

شکافت فوتوکاتالیتیکی آب برای تولید هیدروژن

مونس حکمی زاده^۱، شهرآرا افشار^{۱*}، آزاده تجردی^۱، سید مجید هاشمیان زاده^۱، محمد رضا فدایی^۲ و بابک بزرگی^۲

^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۲ شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۹/۲

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۸/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۶/۱۶

چکیده:

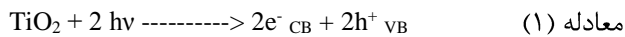
شکافت آب با استفاده از نور و یک نیمه هادی یکی از روش های جدید تولید هیدروژن است که به علت سادگی و ارزانی امروزه توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این تحقیق، تولید فوتوکاتالیتیکی هیدروژن با استفاده از فوتوکاتالیست نانو ذره $Pt(0.7\%wt)/TiO_2$ در نور فرابنفش بررسی شد. این نانو ذره با استفاده از روش سل-ژل سنتز شده و نشانند Pt به روش رسوب نوری (Photodeposition) انجام گردید. پلاتین به عنوان کمک کاتالیست و متانول به عنوان ماده فدا شونده بر راندمان تولید هیدروژن بررسی شدند. این نانو ذره با استفاده از روش های ICP ، DRS ، XRD و جذب و واجذب نیتروژن تعیین مشخصات شد. نتایج آزمایشات فوتوکاتالیتیکی نشان می دهد که حضور پلاتین و متانول روی تولید هیدروژن اثر مثبت داشته اند. سرعت تولید هیدروژن توسط این نانو ذره نسبت به نمونه تجاری ($P25$) در همان شرایط مقایسه شد. سرعت تولید هیدروژن در مدت ۳ ساعت تابش نور فرابنفش به 87 میلی لیتر در ساعت به ازاء 1 گرم فوتوکاتالیست رسید که نسبت به نمونه تجاری $P25$ ، 43 برابر است. واژگان کلیدی: شکافت آب، TiO_2 ، تولید هیدروژن، فوتوکاتالیست.

۱-مقدمه:

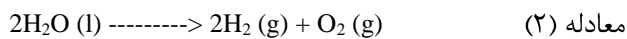
هیدروژن عمده ترین گزینه مطرح به عنوان حامل جدید انرژی است. این ماده در مقایسه با سایر سوخت ها می تواند با راندمانی بالاتر و احتراق بسیار پاک به سایر اشکال انرژی تبدیل شود ($122kJ/g$) [۱]. با توجه به اینکه امروز یکی از مشکلات بزرگ جهان انتشار مواد آلاینده حاصل از سوخت های فسیلی است، هیدروژن در این بخش نیز دارای مزایای نسبی است. لذا با توجه به نکات مثبت زیست محیطی، اقتصادی و قوانین وضع شده، جهان امروز به سمت توسعه پایدار با استفاده از انرژی هیدروژنی سوق داده می شود. اگر سوخت هیدروژن از منابع انرژی پاک و تجدید پذیر تولید شود، چرخه این سوخت در طبیعت نیز پاک و تجدید پذیر خواهد شد. امروزه هیدروژن را می توان از فرآیندهایی همچون الکترولیز آب، رفورمینگ گاز طبیعی و اکسیداسیون جزئی سوخت های فسیلی بدست آورد [۲]. در حال حاضر بیش از ۹۰ درصد از کل هیدروژن تولیدی در جهان از سوخت های فسیلی بدست می آید و بیشترین مصرف هیدروژن در صنایع نفت و پالایش است. البته این روش های تولید همراه مصرف انرژی و یا تولید مقدار زیادی گاز آلاینده CO_2 است [۲]. شکافت فوتوکاتالیتیکی آب با استفاده از یک منبع تجدید پذیر مانند نور خورشید، آب به عنوان ماده فراوان در طبیعت و استفاده از یک نیمه هادی به عنوان فوتوکاتالیست یک

روش امید بخش برای تولید پاک، ارزان و دوستدار محیط زیست هیدروژن است [۳]. در این روش مولکول های آب روی یک فوتوکاتالیست (نیمه هادی) در حضور فوتون شکافته شده و تبدیل به H_2 و O_2 می شوند [۴]. از نظر ترمودینامیکی شکافت آب به H_2 و O_2 یک واکنش گرماگیر است ($\Delta G = 237 \text{ kJ/mol}$) و به مقدار زیادی گرما نیاز دارد.

