[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201611241

www.whxb.pku.edu.cn

水热法制备 $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ 及其光催化制氢性能

胡海龙¹ 王 晟^{1,*} 侯美顺¹ 刘福生^{2,*} 王田珍¹
李天龙¹ 董乾乾¹ 张 鑫¹

(¹南京工业大学化工学院, 南京 210009; ²南京林业大学理学院化学与材料科学系, 南京 210037)

摘要: 水热法制备了系列 $p\text{-}n$ 复合半导体 $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ 。采用X射线衍射(XRD)、冷场发射扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、透射电镜(TEM)和电化学工作站等对制得的光催化剂进行了结构和性能表征。研究了 $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ 复合光催化剂的可见光催化制氢性能及光腐蚀性能, 并对光催化活性的提高、反应条件的影响及光腐蚀行为的抑制机理进行了分析。结果表明: 由于 CoFe_2O_4 和 CdS 两种窄带隙半导体复合增加了光吸收率; CdS 独特的树形结构以及 CoFe_2O_4 和 CdS 二者复合所产生的能带交迭和内建电场的三重作用, 促进了电子从 CoFe_2O_4 向 CdS 的迁移, 减少电子-空穴对复合的概率, 增强了光催化活性。光生电子-空穴对的分离效率以及光催化剂表面吸附性能都对产氢速率有重要影响。 CH_3OH 水溶液的 pH 对光催化剂中光生电子-空穴对的分离效率以及光催化剂表面吸附性能都有影响。牺牲剂 CH_3OH 的加入以及 CoFe_2O_4 和 CdS 二者复合所产生的能带交迭和内建电场的作用都对 CdS 的光腐蚀起了抑制作用, 后者的抑制效果更好。

关键词: CoFe_2O_4 ; CdS ; 光催化; 制氢; 光腐蚀

中图分类号: O643

Preparation of $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Hydrogen Production Activity

HU Hai-Long¹ WANG Sheng^{1,*} HOU Mei-Shun¹ LIU Fu-Sheng^{2,*} WANG Tian-Zhen¹
LI Tian-Long¹ DONG Qian-Qian¹ ZHANG Xin¹

(¹College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, P. R. China;

²Department of Chemistry and Materials Science, College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, P. R. China)

Abstract: A series of $p\text{-}n$ coupled $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ photocatalysts were prepared by a hydrothermal method. The structure and properties of $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), transmission electron microscopy (TEM) and the electrochemical workstation. The photocatalytic activities of $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ were evaluated by photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. The effects of photocorrosion of CdS in $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ were investigated by analyzing the cadmium concentration of the supernatant collected after the photocatalytic reactions. The mechanism of the catalytic activity enhancement, effects of reaction conditions on the photocatalytic hydrogen evolution rate, and cadmium leakage resistance are discussed. The results show that $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ exhibits higher photocatalytic activity attributed to

Received: August 1, 2016; Revised: November 23, 2016; Published online: November 24, 2016.

*Corresponding authors. WANG Sheng, Email: w_angsheng@njtech.edu.cn, w_angshengnj@163.com; Tel: +86-25-83587197.

LIU Fu-Sheng, Email: lfs039270@163.com; Tel: +86-25-85427625.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50876047), Top-notch Academic Programs Project of Jiangsu Higher Education Institutions, China (TAPP, PPZY2015A044) and Scientific Research Innovation Program of Graduate in Colleges and Universities of Jiangsu Province, China (SJLX15-0346).

国家自然科学基金(50876047), 江苏高校品牌专业建设工程项目(TAPP, PPZY2015A044)和江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(SJLX15-0346)资助

stronger light absorption by the two types of narrow band gap semiconductor CoFe₂O₄ and CdS, the formation of a “forest-like” structure of CdS and rapid electron transfer from CoFe₂O₄ to CdS, resulting from band overlap and an inner electric field in p -CoFe₂O₄/ n -CdS, to reduce the probability of electron/hole pair recombination. Both the separation efficiency of photo-generated electron-hole pairs and the adsorption performance of photocatalysts had an important influence on the hydrogen production rate. The pH of the CH₃OH aqueous solution influenced the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs and the adsorption properties of the photocatalyst. p -CoFe₂O₄/ n -CdS also exhibited resistance against cadmium leakage under light irradiation owing to the presence of methanol in the reaction solution, the band overlap of the semiconductors and the inner electric field in p -CoFe₂O₄/ n -CdS. The band overlap and inner electric field had the most influence on the cadmium leakage resistance.

Key Words: CoFe₂O₄; CdS; Photocatalysis; Hydrogen production; Photocorrosion

1 引言

21 世纪以来, 随着能源危机的日益严重, 半导体材料可见光催化制氢逐渐引起了人们的关注。在国内、外已研究的各类半导体中, 对可见光敏感的半导体 CdS 最受关注。但由于 CdS 光催化分解水制氢的效率不高¹, 且产生的空穴易与 CdS 反应, 即发生光腐蚀, 其腐蚀产物 Cd²⁺ 不仅造成二次环境污染, 而且会降低 CdS 的使用寿命和光催化效率^{2,3}, 因此, 提高 CdS 的可见光催化效率、降低甚至消除 CdS 的光腐蚀成为热点研究课题。目前常用的抑制 CdS 光生电子-空穴对复合, 促进光生电荷有效分离的途径有离子掺杂^{4,5}、贵金属负载^{6,7}、非金属负载⁸、半导体复合⁹⁻¹¹和制备固溶体^{12,13}等。磁性 CoFe₂O₄ 也是一种性能优良的窄带隙半导体材料, 对可见光敏感, 表现出了良好的可见光催化活性而引起了人们的关注。但是 CoFe₂O₄ 的禁带宽度窄, 生成的电子空穴对极易复合。目前, 主要是通过与其它半导体复合来改善 CoFe₂O₄ 的光催化效率, 已有的报道表明, CoFe₂O₄ 和 CdS 复合, 可有效提高光催化降解甲基蓝和四环素抗生素的效率¹⁴⁻¹⁷。虽然 CoFe₂O₄/CdS 光催化降解有机物已有文献报道, 但是将 CoFe₂O₄/CdS 应用于可见光催化制氢过程, 探讨提高产氢性能和抑制光腐蚀的机制方面的研究还不够深入。

