率

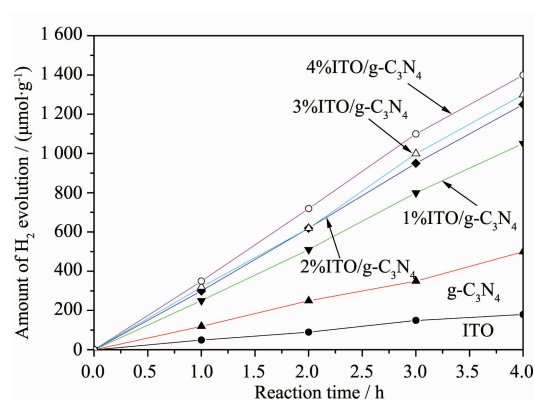
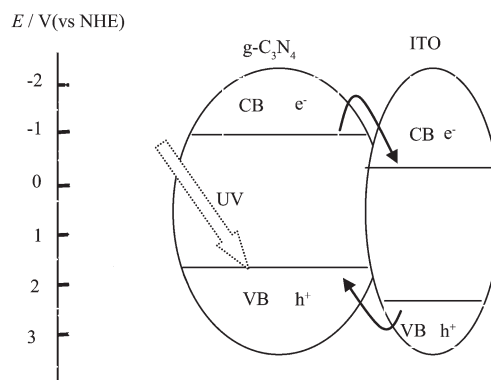


图 8 $x\%$ ITO/g-C₃N₄ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 催化剂光解水产氢性能与光照时间关系图

Fig.8 Dependence of H₂ evolution performance on irradiation time over $x\%$ ITO/g-C₃N₄ ($x=0, 1, 2, 3, 4$)

增加变缓,但也达到 350 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,说明,附载 ITO 能有效提高 g-C₃N₄ 光催化剂活性。

一些理论计算和实验结果表明,g-C₃N₄ 具有非常合适的带边电位,其导带和价带电位分别为 -1.3 eV 和 +1.4 eV (vs NHE, pH=7),满足光解水产氢的热力学要求^[18-19],但是大量的实验结果也表明,其光解水产氢速率较低,究其原因,是由于 g-C₃N₄ 可见光吸收范围较窄,同时其电子迁移率较低。一个性能良好的光催化剂的首要条件是能较好地吸收可见光,并能有效地将其转化为光生电子,其次是这些光生电子能为光催化剂所捕获以抑制光生载流子间的复合。ITO 具有良好的导电能力,带隙约为 2.8 eV,



CB, conduction band of semiconductor; VB, valence band of semiconductor; e^- , photoinduced electron; h^+ , photoinduced hole

图 9 UV-Vis 光照射下 ITO/g-C₃N₄ 异质结催化剂电子转移示意图

Fig.9 Schematic diagram of the charge transfer and separation in the ITO/g-C₃N₄ photocatalyst under UV-Vis irradiation

但是其光解水产氢性能很弱^[20]。当少量的 ITO(In_2O_3 导带电位约为 $-0.6\text{ eV}^{[21]}$) 附载于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 颗粒表面后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 半导体光照后受激产生的电子在电势作用下会迁移到 ITO 表面上, 实现了光生电子在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 ITO 两相间相互分离, 有效提高了催化剂的量子效率, 其电子转移示意图如图 9 所示。聚集在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面的光生空穴会为溶液中的乙醇牺牲试剂所捕获, 抑制了光生载流子的复合, 提高了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂析氢活性。因此, 适量附载 ITO 纳米粒子至 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 颗粒表面, 可有效提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化析氢性能。

3 结 论

以三聚氰胺、硝酸铟和四氯化锡为原料, 采用低温热分解法分别制备出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉体和 ITO 纳米粒子, 通过静电引力作用将少量 ITO 纳米粒子负载于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉体颗粒表面, 制成 ITO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化剂, 借助 XRD、SEM、TEM、UV-Vis 等手段对样品进行了表征, 讨论了 ITO 附载量对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化析氢活性的影响。结果表明:

(1) 少量 ITO 纳米粒子可与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成异质结光催化剂, 在可见光模拟系统中 ITO 能显著提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化析氢活性;

(2) 当 ITO 附载量为 4% 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光解水产氢速率可达到 $350\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右。

参考文献:

- [1] Shalom M, Inal S, Fettkenhauer C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:7118-7121
- [2] Zhao X D, Ma Z N, Wu D H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, **40**:8897-8902
- [3] Zhang Y W, Liu J H, Wu G, et al. *Nanoscale*, **2012**, **4**:5300-5303
- [4] Hong J D, Xia X Y, Wang Y S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:15006-15012
- [5] Zhang Y, Mori T, Ye J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:6294-6295
- [6] Yue B, Li Q, Iwai H, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, **12**:034401-034405
- [7] Wang X, Chen X, Thomas A, et al. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**:1609-1612
- [8] Ge L, Han C C. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**, **117**~**118**:268-274
- [9] ZHAO Xue Guo(赵学国), HUANG Zu Zhi(黄祖志). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**:69-73
- [10] Yan H, Yang H. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**:L26-9
- [11] Wang Y, Shi R, Lin J. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**:2922-2929
- [12] Suryawanshi A, Dhanasekaran P, Mhamane D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, **37**:9584-9589
- [13] Xiang Q, Yu J. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:7355-7363
- [14] Marín-Ramos P, Marín-Gil J, Dante R C, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, **40**:7272-7281
- [15] Jiang D L, Chen L L, Zhu J J, et al. *Dalton Trans.*, **2013**, **42**:15726-15734
- [16] Zhu H L, Yao K H, Zhang H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:20676-20679
- [17] Liu J, Liu Y, Liu N Y, et al. *Science*, **2015**, **347**:970-974
- [18] Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, **25**:2452-2456
- [19] Ge L, Han C, Xiao X, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**(17):6960-6969
- [20] Xu L L, Guan J G, Gao L, et al. *Catal. Commun.*, **2011**, **12**:548-552
- [21] Chen S F, Yu X L, Zhang H Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **180**:735-740