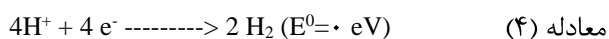
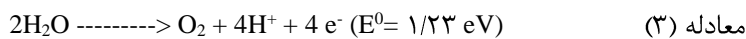
زمانیکه نور با انرژی مساوی یا بزرگتر از بند گپ به سطح نیمه هادی مانند TiO_2 بتابد الکترون ها و حفره ها به ترتیب در نوار هدایت و ظرفیت تشکیل می شوند.



این الکترون ها و حفره ها واکنش های اکسیداسیون و احیا مانند الکترولیز را باعث می شوند. مولکول های آب توسط الکترون ها به H_2 احیا شده و بوسیله حفره ها به O_2 اکسید می شوند و بدین ترتیب واکنش کلی شکافت آب شکل می گیرد:

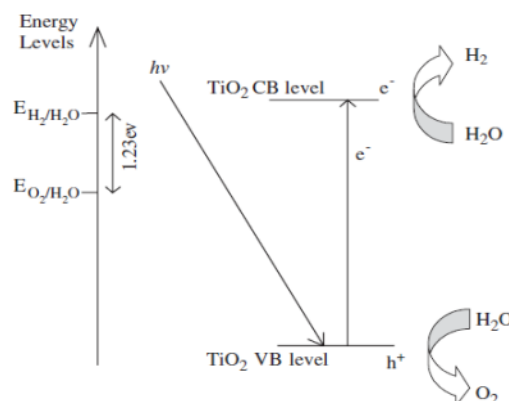


این واکنش از دو نیم واکنش تشکیل شده است:



برای انجام این واکنش شرایطی لازم است. از جمله نیمه هادی مورد استفاده باید بند گپ بیشتر از $1/23 \text{ eV}$ داشته باشد. همچنین پایین ترین حد نوار هدایت باید از پتانسیل احیا هیدروژن منفی تر و بالا ترین حد نوار ظرفیت باید از پتانسیل اکسیداسیون O_2/H_2O یعنی $1/23 \text{ eV}$ مثبت تر باشد [۴].

شکل ۱ اصول شکافت آب را نشان می دهد [۴].



شکل ۱: اصول شکافت آب.

یکی از مسائل مهم در استفاده از این روش بالا بردن راندمان تولید هیدروژن است. چندین عامل وجود دارد که روی راندمان تولید هیدروژن اثر می گذارند. یکی از این عوامل باز ترکیب الکترون ها و حفره ها در فوتوکاتالیست است که موجب عدم دستیابی پروتون ها به الکترون ها و در نتیجه کاهش تولید هیدروژن می شود. گزارش شده است که نشان دادن بعضی از

فلزات نظیر پلاتین، باز ترکیب را کاهش داده است. پلاتین مانند یک تله الکترون ها را به دام می اندازد و از ترکیب مجدد آنها با حفره جلوگیری کرده و فعالیت فوتوکاتالیستی را زیاد می کند [۵]. از طرفی کاتالیست خوبی برای تولید هیدروژن است. پلاتین یک فلز است و هادی الکترون و الکترون های موجود در سطح پلاتین در دسترس پروتون ها قرار می گیرند. این کار باعث افزایش راندمان تولید هیدروژن می شود [۶]. عامل دیگری که روی راندمان تولید هیدروژن تاثیر گذار است، واکنش برگشتی تولید آب است. واکنش برگشتی تولید آب از نظر ترمودینامیکی مطلوب است. از طرفی پلاتین نیز کاتالیزور خوبی برای ترکیب H_2 و O_2 و تولید آب است [۷]. برای کاهش پیشرفت این واکنش، از مواد فدا شونده مانند متانول استفاده می شود تا با ترکیب سریع با حفره هم از باز ترکیب الکترون و حفره و هم از واکنش آب با حفره و تولید اکسیژن جلوگیری شود [۵]. در کار حاضر نانو ذره TiO_2 به روش سل-ژل سنتز شد. ذرات Pt به صورت فلزی و به روش رسوب نوری روی سطح TiO_2 نشانده شدند. بررسی فوتوکاتالیستی این نانو ذره در تخریب رنگدانه و تولید هیدروژن انجام شد. همچنین اثر پلاتین به عنوان کو کاتالیست و متانول به عنوان ماده فدا شونده در بالا بردن راندمان تولید هیدروژن بررسی شده اند.

