School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, People’s Republic of China

CHEMICAL ROUTES TO MATERIALS

アセチレンの選択的ステアブル水素化のためのPd種を担持するMoSナノシートの作製

Yang Guo

1

, Jinlian Xie

2

, Lijuan Jia

3

,

\*

[,](http://orcid.org/0000-0001-9830-5942)

Yuzhen Shi

2

, Jian Zhang

2

, Qiuling Chen

2

, and

Qingqing Guan

2

1

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi’an

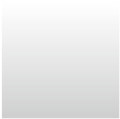
Jiaotong University, Xi’an 710049, Shaanxi, People’s Republic of China

2

Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, People’s

Republic of China

3



J Mater Sci

(2021) 56:2129–2137

Chemical routes to materials

|  |
| --- |
| Received: 18 July 2020 Accepted: 18 September 2020 Published online:  September 2020  Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer  Nature 2020 |

# ABSTRACT

エタンへの過剰水素化を回避しながらアセチレンからエチレンへ選択的に水素化することは、ポリマー産業にとって困難です。Metal-MoS2の高操縦性触媒設計のために、ホルムアミド溶液中でバルク二硫化モリブデン(MoS2)の剥離法により担体を調製した数層ナノMoS2担持Pd触媒を報告した。TEM、SAED、AFM、ラマンスペクトル分析の結果から、数層のナノMoS2が正常に生成されたことが確認されました。XPSの結果は、Pd電荷がMoS2に転送され、強いPd-MoS2相互作用を証明していることを示した。Pd / nano-MoS2は、アセチレンのエチレンへの水素化に優れた触媒性能を提供し、エチレンの選択性は最大75%に達することができ、アセチレン転化率はほぼ100%を達成できます。同様の条件で報告された市販の5%Pd / C触媒と比較して、この研究で合成されたPd /ナノMoS2は、より優れた活性と選択性を示します。全体として、この研究は、選択的な操縦可能な反応を達成するための触媒担体として使用されるMoS2ナノシートの潜在的な応用を示しています。

# Introduction

アセチレンの水素化は、ポリマー産業にとって典型的かつ重要な反応の1つです。重要なのは、エチレンのエタンへの過剰水素化を避けながら、アセチレンをエチレンに変換することです[1]。現在は

Handling Editor: Annela M. Seddon.

Address correspondence to E-mail: sherry2070522@sina.com <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05349-0>

Pdベースの触媒は、アセチレンの選択的水素化に最も工業的に使用される材料です。Pd粒子の凝集を避けるために、表面積の高い担体が一般的に使用されます。強い金属と担体の相互作用は、高いエチレン選択性を達成するためにPd触媒の触媒特性にいくつかの変化をもたらす可能性があります[2、3]。

したがって、新材料の開発に伴い、アセチレン反応の高選択的水素化のための新規触媒担体を模索する余地がまだあります。

最近、ナノスケールの二硫化モリブデン(MoS2)は、より高い表面積、より強い吸着能力、反応性などの優れた特性により、触媒分野でますます関心を集めています[4]。バルクMoS2と比較して、ナノスケールのMoS2は、高効率の触媒として単独で機能することも、触媒担体材料として使用することもできます[5]。これまでの研究では、作製したナノMoS2には構造欠陥と完全構造の2種類の特徴があることがわかっています[6, 7]。構造欠陥上に生成する配位不飽和端原子は、十分な活性点を提供することができる。この種のMoS2ナノシートは主に触媒として使用されますが、多度の構造欠陥を持つNano-MoS2は安定性が低いため、適用がやや困難です[8]。完全な結晶構造を有するMoS2ナノシートは、ベース表面での原子曝露率が高く、より多くのエッジ原子、より安定した非凝集特性をもたらします。したがって、それはより良い触媒性能を有するだけでなく、触媒担体として使用する可能性も有する[4]。

完全な構造ナノスケールのMoS2の合成は、依然として骨の折れる作業です。ナノスケールのMoS2を生成する主な方法には、機械的剥離[9]、化学的剥離[10、11]、または化学的および物理的成長の組み合わせ[12]が含まれます。化学剥離[13]および化学気相成長[14]におけるリチウムインターカレーション法は、多数の数層または単層のMoS2ナノシートを調製することができるが、構造上の欠陥を有する。水熱法[15, 16]で調製されたナノMoS2はほとんどアモルファスであり、その内部構造は不完全であり、多くの欠陥をもたらします。Smithら[6]は、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)界面活性剤を添加してMoS2の表面エネルギーと同等の反応溶液システムを開発し、液相結合の機械的力(超音波)下で完全な構造を有する2次元ナノMoS2を迅速に調製した。結果は、完全な構造のMoS2ナノシートの数層が液相剥離法によって達成できることを強く証明しましたが、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、イソプロパノール(IPA)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの一部の剥離溶媒は効果的に凝集を防ぎました[17、18]。液相剥離に使用される一部の溶剤は、安価、良好な分散性、および強い安定性の特性を備えています。例えば、イソプロピルアルコール(IPA)とアンモニア水(NH3)は、MoS2の剥離に有利であることがわかっています[19、20]。さらに、Huangらは、ホルムアミドによって支援されたNMPが剥離効率を高めることができることも発見しました[20]。したがって、ホルムアミドを使用してバルクMoS2を剥離し、十分に構造化されたMoS2ナノ触媒担体にすることができます。

