

TiO₂ 纳米管限域 Fe₂O₃ 的可见光分解水制氢性能*

王世博^{1,2}, 吴梁鹏¹, 李新军^{1†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通过真空-超声辅助的等体积浸渍法制备了 TiO₂ 纳米管限域 Fe₂O₃ 催化剂, 考察了其可见光分解水制氢性能。由于 TiO₂ 纳米管的限域效应, 导致 Fe₂O₃ 颗粒减小, 分散度提高, 能隙增大, 光生载流子得到有效分离, 提高了其光解水制氢活性。

关键词: 限域效应; 光解水制氢; TiO₂ 纳米管; Fe₂O₃

中图分类号: TK01; O643.36

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.03.013

Fe₂O₃ Confined within Titanium Nanotubes for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light Illumination

WANG Wen-bo^{1,2}, WU Liang-peng¹, LI Xin-jun¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A novel confinement catalyst, Fe₂O₃ encapsulated in TiO₂ nanotubes (TNTs), was prepared by vacuum-assisted impregnation. Its photocatalytic activity towards hydrogen production under visible light illumination was evaluated. Fe₂O₃ confined within TNT has the high dispersion, the smaller particle with larger bandgap compared with the catalyst loaded on the outside surface. And it exhibits enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution. It is attributed to the due to the effective separation of the photogenerated carriers as a result of the spatial confinement effect of TiO₂ nanotube.

Key words: confinement effect; water splitting towards hydrogen production; TiO₂ nanotubes; Fe₂O₃

0 引言

太阳能是取之不尽用之不竭的清洁可再生能源, 直接有效地利用太阳能被认为是可以从根本上解决能源枯竭和环境问题的重要途径之一^[1]。太阳能光化学能转换是继光伏、光热技术之后的新利用方式, 其中利用太阳能光催化分解水制氢被称为“21世纪梦的技术”^[2]。

20世纪70年代初, 日本东京大学 Fujishima 等^[3]发现利用 TiO₂ (TiO₂) 半导体单晶电极可发生光催化分解水生成氢气和氧气。但 TiO₂ 作为一种宽禁带的半导体, 其禁带宽度为 3.2 eV, 只能被波长小于 387 nm 的紫外光激发 (太阳光谱中紫外光约占 4%, 可见光约占 43%), 限制了其在太阳能方面的实际应用^[4]。2001年, 邹志刚等^[5]制备了利用可见

光分解水制氢的新型氧化物半导体 (In_{1-x}Ni_xTaO₄), 由此引起了此类可见光催化剂的研究热潮, 可见光催化剂的研究引起了人们的广泛关注。采用窄带隙可见光响应材料 (染料、CdS 等) 敏化宽带隙半导体 (TiO₂ 或 ZnO) 可以进一步提高可见光光催化活性^[6,7]。近年来氧化物半导体 (CoO、Fe₂O₃ 等) 光分解水制氢的研究再次受到高度重视。

Fe₂O₃ 是地球上常见的氧化物之一, 其较窄的禁带宽度使其能够吸收利用绝大多数的太阳光^[8], 是一种理想的光电化学分解水材料, 其理论上能够达到的最大光电化学分解水效率为 12.9%, 目前正逐渐成为光催化领域的研究热点之一^[9]。但是其光吸收系数低, 导电性差, 光分解水时产生的激发态寿命短, 空穴扩散路程短 (约 2~4 nm), 导致其效率远低于理论值^[10-13]。目前, 研究者主要有通过形貌

* 收稿日期: 2015-05-12 修订日期: 2015-05-15

基金项目: 广州市科技计划项目 (2013J4300035); 广东省科技计划项目 (2013B050800002); 广东省水与大气污染防治重点实验室基金项目 (2011A060901002)