۲- بخش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی و معرفها:

تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) به عنوان پیش ماده فلزی، ایزوپروپیل الکل، متانول، نیتریک اسید، رنگدانه مالاکیت گرین و هگزا کلروپلاتینات همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شد. تیتانیوم اکساید تجاری P25 از شرکت دگوسا، آب دیونیزه و گاز نیتروژن با خلوص ۹۹۹/۹۹ نیز استفاده شد.

۲-۲- دستگاه های تعیین مشخصات:

ساختار کریستالی فوتوکاتالیست ها با استفاده از روش پراش اشعه X (XRD) بر روی دستگاه با مشخصات Philips PW1800، تابش $Cu\ K\alpha$ (40 Kv, 40 mA) شناسایی شد. طیف های بازتابش پراکنده (DRS) با استفاده از یک دستگاه Shimadzu, Mini 1240 برای بررسی جذب فوتوکاتالیست ها در ناحیه فرابنفش و مرئی گرفته شدند. ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن بر روی دستگاه BELSORP Mini II بررسی گردید و مساحت سطح به روش BET اندازه گیری شد. با استفاده از روش ICP و دستگاه ICP-OESVISTA-PRO مقادیر پلاتین بدست آمدند.

۲-۳- روش سنتز فوتوکاتالیست نانو ذره Pt/TiO_2 :

در ابتدا ۲۵ میلی لیتر ایزو پروپیل الکل و ۳/۷ میلی لیتر TTIP به عنوان محلول اول و ۲۵ میلی لیتر ایزو پروپیل الکل و ۵ میلی لیتر آب دیونیزه به عنوان محلول دوم به مدت ۱ ساعت جداگانه هم زده می شوند. سپس محلول دوم قطره قطره به

محلول اول در حین هم زدن اضافه می شود. با استفاده از روتاری تبخیری الکل جدا و تا حجم ۵۰ میلی لیتر به آن آب اضافه شده و pH محلول با استفاده از نیتریک اسید ۰/۱ مولار در ۱/۵ تنظیم می شود. این محلول به مدت ۱/۵ ساعت تحت امواج صوتی قرار گرفته و سپس به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس می شود. پس از خشک شدن سل در دمای محیط، در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. از روش رسوب شیمیایی برای بارگذاری پلاتین استفاده شد. برای این منظور مقدار لازم از هیدروژن کلروپلاتینات محلول در متانول آبی ۱ درصد، در ۵۰ میلی لیتر محلول ۱ درصد متانول پس از عبور گاز نیتروژن ریخته شد. این محلول در حضور گاز نیتروژن و تابش لامپ ۲۵۰ وات بخار جیوه به مدت ۵ ساعت هم زده شد. پس از شستشو با آب دیونیزه و خشک کردن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ شب، در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه گردید.