按导电载流子的不同, 光催化半导体材料也可分为 p 型半导体和 n 型半导体两类。由半导体物理学理论可知, n 型半导体和 p 型半导体复合时, 接触界面两侧会分别形成带正电薄层和带负电薄层, 两薄层间便产生了一个内建电场, 即形成了带正电薄层和带负电薄层的 p - n 结。研究结果表明 p - n 复合半导体可促进光生电子-空穴对迅速分离, 有效减少电子-空穴对复合的概率, 从而提高光催

化活性^{18,19}。

CoFe₂O₄ 和 CdS 分别为 p 型半导体和 n 型半导体, 本文用两种窄带隙半导体 p -CoFe₂O₄ 与 n -CdS 复合制备 p - n 复合半导体光催化剂 p -CoFe₂O₄/ n -CdS, 考察 CH₃OH 水溶液中 p -CoFe₂O₄/ n -CdS 可见光催化制氢的性能和循环使用性能, 并对其光催化活性的提高以及光腐蚀性能的抑制进行了机制分析。

2 实验部分

2.1 主要试剂

氯化镉(CdCl₂· x H₂O)、氯化钴(CoCl₂·6H₂O)、氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、氢氧化钠(NaOH)和硫脲(CN₂H₄S)等试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。所用溶液用去离子水配制。

2.2 p -CoFe₂O₄/ n -CdS 光催化剂的制备

将 CoCl₂·6H₂O 和 FeCl₃·6H₂O 分别溶解于去离子水中, 再将已配好的 NaOH 溶液滴加至其中 (CoCl₂·6H₂O、FeCl₃·6H₂O 和 NaOH 的摩尔比为 1 : 2 : 10), 搅拌 0.5 h, 得到 CoFe₂O₄ 的前驱体溶液, 记为溶液 A。将硫脲溶解于去离子水中, 然后滴加到已经配好的 CdCl₂· x H₂O 溶液中 (硫脲和 CdCl₂· x H₂O 的摩尔比为 1 : 1), 搅拌 0.5 h, 得到 CdS 的前驱体溶液, 记为溶液 B。将溶液 A 加入到溶液 B 中, 混合液转移到 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 在 180 °C 条件下反应 20 h, 产物经过水洗、研磨得到 p -CoFe₂O₄/ n -CdS 粉末。为了比较, 在同样条件下分别制备了 CdS 和 CoFe₂O₄。

2.3 光催化剂的性能表征

X 射线衍射(XRD)表征在 D8 Advance 型(德国 Bruker 公司)X 射线粉末衍射仪上进行, 入射光为 Cu 靶 K α 线, 加速电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范

围为 20° – 80° 。扫描电子显微镜(SEM)表征和能量色散X射线谱(EDS)分析均在S-4800型冷场发射扫描电子显微镜(日本Hitachi公司)上进行。透射电子显微镜(TEM)表征在JEM-2010 UHR型透射电镜(日本电子公司)上进行。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)采用Lambda 950型分光光度计(美国Perkin Elmer公司)测量,以 BaSO_4 为参比,扫描范围300–800 nm。用pH值漂移法测量催化剂的零电位pH值(pH_{pzc})。用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠调节pH,具体测试方法同文献¹³。以每种溶液未加催化剂时的初始pH值(pH_i)为横坐标,加入光催化剂后振荡24 h后的最终pH值(pH_f)为纵坐标作图,所得曲线与直线 $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ 交点的纵坐标值,即为所测催化剂的零电位pH值。电化学性能测试体系为三电极体系,工作电极基体材料是氧化铟锡(ITO)导电玻璃(面积为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$),光催化剂粉末通过物理沉积法沉积在ITO导电玻璃上²¹。Pt片电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电化学性能测试的电解液均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 。测试均在室温下进行,外照光源为350 W 氙灯(南京歼鹰展翅科技有限公司)。CHI660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),对Mott-Schottky及瞬态光电流响应曲线图进行数据采集,其中瞬态光电流响应曲线的光照时间间隔为200 s,所加偏压为0, Mott-Schottky图的测试电位(E)范围为 $-0.7 - 0.6 \text{ V}$,振幅为5 mV,频率为500 Hz。

2.4 光催化活性评价

制备的光催化剂的光催化活性是通过可见光催化产氢速率进行评价。光催化反应在100 mL侧面接受光照的石英烧瓶中进行,光源为350 W 氙灯,光照强度为 $4.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,滤光片去掉波长400 nm以下的紫外光。将 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 光催化剂加入到 CH_3OH 水溶液(CH_3OH 体积分数为10% (ϕ , 体积分数))中,反应温度为 35°C 。光照前,悬浮液先超声15 min,然后向其中充入高纯 N_2 30 min,以确保反应是在无溶解氧的条件下进行。制备得到的 H_2 用FULI 9790型气相色谱仪(温岭市福立分析仪器有限公司)进行检测。检测条件为:填充柱中固定相为Porapak Q,高纯 N_2 作载气, N_2 流速为 $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,热导检测器,柱温 50°C ,汽化温度 50°C ,检测温度 50°C 。每次实验开始前,均进行暗反应实验和空白实验,结果显示暗反应和空白

实验均不产生 H_2 。

3 结果与讨论

3.1 $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ 光催化剂的表征

3.1.1 光催化剂的XRD分析

图1是CdS、 CoFe_2O_4 和不同配比 $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ 样品的X射线粉末衍射图。由图可以清晰的看出,CdS与 CoFe_2O_4 复合后,CdS的晶型没有发生改变。在衍射角 2θ 依次为 24.81° , 26.51° , 28.18° , 36.62° , 43.68° , 47.84° 和 51.82° 处对应着六方纤锌矿CdS的(100), (002), (101), (102), (110), (103)和(112)晶面(JCPDS 41-1049)²²。当 CoFe_2O_4 含量低于6.0% (w, 质量分数)时,在复合光催化剂 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 的XRD衍射谱图中,没有观察到 CoFe_2O_4 的特征衍射峰,这可能是由于 CoFe_2O_4 含量较低,并均匀分散在催化剂表面,不在仪器检测的阈值范围内。当 CoFe_2O_4 含量大于等于6.0%(w)时,XRD衍射谱图中可观察到 CoFe_2O_4 的(311)晶面(JCPDS 22-1068)的特征衍射峰,且随着 CoFe_2O_4 含量的增加,(311)晶面的特征衍射峰强度增加,没有其他杂质峰。