† 通信作者: 李新军, E-mail: lixj@ms.giec.ac.cn

控制、掺杂、表面修饰和与其他半导体复合等方法来提高纳米 Fe_2O_3 光电化学分解水性能^[14]。

近年来, 限域催化的研究得到了广泛关注。包信和等^[15-18]制备了碳纳米管限域的铁基催化剂, 显示出较好的费托催化性能。Nishijima 等^[19]将 Pt 装入 TiO_2 纳米管内, 并发现其光催化氧化乙醛的活性相比管外催化剂有所提高。Oshima 等^[20]制备了担载 Pt 纳米颗粒的 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 多层堆叠结构, 展现出较好的太阳光分解水制氢性能。本课题组也在制备 CdS、Pt、Pd 等纳米颗粒限域于 TiO_2 纳米管内以及其催化性能方面进行了一系列工作, 并取得了较好的结果^[21-23]。本文采用真空-超声辅助的等体积浸渍法制备 TiO_2 纳米管限域三氧化二铁的可见光催化剂, 并考察 TiO_2 纳米管限域效应对光解水制氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 TiO_2 纳米管载体的制备

首先通过水热法制备钛酸纳米管, 将 8 g P25 型 TiO_2 粉末放入聚四氟乙烯细口瓶中, 倒入 160 mL 浓度为 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 在 125°C 下加热搅拌 24 h, 得到白色胶状产物, 在去离子水中分散并水洗至 $\text{pH} = 7$; 随后在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 中浸泡 5 h 左右; 接下来再用去离子水洗至滤液电导率小于 $5 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。过滤并将沉淀物在 50°C 烘干, 得到白色的钛酸纳米管 (HTNT) 粉末。将钛酸纳米管在 350°C 焙烧 1 h, 获得的 TiO_2 纳米管标记为 TNT。

1.1.2 TiO_2 纳米管限域 Fe_2O_3 催化剂的制备

称取 1.63 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并溶解于 1.5 mL 去离子水中。将上述硝酸铁水溶液缓慢滴入含 1.5 g TNT 的三角烧瓶中, 并不断搅拌确保分散均匀, 随后将烧瓶在真空-超声辅助下浸渍 1 h。将制备的催化剂在 200°C 下焙烧 2 h, 获得 TiO_2 纳米管限域 Fe_2O_3

催化剂, 标记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-in-TNT}$ 。采用简单浸渍法制备 TiO_2 纳米管负载 Fe_2O_3 催化剂 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-out-TNT}$) 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-in-TNT}$ 进行性能对比。

1.2 催化剂的表征

催化剂的形貌表征采用高分辨日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和日本电子株式会社 JEM-2010HR 型 200 kV 透射电子显微镜 (HRTEM)。利用 X'Pert-PRO, PANalytical 型 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 进行样品的晶型与结构组分分析。利用 ThermoFisher Scientific ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 进行样品的表面元素构成以及电子态的分析。利用 Lambda750 PerkinElmer 紫外/可见/近红外分光光度计进行样品的紫外-可见光漫反射分析 (UV-Vis Diffuse Reflectance Spectra, UV-Vis DRS)。

1.3 催化剂光解水制氢性能表征

催化剂性能表征通过实验室自制的光催化制氢装置进行。用 300 W 氙灯作为反应光源, 并用 420 nm 滤光片除去紫外光。取 50 mg 催化剂粉末倒入受光面积为 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的石英玻璃光反应制氢装置, 并加入 80 mL 去离子水, 超声振荡 15 min 后搅拌 30 min。随后缓慢滴加 0.35 mL 浓度为 $0.0077 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯铂酸水溶液。先进行 15 min 的光还原过程, 随后在可见光照射下开始收集气体, 每 10 min 记录一次气体产物体积。

2 结果与讨论

图 1 为钛酸纳米管 (a)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-in-TNT}$ (b) 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-out-TNT}$ (c) 的 SEM 图, 水热法合成的钛酸纳米管有良好的纳米管形貌和较大的长径比。 350°C 热处理对纳米管的管状形貌几乎没有影响。从图 1b 和 1c 看出, TiO_2 纳米管限域 Fe_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-in-TNT}$)