۲-۴-آزمایشات فوتوکاتالیستی:

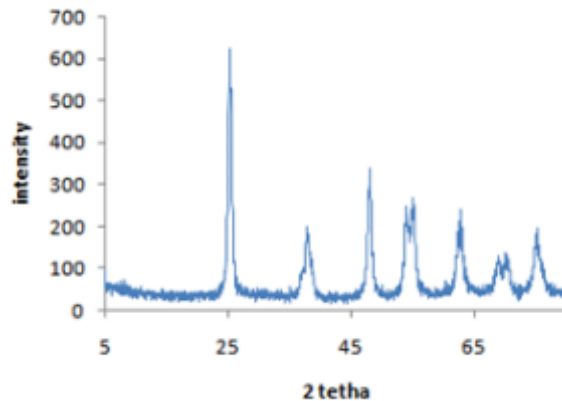
تولید فوتوکاتالیتیکی هیدروژن در یک راکتور ۴۰۰ میلی لیتری پیرکس طراحی شده در آزمایشگاه که حاوی یک محلول ۱۰ درصد حجمی متانول و ۰/۱۵ گرم فوتوکاتالیست بود در یک حمام آب، تحت تابش نور فرابنفش (لامپ بخار جیوه) انجام شد. قبل از شروع آزمایش، محلول برای حدود ۳۰ دقیقه توسط گاز نیتروژن هوازدایی شد. مقدار هیدروژن تولید شده به صورت آن لاین توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (FRGA, Agilent 7890A) مجهز به دتکتور TCD و ستون مولکولار سیو ۵A اندازه گیری شد. نمونه گیری از گاز هر یک ساعت یک بار به صورت اتوماتیک توسط دستگاه انجام شد. برای مقایسه، تولید هیدروژن فوتوکاتالیست TiO_2 تجاری، (P25) نیز تحت همین شرایط انجام شد.

تخریب فوتوکاتالیستی محلول ۱۰ ppm رنگدانه مالاکیت گرین با غلظت ۱ گرم در لیتر از فوتوکاتالیست تحت تابش نور فرابنفش توسط یک لامپ ۲۵۰ وات بخار جیوه در حمام آب انجام شد. جذب محلول با استفاده از دستگاه طیف بینی مایع Shimadzu, Mini 1240 single beam، اندازه گیری شد.

۳-نتایج و بحث:

۳-۱- تعیین مشخصات فوتوکاتالیست:

به منظور شناسایی فاز TiO_2 تشکیل شده و تعیین اندازه ذره فوتوکاتالیست، الگوی های پراش اشعه X فوتوکاتالیست $Pt(0/75\%wt)/TiO_2$ بررسی شد. شکل ۲ این الگو را نشان می دهند.

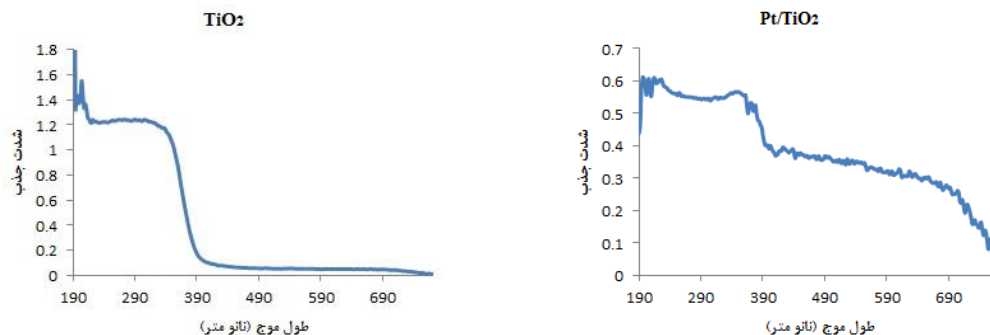


شکل ۲: الگوی پراش اشعه X فوتوکاتالیست نانو ذره $\text{Pt}(0.75\% \text{wt})/\text{TiO}_2$

پیک های موجود در 2θ معادل 25.07° ، 37.85° و 48.07° مربوط به ساختار کریستالی TiO_2 آناتاز است [۳]. هیچ پیکی مربوط به پلاتین مشاهده نمی شود که علت آن احتمالاً کم بودن مقدار درصد پلاتین است [۸]. اندازه ذرات توسط معادله شرر ۱۱ نانومتر محاسبه شد.

به منظور بررسی جذب فوتوکاتالیست های سنتز شده در نواحی مرئی و فرابنفش و همچنین اثر نشاندن پلاتین، طیف

DRS گرفته شد. شکل ۳ طیف های جذبی فوتوکاتالیست های TiO_2 و $\text{Pt}(0.75\% \text{wt})/\text{TiO}_2$ را نشان می دهد.