3.1.2 光催化剂的形貌分析

CdS和6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 的SEM照片见图2,由图2(A)可以看出,CdS的形貌为树形状,边缘清晰,长度在2–4 μm 。由图2(B)可以看出:6.0%(w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 样品的SEM图中明显可见有100–200 nm左右的球状小颗粒附着在树形状CdS

图1 CdS、 CoFe_2O_4 和 $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$ 的XRD图
Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of CdS, CoFe_2O_4 and $p\text{-CoFe}_2\text{O}_4/n\text{-CdS}$

图2 (A) CdS和(B) 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS的SEM照片

Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) images of (A) CdS and (B) 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS

Inset in (B) shows the corresponding energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

的表面。与CdS进行比较,可以推断这些球状颗粒为CoFe₂O₄。从EDS分析结果可以看出:产物由Co、Fe、O、Cd和S五种元素组成,没有其他杂质,与XRD的分析结果一致,进一步证实了产物是 p -CoFe₂O₄/ n -CdS。

为了确定 p -CoFe₂O₄/ n -CdS异质结的形貌和结构,对制备样品6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS进行了TEM分析和HRTEM分析。图3(A)为6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS异质结的TEM图像,图中显示的形貌为树形状,与上述SEM分析结果一致。图3(B)为6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS的HRTEM图,图中可见两种不同的晶相,其中晶格间距为0.2947 nm对应的是CoFe₂O₄的(112)晶面,而晶格间距为0.18998 nm对应的是CdS的(103)晶面。CoFe₂O₄和CdS间的紧密结合可以确定,在实验过程中确有 p -CoFe₂O₄/ n -CdS异质结产生,这将有利的电子和空穴借助于异质结的进行电荷传输,从而有利于电子-空穴对的有效分离。

图3 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS的(A) TEM和(B) HRTEM照片

Fig.3 (A) TEM image and (B) high resolution TEM (HRTEM) image of 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS

3.1.3 光催化剂的UV-Vis DRS分析

CdS、CoFe₂O₄以及不同配比 p -CoFe₂O₄/ n -CdS的UV-Vis DRS图谱见图4(A)。从图4(A)上可以看出:CoFe₂O₄对波长低于800 nm的紫外光和可见光均有吸收,而CdS只能吸收波长小于600 nm的紫外光和可见光, p -CoFe₂O₄/ n -CdS则对波长低于800 nm的紫外光和可见光均有吸收,且随着CoFe₂O₄含量的增加,在600–800 nm范围内的可见光区的吸收强度逐渐增强,吸收带边明显蓝移,这种连续的蓝移现象是由于CoFe₂O₄颗粒的存在引起的。

半导体材料禁带宽度(E_g)可以利用 $(ah\nu)^n \propto (h\nu - E_g)$ 的关系曲线求得(α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为入射光频率, n 为参数,对于直接跃迁半导体CdS和CoFe₂O₄, n 取2^{23,24})。以 $(ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图,见图4(B),曲线中直线部分的切线在 $h\nu$ 轴上的交点即为 E_g 值,计算得到CdS和CoFe₂O₄的禁带宽度分别为2.25和1.19 eV。

3.1.4 光催化剂零电位pH值的分析

图5为用pH值漂移法得到的CdS和6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS的 pH_i 随 pH_t 变化曲线图,其中虚线为直线 $pH_i = pH_t$ 。从图5可以看出,CdS和6.0% (w)

图4 (A) CdS、CoFe₂O₄和 p -CoFe₂O₄/ n -CdS的紫外-可见漫反射光谱; (B) CdS和CoFe₂O₄的 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线
Fig.4 (A) Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) of CdS, CoFe₂O₄ and p -CoFe₂O₄/ n -CdS;
(B) $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ plots of CdS and CoFe₂O₄

CoFe₂O₄/CdS的零电位pH值分别为6.4和6.1。当溶液的初始pH_i值低于CdS的pH_{pzc}时, CdS的pH_f稍高于pH_i, 即加入CdS使溶液的酸度有所降低, 说明在CdS表面存在着碱性位; 而当溶液初始pH_i值高于CdS的pH_{pzc}时, pH_f要稍低于pH_i, 即加入CdS使溶液的碱性有所降低, 说明在CdS表面存在着

图5 pH漂移法测得的CdS和6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS的零电位pH值
Fig.5 pH_{pzc} obtained by pH drift method for CdS and 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS

酸性位。由图5还可以看出, 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS的pH_f随pH_i的变化趋势与CdS的变化相似, 但当pH_i低于6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS的pH_{pzc}时, 其pH_f比pH_i更高, 而pH_i高于6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS的pH_{pzc}时, 其pH_f比pH_i更低, 说明复合CoFe₂O₄后光催化剂表面的酸性位和碱性位的浓度均增大。

3.1.5 光催化剂的电化学性能

CdS和CoFe₂O₄的Mott-Schottky曲线如图6所示。由Mott-Schottky曲线可以看出: CdS的Mott-Schottky曲线的斜率是正, CoFe₂O₄的Mott-Schottky曲线的斜率是负, 这表明CdS是 n 型半导体, CoFe₂O₄是 p 型半导体。CdS和CoFe₂O₄的Mott-Schottky曲线的切线在横坐标上的截距分别是-0.48和0.38 eV, 说明CdS和CoFe₂O₄的平带电位分别是-0.48和0.38 eV。对于 n 型半导体, 导带电位比平带电位负约0.1 eV²⁵, 因此, CdS的导带电位是-0.58 eV, 由图4(B)知其禁带宽度是2.25 eV, 故CdS的价带电位是1.67 eV; 而对于 p 型半导体, 其价带电位比其平带电位正约0.1 eV²⁶, 因此, CoFe₂O₄的价带电位是0.48 eV, 由图4(b)知其禁带宽度是1.19 eV, 进而算出CoFe₂O₄的导带电位是-0.71 eV。CdS和CoFe₂O₄的导带电位均比H⁺/H₂的还原电位负, 两者都具有光催化分解水制氢的能力。