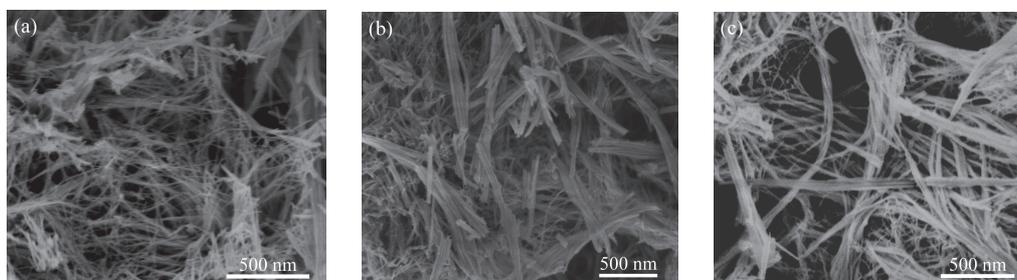


图 1 钛酸纳米管 (a), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-in-TNT}$ (b) 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-out-TNT}$ (c) 的 SEM 图像
Fig. 1 SEM images of TNT (a), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-in-TNT}$ (b) and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-out-TNT}$ (c)

和负载 Fe₂O₃ (Fe₂O₃-out-TNT) 后仍然保持了良好的管状形貌。图 2 为催化剂样品 Fe₂O₃-in-TNT (a) 和 Fe₂O₃-out-TNT (b) 的 TEM 图。由于 TiO₂ 与 Fe₂O₃ 的图像在 TEM 中的衬度较为接近, 以 TiO₂ 纳米管为载体的 Fe₂O₃ 催化剂的图像较为模糊, 且 Fe₂O₃ 颗粒不易分辨。由图 2a 仍可以看出, 通过真空-超声辅助等体积浸渍法制备的限域型催化剂 (Fe₂O₃-in-TNT) 中大部分的 Fe₂O₃ 颗粒附着于纳米管的内壁。而 Fe₂O₃-out-TNT 催化剂中大部分的 Fe₂O₃ 颗粒担载于纳米管外壁 (如图 2b 所示)。

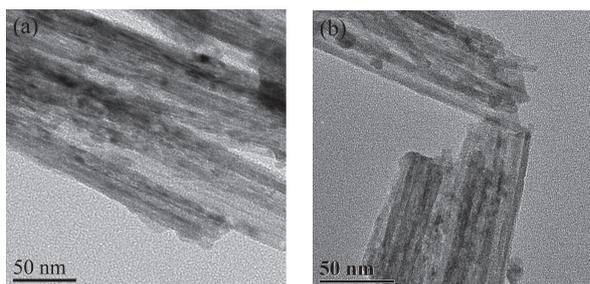


图 2 Fe₂O₃-in-TNT (a) 和 Fe₂O₃-out-TNT (b) 的 TEM 图
Fig. 2 TEM images of catalysts of Fe₂O₃-in-TNT (a) and Fe₂O₃-out-TNT (b)

图 3 为钛酸纳米管、Fe₂O₃-in-TNT 和 Fe₂O₃-out-TNT 的 XRD 图。从图中钛酸纳米管的 XRD 衍射峰位来看, 其在 $2\theta = 9.9^\circ$ 有一个明显特征峰, 对应于 H₂Ti₃O₇ 的 d₂₀₀ 晶面^[24]。在 350℃ 热处理下, 钛酸纳米管转变为 TiO₂ 纳米管, 其衍射峰位与锐钛矿 TiO₂ (JCPDS 卡片号: 74~1940) 的标准峰位相一致。图中用黑色垂线标注了标准谱图的峰位。Fe₂O₃-in-TNT 和 Fe₂O₃-out-TNT 的 XRD 图显示锐钛矿 TiO₂ 的特征峰没有发生变化, 而 Fe₂O₃ 的特征峰很弱或没有显示, 可能是由于 Fe₂O₃ 在 TiO₂ 纳米管上具有较高的分散性, 这与文献^[25]一致。