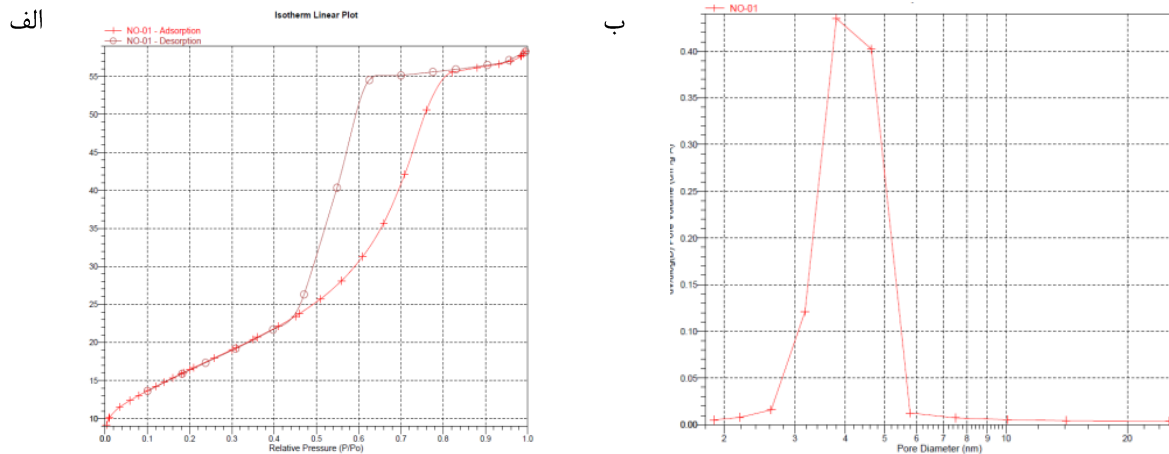


شکل ۳: طیف های DRS فوتوکاتالیست های TiO_2 و $\text{Pt}(0.75\% \text{wt})/\text{TiO}_2$

نانو ذرات TiO_2 در ناحیه فرابنفش در کمتر از ۳۹۰ نانومتر جذب دارند و در ناحیه مرئی (بالای ۴۰۰ نانومتر) جذب ندارند. تشکیل نانو ذرات پلاتین را می توان از روی طیف های DRS اثبات کرد. گزارش شده است که نانو ذرات پلاتین دارای جذب در تمام نواحی فرابنفش و مرئی هستند و مقدار این جذب با افزایش طول موج کاهش می یابد [۹]. طیف DRS فوتوکاتالیست $\text{Pt}(0.75\% \text{wt})/\text{TiO}_2$ جذب زمینه ای چشمگیری را در ناحیه مرئی نسبت به TiO_2 نشان می دهد. این جذب می تواند به علت حضور نانو ذرات Pt باشد که از کاهش PtCl_6^{2-} در روش رسوب نوری تشکیل شده اند. از طرفی جابجایی قرمز و تغییر بند گپ در این فوتوکاتالیست ها مشاهده نمی شود. این نشان می دهد که ذرات پلاتین در شبکه تیتانیا وارد نشده اند و در سطح تیتانیا رسوب کرده اند و این همان نتیجه ای است که برای تولید هیدروژن نیاز است. برای تولید هیدروژن رسوب

پلاتین در سطح بهتر از وارد شدن آن در شبکه است زیرا پلاتین محل ترکیب پروتون های ایجاد شده در محلول با الکترون های رسیده به سطح تیتانیا است و باید با محلول در تماس باشد [۱۰].

برای بررسی تخلخل، اندازه حفرات و مساحت سطح فوتوکاتالیست $Pt(0/75\%wt)/TiO_2$ ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن گرفته شد. شکل ۴ ایزوترم جذب و واجذب و نمودار BJH این فوتوکاتالیست را نشان می دهد.