图7所示为样品的瞬态光电流响应曲线。光电流的大小可反映电荷迁移的快慢程度, 光电流越大, 则电荷迁移越快²⁷。由图可知, 随着CoFe₂O₄含量的增加, 光电流的大小呈现出增加后减小的趋势, CoFe₂O₄的含量为6.0% (w)时, 光电流的值最大。

图6 CoFe₂O₄和CdS在0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄溶液中的Mott-Schottky曲线
Fig.6 Mott-Schottky curves for CoFe₂O₄ and CdS in 0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ aqueous solution

图7 CdS和 p -CoFe₂O₄/ n -CdS在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的瞬态光电流响应曲线

Fig.7 Transient photocurrent response of CdS and p -CoFe₂O₄/ n -CdS in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ aqueous solution

3.2 CoFe₂O₄/CdS光催化产氢性能

3.2.1 CoFe₂O₄含量的影响

通过光催化产氢性能对CdS和 p -CoFe₂O₄/ n -CdS的光催化活性进行评价。在 35°C 下,以CH₃OH (10% ϕ), pH为6.0为牺牲剂, $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 光催化剂的产氢速率如图8所示。从图8可以看出,所有样品都具有光催化活性,CoFe₂O₄的含量小于等于8.0% (w)时, p -CoFe₂O₄/ n -CdS样品的产氢速率大于CdS的产氢速率。随着CoFe₂O₄含量的增加,产氢速率呈先增加后减小的趋势,CoFe₂O₄的含量为6.0% (w)时,产氢速率达到最大。

影响光催化剂产氢速率的因素有很多,其中光生电子-空穴对的分离效率是影响光催化反应的关键因素。瞬态光电流响应曲线是分析电子-空穴对分离效率的一种有效工具^{28,29}。由图7可知,光电流大小顺序为6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS > 4.0% (w) CoFe₂O₄/CdS > 8.0% (w) CoFe₂O₄/CdS > 2.0% (w) CoFe₂O₄/CdS > 10.0% (w) CoFe₂O₄/CdS。

图8 CdS和 p -CoFe₂O₄/ n -CdS ($0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)在CH₃OH溶液中的可见光产氢速率图

Fig.8 Hydrogen evolution rate over CdS and p -CoFe₂O₄/ n -CdS ($0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) under visible light irradiation in CH₃OH solution

CH₃OH initial volume fraction: 10%, pH: 6.0,
reaction temperature: 35°C

CoFe₂O₄/CdS > CdS > 10.0% (w) CoFe₂O₄/CdS, 与产氢速率的大小顺序一致,说明不同光催化剂产氢速率的变化主要是光生电子-空穴对的分离效率不同引起的。

p -CoFe₂O₄/ n -CdS的产氢速率比CdS的产氢速率高,主要原因有四个:第一,CoFe₂O₄和CdS均为窄带隙半导体,二者复合后能增加对光的吸收率,提高了光催化活性;第二,CoFe₂O₄的导带电位比CdS的导带电位更负、价带电位比CdS的价带电位更正,二者复合以后,产生能带交迭,光生电子可以从CoFe₂O₄迁移到CdS,光生空穴则可以从CdS转移到CoFe₂O₄,如图9所示,有效地抑制了光生电子-空穴对的复合,从而提高了光生载流子的分离效率,增强了光催化活性;第三,CoFe₂O₄为 p 型半导体,CdS为 n 型半导体,当 p 型

图9 p -CoFe₂O₄/ n -CdS光催化剂的电荷迁移示意图

Fig.9 Transfer of charge carriers in the p -CoFe₂O₄/ n -CdS photocatalyst

NHE: normal hydrogen electrode; CB: conduction band; VB: valence band

半导体 CoFe_2O_4 和 n 型半导体 CdS 复合时, 在 CoFe_2O_4 和 CdS 的界面处会产生 p - n 结, 如图 3 所示, 在 p - n 结内存在的内建电场的作用下, p 型半导体 CoFe_2O_4 中的光生电子可以穿过 p - n 结进入 n 型半导体 CdS , 如图 9 所示, 光生空穴则可以从 n 型半导体 CdS 转移到 p 型半导体 CoFe_2O_4 上, 因而进一步促进了光生电子-空穴对的迅速分离, 有效减少光生电子-空穴对复合的概率, 从而进一步提高了光催化活性。第四, CdS 独特的树形结构, 不仅减少了自身团聚的现象, 增加了受辐射面积, 而且增加了 CoFe_2O_4 和 CdS 的接触面积, 即有效提高了受辐照层 p - n 结面积, 使得更多的光生电子在内建电场的作用下从 CoFe_2O_4 向 CdS 迁移, 减少了电子-空穴对复合的概率。因此, p - $\text{CoFe}_2\text{O}_4/n$ - CdS 的产氢速率大于 CdS 的产氢速率, 且随着 CoFe_2O_4 含量的增加, 产氢速率增加。当 CoFe_2O_4 质量百分比大于 6.0% (w) 时, 产氢速率下降, 这可能是因为大量的 CoFe_2O_4 会成为光生电子与空穴复合的中心, 导致光催化活性的降低。

由图 8 还可以看出, 在反应的初始阶段, 产氢速率逐渐上升, 0.5 h 后产氢速率达到最高值。此后产氢速率迅速下降, 反应 2 h 后, 产氢速率下降缓慢。大部分文献认为 CH_3OH 水溶液中光催化反应的机制为²⁹: 当光催化剂被可见光激发产生电子-空穴对, 价带上的空穴会和吸附在光催化剂表面的水分子作用生成 H^+ 和 $\cdot\text{OH}$, 生成的空穴及 $\cdot\text{OH}$ 与甲醛分子作用生成 HCOOH 和 H^+ , HCOOH 则进一步被空穴氧化成 CO_2 和 H^+ , 电子则与生成的 H^+ 反应生成 H_2 。然而, 由于空穴 h^+ 将水氧化成强氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 的电位为 $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}) = +1.99 \text{ eV}$ (vs NHE)³⁰⁻³², 而 CoFe_2O_4 和 CdS 的价带电位值均小于 1.99 eV, 故 CoFe_2O_4 和 CdS 价带上的空穴不能将水氧化生成强氧化剂 $\cdot\text{OH}$, 这表明在此光催化过程中, 氧化剂主要是空穴 h^+ 。由于反应一段时间后光催化反应液中检测到了中间体 HCOOH 的存在, 故推测 CH_3OH 水溶液中 p - $\text{CoFe}_2\text{O}_4/n$ - CdS 为光催化剂的光催化反应机制为³³:

产氢速率随时间的延长呈现先增加后减少的趋势, 是因为反应 0.5 h 内, 随着反应时间的延长, 越来越多的 CH_3OH 作为牺牲剂被空穴氧化, 避免了光生电子-空穴对的复合, 使得越来越多的 H^+ 能与光生电子反应生成 H_2 , 故产氢速率增加。反应 0.5 h 以后产氢速率开始下降, 这是因为由图 5 可知, 光催化剂的 pH_{pzc} 高于 CH_3OH 水溶液的 pH 值 6.0, 即光催化剂表面容易吸附负离子¹³。因此, 根据反应机理, 随着反应的进行, 越来越多的 HCOO^- 吸附在光催化剂表面, 若 HCOO^- 的生成速率高于其消耗速率, 则过多的 HCOO^- 吸附在光催化剂表面, 阻碍了 CH_3OH 在光催化剂表面的吸附, 从而使得单位时间内 CH_3OH 与空穴接触的概率降低, 则空穴与电子复合的概率增加, 产氢速率下降。随着反应时间的进一步延长, 吸附在光催化剂表面的 HCOO^- 逐渐被消耗, 光催化剂表面重新裸露。反应 2 h 以后, HCOO^- 在光催化剂表面的吸附和消耗趋于稳定, 但是, 随着反应的进行, 甲醇不断地被消耗, 抑制光生电子-空穴对复合的能力下降, 因此, 反应 2 h 以后产氢速率随着时间延长缓慢下降。

3.2.2 CH_3OH 浓度对光催化制氢性能的影响

反应温度 35 °C, 光催化剂 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 的用量为 $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 探索了 CH_3OH 浓度 (pH 为 6.0) 对光催化分解水制氢性能的影响。图 10 为产氢速率图。从图中还可以看出: 随着 CH_3OH 浓度的增加, 产氢速率呈先增加后减少的趋势。当 CH_3OH 的浓度为 10% (ϕ , 体积分数) 时, 产氢速率最大。

根据 3.2.1 节给出的反应机理, CH_3OH 含量较低时, 吸附在光催化剂表面上的 CH_3OH 量较少, 抑制光生电子-空穴对复合的作用不明显, 所以产氢速率较低。随着 CH_3OH 含量的增加, 越来越多的光生空穴被消耗掉生成 H^+ , 使得更多的光生电子可以按式 (8) 反应生成 H_2 , 产氢速率增加。但是, 随着 CH_3OH 浓度的进一步增加, 产氢速率下降, 这是因为中间产物 HCOO^- 吸附在光催化剂的表面, 阻碍了 CH_3OH 在光催化剂表面的吸附, 所以导致产氢速率下降。

由图 10 还可以看出, CH_3OH 初始浓度不同时, 产氢速率随时间的延长同样呈现先增加后减

图10 (A) CH_3OH 浓度($\text{pH} = 6.0$)对光催化产氢速率的影响 ($0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$, 反应温度 35°C); (B) $1/r(\text{H}_2)$ 与 $1/c_0$ 关系曲线

Fig.10 (A) Effect of the amount of CH_3OH ($\text{pH} = 6.0$) on photocatalytic hydrogen evolution rates ($0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$, reaction temperature 35°C); (B) plot of $1/r(\text{H}_2)$ versus $1/c_0$

$r(\text{H}_2)$: hydrogen evolution rate, c_0 : initial concentration of CH_3OH

少的趋势。这同样是因为反应的初始阶段, CH_3OH 作为牺牲剂消耗了空穴, 使得越来越多的 H^+ 能与光生电子反应生成 H_2 , 故产氢速率增加。随着反应的进行, 越来越多的中间产物 HCOO^- 吸附在光催化剂表面, 阻碍了 CH_3OH 在光催化剂表面的吸附, 导致产氢速率下降, 反应 2 h 以后, 产氢速率趋于稳定, 并随着甲醇的不断消耗而缓慢下降。

光催化反应属于多相界面反应过程, 产氢速率可表示为³⁴:

$$r(\text{H}_2) = \frac{dn(\text{H}_2)}{dt} = \frac{k(\text{H}_2)Kc_0}{1 + Kc_0} \quad (9)$$

式中 $r(\text{H}_2)$ 是起始时的产氢速率, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; $n(\text{H}_2)$ 为单位质量的催化剂产生的氢气的物质的量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 是 CH_3OH 的起始浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $k(\text{H}_2)$ 是产氢速率常数, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; K 是 CH_3OH 在 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 光催化剂上吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$; 为了确定 $k(\text{H}_2)$ 和 K 的值, 式(9)可以

写成式(10):

$$\frac{1}{r(\text{H}_2)} = \frac{1}{k(\text{H}_2)} + \frac{1}{Kk(\text{H}_2)} \cdot \frac{1}{c_0} \quad (10)$$

以 $1/r(\text{H}_2)$ 对 $1/c_0$ 作图, 结果如图 10(B) 所示, 对 $1/r(\text{H}_2) - 1/c_0$ 曲线的数据进行线性回归, 得到一条直线(相关系数 $R = 0.988$)。由式(10)知, 直线的斜率为 $1/Kk(\text{H}_2)$, 直线的截距为 $1/k(\text{H}_2)$ 。计算得到产氢速率常数 $k(\text{H}_2)$ 为 $1.44\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, CH_3OH 在光催化剂表面吸附常数 K 为 $0.162\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3.2.3 溶液 pH 的影响

$0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 为光催化剂, CH_3OH (10% (ϕ)) 为牺牲剂, 用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠调节 pH, 探索了溶液 pH 对的可光催化制氢性能的影响。图 11(A) 为产氢速率图。

由图 11(A) 可以看出, CH_3OH 水溶液的 pH 对产氢速率有很大的影响。随着 CH_3OH 水溶液 pH 的增加, 产氢速率呈先增加后减少的趋势。当 pH 为 6 时, 产氢速率最大。图 11(B) 为暗反应时, 溶液