采用 XPS 分析进一步确定催化剂 Fe₂O₃-in-TNT 和 Fe₂O₃-out-TNT 的元素组成及各种元素存在状态。图 4 是 Fe₂O₃-in-TNT 和 Fe₂O₃-out-TNT 催化剂的全

谱分析图和 Ti、O、Fe 元素的高分辨率分析图。图 4a 表明两种催化剂中均含有 Ti、O、Fe 和 C 元素, C 元素可能是 XPS 仪器本身不可避免的油污所产生^[26]。在图 4b 中, 由于电子的自旋-轨道耦合, 使 Ti 2p 能级分裂为两个能级分别为 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}, 样品中 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 结合能分别为 464.0 eV 和 468.3 eV。图 4d 是 O 1s 的高分辨谱图, 结合能为 529.7 eV^[27]。图 4b 为 Fe 2p 区域的高分辨 XPS 谱图, 位于 711.1 eV 和 724.7 eV 的峰分别为 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 区域的特征峰。值得关注的是, Fe₂O₃-in-TNT 中 Fe 元素的结合能明显高于 Fe₂O₃-out-TNT 中 Fe 元素, 说明管内形成 Fe₂O₃ 的电子云密度较低, 更有利于电子从 Fe₂O₃ 转移至 TiO₂ 纳米管^[28]。

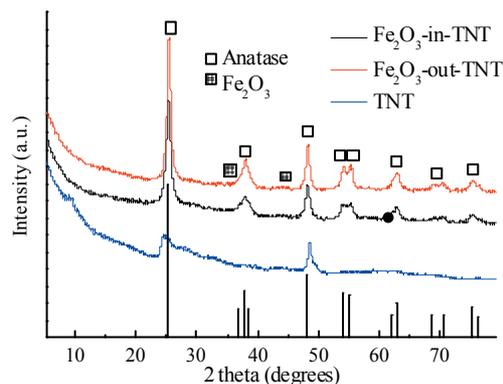


图 3 钛酸纳米管、Fe₂O₃-in-TNT 和 Fe₂O₃-out-TNT 的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of HTNTs, Fe₂O₃-in-TNT and Fe₂O₃-out-TNT

图 5 为 TNT、Fe₂O₃-in-TNT 和 Fe₂O₃-out-TNT 的紫外-可见吸收光谱图。由图可知, TNT 样品的吸收带边约为 380 nm。而 Fe₂O₃-in-TNT 和 Fe₂O₃-out-TNT 的吸收带边发生明显的红移, 到达可见光区域, 分别位于 665 nm 与 681 nm。相对于 Fe₂O₃-out-TNT 而言, Fe₂O₃-in-TNT 的吸收带边发生了轻微的蓝移, 这可能是由于 Fe₂O₃ 限域于 TiO₂ 纳

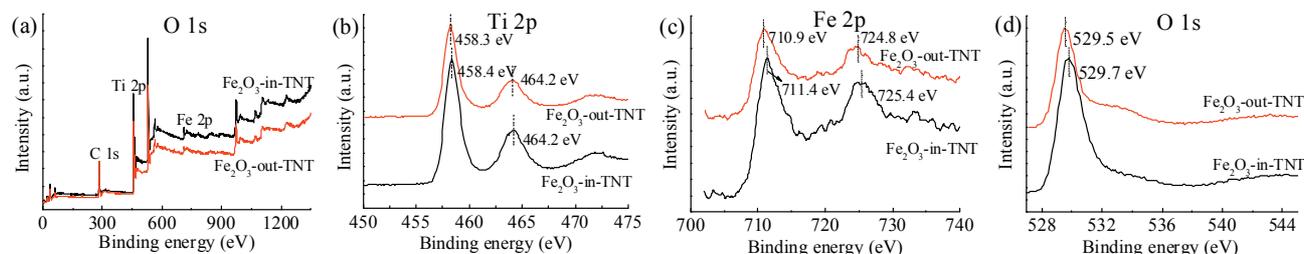


图 4 Fe₂O₃-in-TNT 和 Fe₂O₃-out-TNT 催化剂的 XPS 谱图: (a) 全谱; (b) Ti 2p; (c) Fe 2p; (d) O1s
Fig. 4 XPS spectra of Fe₂O₃-in-TNT and Fe₂O₃-out-TNT: (a) full spectra; (b) Ti 2p; (c) Fe 2p; (d) O1s