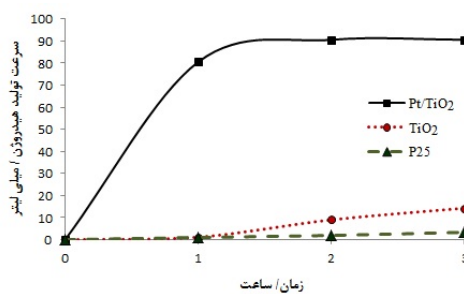


شکل ۴: ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن (الف) و نمودار BJH (ب) فوتوکاتالیست $Pt(0/75\%wt)/TiO_2$.

ایزوترم، الگوی نوع IV که مطابق با طبقه بندی ایوپاک مربوط به ساختار مزو است را نشان می دهد. همچنین حلقه پسماند این ایزوترم که دارای شکل مثلثی و یک شاخه‌ی واجذب سرعشیب است، از نوع H₂ است که اغلب نتیجه‌ی حضور تخلخل‌هایی با دهانه‌ی باریک جوهر دان است. داده‌های حاصل از نمودار BJH، میانگین اندازه حفرات را ۴ نانومتر نشان می دهد. مساحت سطح این کاتالیزور در حدود $(58 \text{ m}^2\text{g}^{-1})$ است.

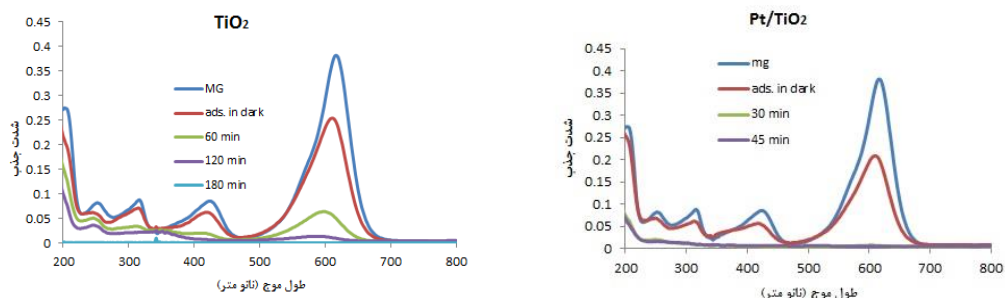
۲-۳- بررسی فوتوکاتالیستی و تولید هیدروژن:

شکل ۵ مقدار هیدروژن تولید شده به ازاء ۱ گرم از فوتوکاتالیست های TiO_2 ، $Pt(0/75\%wt)/TiO_2$ و P25 در حضور متانول را نشان می دهد. سرعت تولید هیدروژن برای این فوتوکاتالیست ها به ترتیب $8 \text{ mLh}^{-1}\text{g}^{-1}$ ، $87 \text{ mLh}^{-1}\text{g}^{-1}$ و $2 \text{ mLh}^{-1}\text{g}^{-1}$ است.



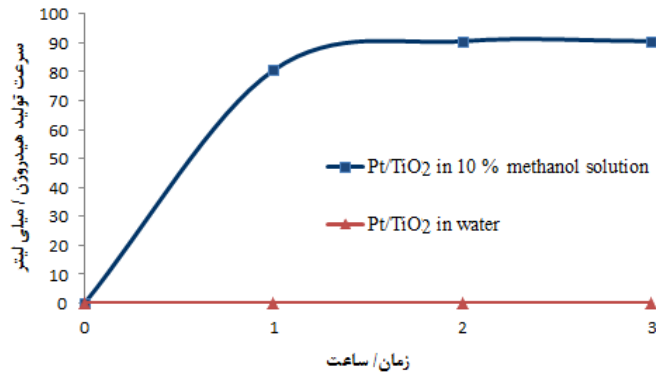
شکل ۵: مقدار هیدروژن تولید شده به ازاء یک گرم فوتوکاتالیست P25، TiO_2 و $Pt(0/75\%wt)/TiO_2$ در حضور متانول.