图11 (A) pH 对产氢速率的影响 ($0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$, 10% (ϕ) 的 CH_3OH); (B) pH 对 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ ($0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 吸附 10% (ϕ) CH_3OH 性能的影响
Fig.11 (A) Effects of pH value on photocatalytic hydrogen evolution rate ($0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$, 10% (ϕ) of CH_3OH); (B) effects of pH value on the adsorption of 10% (ϕ) CH_3OH over 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ ($0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

pH对6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ ($0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)吸附10% (φ) 甲醇性能的影响。甲醇浓度采用FULI 9790气相色谱仪进行检测,检测条件为:填充柱中固定相为Porapak Q, H_2 作载气, H_2 流速为 $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,热导检测器,柱温 120°C ,汽化温度 120°C ,检测温度 120°C 。从图11(B)可以看出,溶液pH不同时,甲醇在6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 表面吸附量大小的顺序是: $\text{pH} = 6$ 的吸附量 $>$ $\text{pH} = 5$ 的吸附量 $>$ $\text{pH} = 4$ 的吸附量 $>$ $\text{pH} = 7$ 的吸附量 $>$ $\text{pH} = 8$ 的吸附量,与产氢速率的大小顺序一致。图12为不同pH值下6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 的瞬态光电流,由图可知,随着pH值的增加,光电流值增加,说明光生电子-空穴对的分离效率增加,光催化活性增强。由此可见,甲醇分子与光催化剂之间吸附作用的强弱对产氢速率有重要影响。当 $\text{pH} < 7$ 时,随着pH值的增加,甲醇在光催化剂表面吸附量增加,光电流值也增加,光催化活性增强,且此时溶液的pH值低于光催化剂的 pH_{pzc} ,即光催化剂表面容易吸附负离子 HCOO^- ,吸附的 HCOO^- 被空穴还原成 H^+ ,有利于(8)式反应的进行,因此产氢速率增加。产氢速率随时间的延长同样呈现先增加后减少的趋势。这同样是因为反应的初始阶段, CH_3OH 消耗了空穴,提高了产氢速率。随着反应的进行,光催化剂表面 HCOO^- 的吸附阻碍了 CH_3OH 的吸附,导致产氢速率下降,反应2 h以后,产氢速率趋于稳定,并随着甲醇的不断消耗而缓慢下降。当 $\text{pH} \geq 7$ 时,虽然随着pH值的增加,光电流值增加,光生电子-空穴对的分离效率增加,但是甲醇在光催化剂表面吸附量降低,不利于消耗空穴,此外,由图4可知,溶液的pH值

图12 不同pH值下6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 的瞬态光电流
Fig.12 Transient photocurrent of 6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ at different pH values

高于光催化剂的 pH_{pzc} ,即光催化剂表面不容易吸附负离子,不利于产生 H^+ 的反应进行,产氢速率下降。因此, CH_3OH 水溶液的最佳pH值为6.0,是pH影响光催化剂中光生电子-空穴对的分离效率以及光催化剂表面吸附性能的综合体现。当 $\text{pH} \geq 7$ 时,产氢速率随时间的延长依然呈现先增加后减少的趋势。反应的初始阶段, CH_3OH 消耗了空穴,提高了产氢速率。由于溶液的pH值高于光催化剂的 pH_{pzc} ,光催化剂表面容易吸附正离子。因此,随着反应的进行,越来越多的 H^+ 吸附在光催化剂表面,同样阻碍了 CH_3OH 在光催化剂表面的吸附,导致产氢速率下降,反应2 h以后,产氢速率趋于稳定,并随着甲醇的不断消耗而缓慢下降。

3.2.4 光催化剂用量的影响

反应温度 35°C , CH_3OH (10% (φ), pH为6.0)为牺牲剂,探索了复合光催化剂6.0% (w) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ 的用量对可见光催化制氢性能的影响。图13为5 h内的平均产氢速率图。

从图可以很明显看出,随着光催化剂用量的增加,产氢量逐渐增加。当光催化剂用量为 $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,平均产氢速率达到最大。随着光催化剂用量的进一步增加,产氢速率降低。这是因为增加光催化剂用量可以增加光催化剂表面对光的吸收率,从而增加产氢速率。但是,较大的光催化剂用量会增加溶液的浊度,导致光催化剂对光的散射作用增强,可见光的渗透性降低,被光激发的光催化剂的量反而下降,从而使得光催化活性降低³⁵。

3.3 光催化剂的稳定性

35°C 下,以 CH_3OH (10% (φ), pH为6.0)为牺

图13 光催化剂用量对光催化产氢速率的影响
Fig.13 Effect of photocatalyst loading on photocatalytic hydrogen evolution rate
10% (φ) CH_3OH , reaction temperature: 35°C , reaction time: 5 h

牺牲剂, 分别用 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 和 CdS 为光催化剂, 探讨光催化剂的稳定性。每次光照反应 5 h, 连续进行光催化反应 5 次, 每次在 5 h 内的平均产氢速率如图 14 所示。由图 14 可见: 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 第 5 次反应的产氢速率是初次反应的产氢速率的 87.86%, CdS 第 5 次反应的产氢速率是初次反应的产氢速率的 80.72%。由此可见, 与 CdS 相比, 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 具有较好的光稳定性, 在循环使用 5 次后, 依然保持较高的光催化活性。

为了探讨 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 和 CdS 的光腐蚀行为, 以 350 W 氙灯为光源, 分别将 0.1 g 的 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 和 CdS 置于 100 mL 去离子水中, 在磁力搅拌下进行光照, 每隔一段时间取悬浮液离心分离, 采用 OPTIMA 2000DV 型等离子发射光谱仪(美国 PE 公司)测量上层清液中 Cd²⁺ 的浓度。为了比较牺牲剂对 CdS 光腐蚀的抑制作用, 将 0.1 g 的 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 置于 100 mL 的 CH₃OH 水溶液(10% (ϕ), pH 为 6.0)中, 在磁力搅拌下进行光照, 每隔一段时间取悬浮液离心分离, 去 CH₃OH 后, 测量上层清液中 Cd²⁺ 的浓度。反应体系中 Cd²⁺ 浓度的变化如图 15 所示。

由图 15 可以看出, 当 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 和 CdS 分别放在去离子水中时, 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 悬浮液中 Cd²⁺ 的浓度小于 CdS 悬浮液中 Cd²⁺ 的浓度。CdS 的光腐蚀作用是指 CdS 和光生空穴反应产生 Cd²⁺ 的过程。由于 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 光催化剂中通过能带交迭和 p - n 结中存在的内建电场的双重作用, 光生空穴可以从 CdS 转移到 CoFe₂O₄ 上, 减少了光生空穴和 CdS 反应生成 Cd²⁺ 的概率。

图 14 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 和 CdS 的循环使用性能
Fig.14 Recycling performance of 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS and CdS

Each recycling time is 5 h.