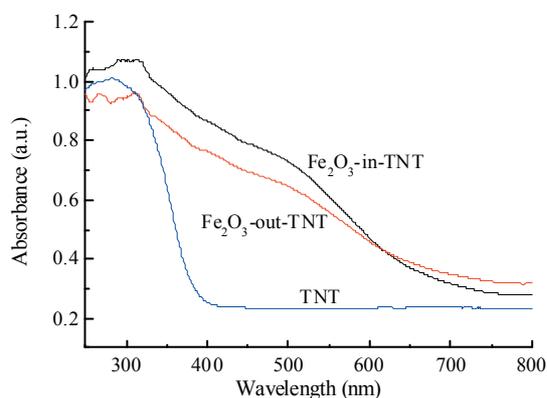


图 5 TNT、 Fe_2O_3 -in-TNT 和 Fe_2O_3 -out-TNT 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis DRS of TNT, Fe_2O_3 -in-TNT and Fe_2O_3 -out-TNT

米管内，限域空间使得 Fe_2O_3 具有较小的颗粒尺寸所引起的量子效应。

图 6 为 Fe_2O_3 -in-TNT 和 Fe_2O_3 -out-TNT 催化剂的产氢量随时间变化示意图。由图中可以看出，在 1 h 内， Fe_2O_3 -in-TNT 的产氢量约为 0.7 mL， Fe_2O_3 -out-TNT 的产氢量约为 0.4 mL， Fe_2O_3 -in-TNT 比 Fe_2O_3 -out-TNT 具有更好的产氢活性。但 60 min 后 Fe_2O_3 -in-TNT 和 Fe_2O_3 -out-TNT 催化剂的制氢效率均有所下降，这可能是由于催化剂表面光解水产生的氢和氧离子重新生成水所引起的“表面逆反应 (surface back reaction, SBR)”现象^[29]。同时，从图 6 可以看出， TiO_2 纳米管限域催化剂由于能够促进光生载流子的有效分离，可有效地抑制光解水过程的 SBR 效应。

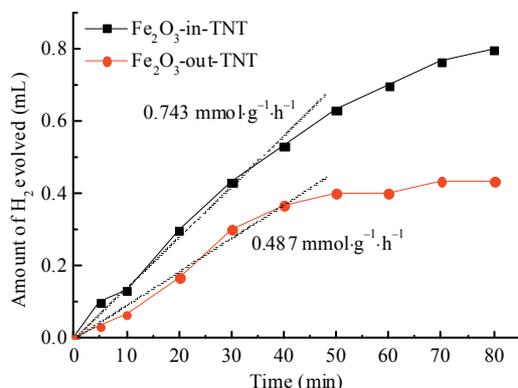


图 6 Fe_2O_3 -in-TNT 和 Fe_2O_3 -out-TNT 催化剂的氢气产量随光照时间的变化示意图

Fig. 6 Total hydrogen evolved upon time for the catalysts of Fe_2O_3 -in-TNT and Fe_2O_3 -out-TNT

对于 TiO_2 纳米管与 Fe_2O_3 复合的催化剂，其光解水制氢的反应历程如图 7 所示。在可见光照射下， Fe_2O_3 被激发产生光生载流子，光生空穴与水作用产生氧气和质子。由于 Fe_2O_3 的导带高于 TiO_2 的导带，光生电子能够从 Fe_2O_3 的导带传输到 TiO_2 的导带^[30]。Pt 沉积在 TiO_2 纳米管表面，进一步提高了 TiO_2 纳米管的电荷转移能力， TiO_2 导带的电子转移至金属 Pt 并与氢质子反应生成氢气。