همان طور که ملاحظه می شود، فوتوکاتالیست $Pt(0/75\%wt)/TiO_2$ بهترین نتیجه را نسبت به فوتوکاتالیست های دیگر در تولید هیدروژن داشته است. راندمان تولید هیدروژن در حضور این فوتوکاتالیست حدود ۱۱ برابر بیشتر از فوتوکاتالیست نانو ذره TiO_2 است. همچنین این فوتوکاتالیست افزایش ۴۳ برابری در تولید هیدروژن نسبت به فوتوکاتالیست تجاری P25 از خود نشان می دهد. علت این است که فلزات نجیب نظیر پلاتین، سطح فرمی پایین تر از TiO_2 دارند. در این حالت الکترون های تهیج شده در نوار هدایت می توانند به ذرات پلاتین فلزی انتقال پیدا کنند در حالیکه حفره های تولید شده در نوار والانس روی ذرات TiO_2 می مانند. این کار باعث جدا شدن موثر الکترون ها و حفره ها و کاهش باز ترکیب و در نتیجه افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می شود [۶]. مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 و $Pt(0/75\%wt)/TiO_2$ در تخریب رنگدانه مالاکیت گرین به خوبی این اثر را نشان می دهد. سرعت تخریب فوتوکاتالیستی رنگدانه مالاکیت گرین با استفاده از فوتوکاتالیست دارای پلاتین چهار برابر بیشتر از سرعت تخریب توسط فوتوکاتالیست بدون پلاتین است. شکل ۶ طیف های جذبی رنگدانه مالاکیت گرین در زمان های مختلف هنگام تخریب با این فوتوکاتالیست ها را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود مدت زمان تخریب با استفاده از فوتوکاتالیست TiO_2 ۱۸۰ دقیقه و در حضور پلاتین این مقدار به ۴۵ دقیقه کاهش می یابد.



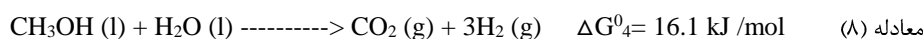
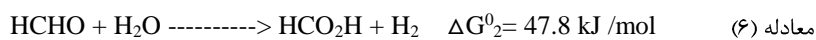
شکل ۶: تخریب فوتوکاتالیستی مالاکیت گرین.

همچنین پلاتین به عنوان فلز می تواند الکترون ها را هدایت کند. بنابراین الکترون های تولید شده می توانند از این طریق به سطح منتقل شده و روی پلاتین جمع شوند. از طرفی پروتون ها نیز می توانند از طریق هدایت پروتونی به سمت پلاتین منتقل شوند. در واقع پلاتین الکترون ها و پروتون ها را برای تولید هیدروژن متمرکز کرده و بدین ترتیب تولید هیدروژن افزایش می یابد [۱۰]. لازم به ذکر است که در ابتدا بهینه سازی درصد پلاتین انجام شد. برای این کار فوتوکاتالیست های نانو ذره TiO_2 با درصد های وزنی ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ از Pt نسبت به TiO_2 سنتز و مقدار هیدروژن تولیدی اندازه گیری شد. بهترین درصد، ۰/۷۵ درصد وزنی پلاتین نسبت به TiO_2 بدست آمد. مقدار پلاتین در فوتوکاتالیست ها به روش ICP تعیین می شود. برای بررسی اثر متانول روی راندمان تولید هیدروژن، آزمایشی بدون حضور متانول و فقط در آب انجام شد. شکل ۷ این نتایج را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود، هیدروژن تولید نشده است.



شکل ۷: مقدار هیدروژن تولید شده توسط فوتوکاتالیست Pt(۰/۷۵wt)/TiO₂ در محلول ۱۰ درصد متانول و آب.