图 15 Cd²⁺ 的浓度与光照时间的关系
Fig.15 Relation between concentration of Cd²⁺ and irradiation time

因此, 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 悬浮液中 Cd²⁺ 的浓度小于 CdS 悬浮液中 Cd²⁺ 的浓度。当 6.0% (w) CoFe₂O₄/CdS 分别放在去离子水和 CH₃OH 水溶液中时, CH₃OH 水溶液中 Cd²⁺ 的浓度小于水中 Cd²⁺ 的浓度, 说明制氢体系中牺牲剂甲醇的存在不仅有利于消耗空穴, 避免电子-空穴对的复合, 提高光催化活性, 而且抑制了 CdS 的光腐蚀。从图 15 还可以看出, CoFe₂O₄ 与 CdS 复合产生的能带交迭和内建电场的双重作用是抑制 CdS 光腐蚀的主要原因, 其抑制效果好于甲醇对 CdS 光腐蚀的抑制效果。综上所述, 图 14 所示的循环反应中, 产氢速率的减少主要是循环反应过程中离心沉降等操作造成光催化剂的损失的缘故。

4 结论

用 CdCl₂·xH₂O、CoCl₂·6H₂O、FeCl₃·6H₂O、NaOH 和 CN₂H₄S 为原料, 采用水热法制备了系列 p - n 复合半导体 p -CoFe₂O₄/ n -CdS。采用 XRD、SEM、UV-Vis DRS 和电化学工作站等对产物进行了结构和性能表征。以 CH₃OH 为牺牲剂, 用可见光催化产氢速率对催化剂的光催化活性进行了评价, 探讨了 CoFe₂O₄ 含量、CH₃OH 浓度、反应体系 pH 和光催化剂用量对产氢速率的影响, 并研究了其光腐蚀行为。结果表明:

CH₃OH 浓度为 10% (ϕ)、光催化剂用量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应体系 pH 为 6 时, 6.0% (w) p -CoFe₂O₄/ n -CdS 具有最高的光催化活性, 产氢速率常数 $k(\text{H}_2)$ 为 $1.44 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, CH₃OH 在光催化剂表面吸附常数 (K) 为 $0.162 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;

p -CoFe₂O₄/ n -CdS 光催化活性的提高是由于 CoFe₂O₄ 和 CdS 两种窄带隙半导体复合增加了光吸

收率; CoFe₂O₄和CdS二者复合所产生的能带交迭和内建电场的作用,促进了电子从CoFe₂O₄向CdS的迁移,减少电子-空穴对复合的概率; CdS独特的树形结构,不仅减少了自身团聚的现象,增加了受辐射面积,而且增加了CoFe₂O₄和CdS的接触面积,即有效提高了受辐射层 p - n 结面积,进一步减少了电子-空穴对复合的概率的缘故;

光催化剂中光生电子-空穴对的分离效率,以及牺牲剂和反应中间产物与光催化剂之间吸附作用的强弱都对产氢速率有重要影响;

CH₃OH水溶液的pH对产氢速率有很大影响,是溶液pH影响光催化剂中光生电子-空穴对的分离效率以及光催化剂表面吸附性能的综合体现;

光腐蚀行为研究结果表明,制氢体系中牺牲剂CH₃OH的存在以及制备成 p - n 复合半导体 p -CoFe₂O₄/ n -CdS,均能抑制CdS的光腐蚀,而 p -CoFe₂O₄/ n -CdS所产生的能带交迭和内建电场的双重作用,对CdS光腐蚀的抑制效果更好,因此, p -CoFe₂O₄/ n -CdS的稳定性较好,可多次循环使用。