TiO_2 纳米管限域 Fe_2O_3 能进一步提高光解水制氢性能，其原因可能有两个：(1) TiO_2 纳米管长度高达数百纳米，但其具有较小管径 (约 8 ~ 10 nm)，构成了一个特殊的一维纳米限域空间。将 Fe_2O_3 限域于 TiO_2 纳米管，可能使得 Fe_2O_3 具有较小颗粒尺寸和较高的分散度。由于量子尺寸效应，导致能带变宽^[31]，吸收带边蓝移，导带更负，提高电子由 TiO_2 向 Fe_2O_3 传递的驱动力。(2) TiO_2 纳米管的限域效应对催化剂活性位与载体的电荷转移作用的影响。 Fe_2O_3 -in-TNT 的结合能明显高于 Fe_2O_3 -out-TNT，导致管内形成 Fe_2O_3 的电子云密度较低，更有利于电子从 Fe_2O_3 转移至 TiO_2 纳米管。另外 TiO_2 纳米管的一维结构能够提供有效的电子传输通道，促进复合光催化剂中光生载流子的有效分离，进一步提高光催化活性^[32]。

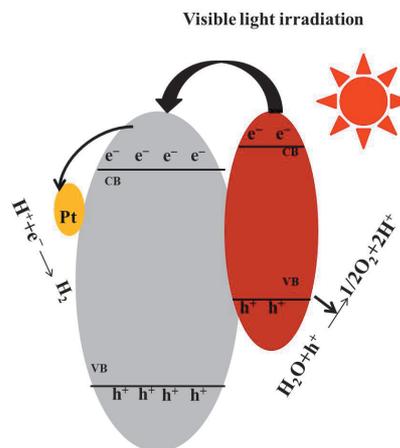


图 7 可见光照射下 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 Pt 间的电子传输示意图
Fig. 7 Suggested electronic transition among Fe_2O_3 , TiO_2 and Pt under visible light irradiation

3 结 论

采用真空-超声辅助等体积浸渍法制备了 TiO_2 纳米管限域 Fe_2O_3 催化剂，相比于简单浸渍法制备

的 TiO₂ 纳米管负载 Fe₂O₃ 催化剂, 其具有较高的可见光分解水制氢效率。这可能是因为 TiO₂ 纳米管的限域效应导致 Fe₂O₃ 颗粒减小, 分散度提高, 能隙增大, 同时 TiO₂ 纳米管的一维结构提供有效的电子传输通道, 促进复合光催化剂中光生载流子的有效分离, 提高了其光催化制氢活性。

参考文献:

- [1] Dresselhaus M S, Thomas I L. Alternative energy technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 332-337.
- [2] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 229-251.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [4] Gordon T R, Cargnello M, Paik T, et al. Nonaqueous synthesis of TiO₂ nanocrystals using TiF₄ to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(15): 6751-6761.
- [5] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. *Nature*, 2001, 414(6864): 625-627.
- [6] Kilic C, Zunger A. N-type doping of oxides by hydrogen[J]. *Applied Physical Letters*, 2002, 81(1): 73-75.
- [7] 靳治良, 吕功煊. 光催化分解水制氢研究进展[J]. *分子催化*, 2004, 18(4): 310-324.
- [8] Sun J W, Zhong D K, Gamelin D R. Composite photoanodes for photoelectrochemical solar water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(9): 1252-1261.
- [9] Murphy A B, Barnes P R F, Randeniya L K, et al. Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(14): 1999-2017.
- [10] Sivula K, Formal F L, Gratzel M. WO₃-Fe₂O₃ photoanodes for water splitting: a host scaffold, guest absorber approach[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(13): 2862-2867.
- [11] Cesar I, Sivula K, Kay A, et al. Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(2): 772-782.
- [12] Sivula K, Zboril R, Le Formal F, et al. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132(21): 7436-7444.
- [13] Cherepy N J, Liston B, Lovejoy J A, et al. Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in γ - and α -Fe₂O₃ semiconductor nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(5): 770-776.
- [14] Gao L, Hu H, Li G J, et al. Hierarchical 3D TiO₂@Fe₂O₃ nanoframework arrays as high-performance anode materials[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6463-6467.
- [15] Guo S J, Pan X L, Gao H L, et al. Probing the electronic effect of carbon nanotubes in catalysis: NH₃ synthesis with Ru nanoparticles[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(18): 5379-5384.
- [16] Pan X L, Fan Z L, Chen W, et al. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles[J]. *Nature materials*, 2007, 6(7): 507-511.
- [17] Fu Q, Li W X, Yao Y X, et al. Interface-confined ferrous centers for catalytic oxidation[J]. *Science*, 2010, 328(5982): 1141-1144.
- [18] Deng D H, Yu L, Chen X Q, et al. Iron encapsulated within pod-like carbon nanotubes for oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125(1): 389-393.
- [19] Nishijima K, Fukahori T, Murakami N, et al. Development of a titania nanotube (TNT) loaded site-selectively with Pt nanoparticles and their photocatalytic activities[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 337(1): 105-109.
- [20] Oshima T, Lu D L, Ishitani O, et al. Intercalation of highly dispersed metal nanoclusters into a layered metal oxide for photocatalytic overall water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(9): 2698-2702.
- [21] Yang X, Yu X, Long L Z, et al. Pt nanoparticles entrapped in titanate nanotubes (TNT) for phenol hydrogenation: the confinement effect of TNT[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(21): 2794-2796.
- [22] Yang X, Wu L P, Du L, et al. High performance Pd catalyst using silica modified titanate nanotubes (STNT) as support and its catalysis toward hydrogenation of cinnamaldehyde at ambient temperature[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(108): 63062-63069.
- [23] Long L Z, Yu X, Wu L P, et al. Nano CdS confined within titanate nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(3): 035603.
- [24] Chen Q, Du G H, Zhang S, et al. The structure of trititanate nanotubes[J]. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 2002, 58(1): 587-593.
- [25] Qin L, Pan X X, Wang L, et al. Facile preparation of mesoporous TiO₂(B) nanowires with well-dispersed Fe₂O₃ nanoparticles and their photochemical catalytic behavior[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150-151: 544-553.
- [26] Wu L P, Qiu Y, Xi M, et al. Fabrication of TiO₂ nanotubes-assembled hierarchical microsphere with enhanced photocatalytic degradation activity[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, DOI: 10.1039/C5NJ00373C.
- [27] Ohtsu N, Masahashi N, Mizukoshi Y, et al. Hydrocarbon decomposition on a hydrophilic TiO₂ surface by UV irradiation: spectral and quantitative analysis using in-situ XPS technique[J]. *Langmuir*, 2009, 25(19): 11586-11591.
- [28] Armelao L, Bertocello R, Crociani L, et al. XPS and UV-VIS study of high-purity Fe₂O₃ thin films obtained using the sol-gel technique[J]. *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(1): 79-83.
- [29] Ismail A, Bahnmann D. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 128: 85-101.
- [30] Xia Y B, Yin L W. Core-shell structured α -Fe₂O₃@TiO₂

- nanocomposites with improved photocatalytic activity in the visible light region[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(42): 18627-18634.
- [31] Wu Q, Ouyang J, Xie K, et al. Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ nanotube array photocatalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199-200: 410-417.
- [32] Baker D R, Kamat P V. Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: Particulate versus tubular support architectures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(5): 805-811.

作者简介:

王文博(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米催化材料的研究。

吴梁鹏(1983-), 男, 硕士, 研究助理, 主要从事能量转换材料、环境功能材料的研究。

李新军(1967-), 男, 博士, 研究员, 主要从事能量转换材料、环境功能材料的研究。