این نتیجه نشان می دهد که متانول اثر قابل ملاحظه ای روی تولید هیدروژن دارد. متانول به عنوان یک پذیرنده حفره عمل می کند چون به سرعت با حفره واکنش می دهد. معادلات نشان می دهد که شکافت متانول در مقایسه با آب نیاز به انرژی کمتری (۱۶/۱ kJ/mol) دارد. برای شکافت متانول حدود ۰/۷ eV انرژی لازم است در حالیکه برای شکافت آب ۱/۲۳ لازم است [۱۱]. بنابراین متانول زودتر از آب توسط حفره اکسید می شود. این عمل باعث بالا رفتن طول عمر الکترون و حفره شده و از باز ترکیب سریع آنها جلوگیری کرده و باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می شود. همچنین متانول نقش مستقیم در بالا بردن راندمان تولید هیدروژن نیز دارد. زیرا در اثر واکنش متانول با حفره، از واکنش آب با حفره و در نتیجه تولید O₂ جلوگیری می شود. یکی از مواردی که باعث کاهش تولید هیدروژن می شود، ترکیب دوباره O₂ و H₂ و تشکیل آب است. فلز Pt به عنوان کاتالیست هم واکنش تولید هیدروژن و هم واکنش ترکیب مجدد O₂ و H₂ و تولید آب را کاتالیز می کند. بنابراین حضور اکسیژن راندمان تولید هیدروژن را پایین می آورد. معادلات زیر نشان می دهد که چگونه متانول به جای آب با حفره واکنش داده و از تشکیل اکسیژن جلوگیری کرده و در نتیجه واکنش برگشتی تولید آب را کاهش می دهد [۱۲].



متانول در آخر به هیدروژن و دی اکسید کربن تبدیل می شود. بنابراین هیدروژن در هر سه مرحله تولید می شود و بدین ترتیب راندمان تولید هیدروژن به علت جلوگیری از واکنش آب با حفره افزایش می یابد.

۴- نتیجه گیری:

فوتوکاتالیست نانو ذره $\text{Pt}(0/75\% \text{wt})/\text{TiO}_2$ به روش سل-ژل سنتز شد. بار گذاری پلاتین فلزی به روش رسوب نوری روی سطح TiO_2 انجام گردید. اثر پلاتین به عنوان کمک کاتالیست و متانول به عنوان ماده فدا شونده در بالا بردن راندمان تولید هیدروژن بررسی شد. نتایج آزمایشات فوتوکاتالیستی نشان داد که پلاتین به علت جلوگیری از باز ترکیب الکترون ها و حفره ها، خاصیت فوتوکاتالیستی و در نتیجه تولید هیدروژن را افزایش داده است. همچنین با کاتالیز کردن تشکیل هیدروژن، باعث افزایش راندمان تولید هیدروژن شده است. متانول نیز به علت جلوگیری از باز ترکیب الکترون ها و حفره ها و همچنین کاهش واکنش برگشتی تولید آب، تولید هیدروژن را افزایش داده است. سرعت تولید هیدروژن توسط فوتوکاتالیست $\text{Pt}(0/75\% \text{wt})/\text{TiO}_2$ در ۳ ساعت تابش نور فرابنفش به ۸۷ میلی لیتر بر حسب ۱ گرم فوتوکاتالیست در ساعت رسید که نسبت به نمونه های بدون پلاتین ۱۱ برابر بیشتر است. همچنین نسبت به نمونه فوتوکاتالیست TiO_2 تجاری، P25 افزایش ۴۳ برابری را نشان می دهد.

۵- مراجع:

- [1] S. K. Han and H. S. Shin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29** (1972) 569.
- [2] K. H. Hou and R. Hughes, *Chem. Eng. J.* **82** (2001) 311.
- [3] D. B. Levin, P. Lawrence and L. Murray, *Int. J. Hydrogen Energy* **29** (2004) 173.
- [4] A. Kudo, *Catalysis Surveys from Asia*, **7** (2003) 31.
- [5] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung and K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11** (2007) 401.
- [6] X. Chen, S. Shen, L. Guo and S.S. Mao, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6503
- [7] J. Zhu and M. Zäch, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14** (2009) 260.
- [8] K. Selvam and M. Swaminathan, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **84** (2011) 953.
- [9] W. Yang, Y. Ma, J. Tang and X. Yang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **302** (2007) 628.
- [10] R. Abe, K. Sayama and H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **371** (2003) 360.
- [11] Y. Kuo and K. J. Klabunde, *Nanotechnology* **23** (2012) 1.
- [12] H. Yi, T. Peng, D. Ke, D. Ke, L. Zan and C. Yan. *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 672.