References

- Guo, X. Y.; Chen, C. F.; Song, W. Y.; Wang, X.; Di, W. H.; Qin, W. P. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2014**, *387*, 1. doi: 10.1016/j.molcata.2014.02.020
- Yan, J. J.; Wang, K.; Xu, H.; Qian, J.; Liu, W.; Yang, X. W.; Li, H. M. *Chin. J. Catal.* **2013**, *34* (10), 1876. doi: 10.1016/S1872-2067(12)60677-9
- Wang, C.; Wang, L.; Jin, J.; Liu, J.; Li, Y.; Wu, M.; Chen, L. H.; Wang, B. J.; Yang, X. Y.; Su, B. L. *Appl. Catal. B* **2016**, *188*, 351. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.017
- Wang, Y. J.; Sun, J. Y.; Feng, R. J.; Zhang, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32* (3), 128. [王彦娟, 孙佳瑶, 封瑞江, 张健. 物理化学学报, **2016**, *32* (3), 128.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201511303
- Xing, W. N.; Ni, L.; Liu, X. L.; Luo, Y. Y.; Lu, Z. Y.; Yan, Y. S.; Huo, P. W. *Desalin. Water Treat.* **2015**, *53* (3), 794. doi: 10.1080/19443994.2013.844082
- Yang, J. H.; Yan, H. J.; Wang, X. L.; Wen, F. Y.; Wang, Z. J.; Fan, D. Y.; Shi, J. Y.; Li, C. J. *Catal.* **2012**, *290*, 151. doi: 10.1016/j.jcat.2012.03.008
- Sasikala, R.; Shirole, A. R.; Sudarsan, V.; Girija, K. G.; Rao, R.; Sudakar, C.; Bharadwaj, S. R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (41), 16566. doi: 10.1039/c1jm12531a
- Xing, W. N.; Ni, L.; Yan, X. S.; Liu, X. L.; Luo, Y. Y.; Lu, Z. Y.; Yan, Y. S.; Huo, P. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30* (1), 141. [邢伟男, 倪良, 颜学升, 刘馨琳, 罗莹莹, 逯子扬, 闫永胜, 霍鹏伟. 物理化学学报, **2014**, *30* (1), 141.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201311211
- Du, H.; Wang, S.; Liu, L. L.; Liu, Z. X.; Li, Z.; Lu, N.; Liu, F. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26* (10), 2726. [杜欢, 王晟, 刘恋恋, 刘忠祥, 李振, 卢南, 刘福生. 物理化学学报, **2010**, *26* (10), 2726.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20101023
- Liu, F. S.; Wang, S.; Liu, L. L.; Du, H. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *512*, 1677. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.512-515.1677
- An, L.; Wang, G. H.; Cheng, Y.; Zhao, L.; Gao, F.; Cheng, Y. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2015**, *89* (10), 1878. doi: 10.1134/S0036024415100180
- Shen, J. F.; Huang, W. S.; Li, N.; Ye, M. X. *Ceram. Int.* **2014**, *41* (1), 761. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.135
- Zhang, D.; Liu, F. S.; Wang, S.; Li, Z.; Qian, Q. Q.; Wang, X. Q.; Si, G. L. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *40*, 602. doi: 10.1016/j.mssp.2015.06.043
- Ye, L. J.; Jiang, Y. J.; Yan, C.; An, X. Y.; Li, N. *Appl. Chem. Industry* **2015**, *44* (11), 1992. [叶林静, 姜韵婕, 闫超, 安小英, 李娜. 应用化工, **2015**, *44* (11), 1992.] doi: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2015.11.006
- Singh, S.; Khare, N. *RSC Adv.* **2015**, *5* (117), 96562. doi: 10.1039/c5ra14889h
- Shi, Y. Q.; Zhou, K. Q.; Wang, B. B.; Jiang, S. H.; Qian, X. D.; Gui, Z.; Yuen, R. K. K.; Hu, Y. J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (2), 535. doi: 10.1039/c3ta13409a
- Singh, S.; Khare, N. *Mater. Lett.* **2015**, *161*, 64. doi: 10.1016/j.matlet.2015.07.035
- Ao, Y. H.; Wang, K. D.; Wang, P. F.; Wang, C.; Hou, J. *Appl. Catal. B* **2016**, *194*, 157. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.050
- Ao, Y. H.; Bao, J. Q.; Wang, P. F.; Wang, C.; Hou, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *476*, 71. doi: 10.1016/j.jcis.2016.05.021
- Zhao, W.; Liu, Y.; Wei, Z. B.; Yang, S. G.; He, H.; Sun, C. *Appl. Catal. B* **2016**, *185*, 242. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.12.023
- Peng, T. Y.; Ke, D. N.; Zeng, P.; Zhang, X. H.; Fan, K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (9), 2160. [彭天佑, 柯丁宁, 曾鹏, 张晓虎, 范科. 物理化学学报, **2011**, *27* (9), 2160.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110913
- Min, S. X.; Lü, G. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (9), 2178. [敏世雄, 吕功煊. 物理化学学报, **2011**, *27* (9), 2178.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110904
- Guo, X. Y.; Chen, C. F.; Song, W. Y.; Wang, X.; Di, W. H.; Qin, W. P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *387*, 1. doi: 10.1016/j.molcata.2014.02.020
- Sathishkumar, P.; Mangalaraja, R. V.; Anandan, S.; Ashokkumar, M. *Chem. Eng. J.* **2013**, *220*, 302. doi: 10.1016/j.cej.2013.01.036
- Li, W. J.; Li, D. Z.; Zhang, W. J.; Hu, Y.; He, Y. H.; Fu, X. Z. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *14* (5), 2154. doi: 10.1021/jp9066247
- Jia, Y. S.; Yang, J. X.; Zhao, D.; Han, H. X.; Li, C. J. *Energy Chem.* **2014**, *23* (4), 420. doi: 10.1016/S2095-4956(14)60167-4
- Panda, R.; Rathore, V.; Rathore, M.; Shelke, V.; Badera, N.; Chandra, L. S. S.; Jain, D.; Gangrade, M.; Shripati, T.; Ganesan, V. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (12), 5086. doi: 10.1016/j.

- apsusc.2012.01.131
- (28) Dong, X.; Tao, J.; Li, Y. Y.; Wang, T.; Zhu, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (9), 1874. [董 祥, 陶 杰, 李莹滢, 汪 涛, 朱宏. 物理化学学报, **2009**, *25* (9), 1874.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090913
- (29) Qi, Q.; Wang, Y. Q.; Wang, S. S.; Qi, H. N.; Wei, T.; Sun, Y. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31* (12), 2332. [齐 齐, 王育乔, 王莎莎, 祁昊楠, 卫 涛, 孙岳明. 物理化学学报, **2015**, *31* (12), 2332.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201510202
- (30) Zhang, J.; Nosaka, Y. *Appl. Catal. B* **2015**, *166*, 32. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.006
- (31) Chai, B.; Zhou, H.; Zhang, F.; Liao, X.; Ren, M. X. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *23*, 151. doi: 10.1016/j.mssp.2014.02.021
- (32) Lam, S. M.; Sin, J. C.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *132*, 378. doi: 10.1016/j.seppur.2014.05.043
- (33) Jia, H. M.; He, W. W.; Wamer, W. G.; Han, X. N.; Zhang, B. B.; Zhang, S.; Zheng, Z.; Xiang, Y.; Yin, J. J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21447. doi: 10.1021/jp505783y
- (34) Li, R. G.; Wang, X. L.; Jin, S. Q.; Zhou, X.; Feng, Z. C.; Li, Z.; Shi, J. Y.; Zhang, Q.; Li, C. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13475. doi: 10.1038/srep13475
- (35) Zheng, X. J.; Wei, Y. J.; Wei, L. F.; Xie, B.; Wei, M. B. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35* (21), 11709. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.090
- (36) Catano, F. A.; Valencia, S. H.; Hincapie, E. A.; Restrepo, G. M.; Marin, J. M. *Lat. Am. Appl. Res.* **2012**, *42* (1), 33.