ここでは、バルクMoS2のホルムアミド溶媒支援超音波剥離の新しいプロセスが開発され、十分に構造化されたナノシートを有する数層のナノMoS2ベースの触媒担体を調製した。マイクロバブルN2は、超音波場の作用下での急速な拡大および閉鎖収縮のプロセスを通じて衝撃力を高めるために使用された。さらに、アセチレンの選択的水素化のために金属-MoS2相互作用を実験的にテストしました。さらに、製品(SEM、TEM、AFMなど)の一連の特性評価が行われました。本研究で得られた知見は、触媒系の高舵取り設計のための数層ナノMoS2のさらなる応用に役立つことが期待されます。

# Experiments

## Materials

使用した化学試薬は分析グレードのものでした。いずれの試薬も特別な処理で処理されませんでした。窒素は非常に純粋です。MoS2(シノファーム化学試薬株式会社製、98%)を粉末状で購入した。すべてのガラス器具を洗浄し、VHNO3で処理した後に再利用しました:VHCL = 1:3。実験中、脱イオン水(ミリQ、ミリポア)を使用した。

## Preparation of nano-layer MoS2

40mLのホルムアミド溶液(ダマオ化学試薬工場)にMoS2300mgを添加し、窒素を充填した。混合物を氷水浴中で8時間超音波処理(SB2200−T、ブランソン超音波(上海)有限公司)した。その後、混合物を4000rpmで30分間遠心分離し、上清を回収した。さらに、上部分散液を8000rpmで30分間遠心分離し、剥離していないフレークを廃棄した。その後、上清を再び12,000rpmで30分間遠心分離した。上清が淡色になるまでこのプロセスを数回繰り返した。最終的な沈殿物MoS2ナノシートが得られた。

## Preparation of catalyst

本研究で適用したMoS2ナノシート担持Pd触媒は、既報のエチレングリコール還元法に従って調製した[21]。エチレングリコールを溶媒および還元剤として使用した。詳細なプロセスは以下の通りである:0.85gのMoS2ナノシートおよび1.5gのPVP(ポリビニルピロリドン)を200mlのエチレングリコールで満たされた沸騰フラスコ3口に添加した。室温で超音波処理および攪拌した後、MoS2ナノシートに硝酸パラジウム溶液(12.36mg)を磁気攪拌により含浸させ、続いて水酸化ナトリウム(9mg)を添加する。次いで、混合物を463Kのオイルバスに入れ、連続的な磁気攪拌で4時間還元した。最後に、混合物を洗浄し、等量のエタノールで濾過した。その後、触媒を333Kで10時間乾燥させた。 最後に、0.87 wt% Pd/MoS2ナノシートを調製し、IRIS Interpid (II) XSPおよびNU AttoMを用いた誘導結合プラズマ(ICP)によって検出した。

Catalytic performance evaluation

アセチレンの選択的水素化は、調製したPd/MoS2ナノシート触媒上で連続フロー固定床ステンレス鋼マイクロリアクターによって行われた。反応に使用する前に、20 vol% H2/N2 (20.4 mL min-1) を358 Kで1時間流しながら触媒100 mgを還元しました。試料を室温まで冷却した後、空間速度40,000 mL h-1 g-1の混合ガスを反応器に導入し、固定H2/アセチレン比2でHeとバランスのとれた20.0vol%C2H2および20.0vol%H2のフロントエンド水素化条件をシミュレートした。マスフローコントローラを使用して、すべてのガス流量を制御しました。反応温度を20分間一定に保持してから、次の温度点まで上昇させた。反応物および反応生成物は、長いシリカ充填カラム(U0.25 mm \* 50 mm、Al2O3/Na2SO4コーティング)を備えた熱伝導率検出器(TCD)を備えたガスクロマトグラフ(GC7890A、アジレント、米国)によって分析されました。変換率と選択性は次のように計算されました。

|  |
| --- |
| テキスト  自動的に生成された説明 |

## Characterization

原子間力顕微鏡(AFM)を使用して、ナノシートの形態を特徴付けました。懸濁液をスピンコーティングによって新鮮な雲母上に堆積させ、周囲条件下で乾燥させた。AFM(ブルカーマルチモード8、ドイツ語)を使用して、オリンパスAC240TSプローブを使用してタッピングモードで画像を取得しました。透過型電子顕微鏡(JEM-2100F、日本)は加速電圧200kVで観察した。表面形態は電界放出型走査電子顕微鏡(FEI PHILIPS XL-30)により調べた。ラマン分光法は、周囲条件下で空気中の536nm励起レーザーを用いたVia-Reflexを用いて行った。紫外可視(UV-可視)分光法は、剥離したMoS2の濃度をCary 60分光計で分析するために実施されました。励起波長は532nmである。マイクロリアクター出口からのガス成分は、TCD検出器を備えたオンラインガスクロマトグラフィー(アジレントテクノロジー7820A GCシステム)によって分析されました。

# Results and discussion

## Characterization of nano-MoS2

高分散数層MoS2シートの懸濁液をホルムアミド剥離によりボディ粉末(図1a)から調製した。懸濁液の濃度は遠心速度の増加とともに減少し(図1b)、MoS2ナノシートの最終濃度は16,000rpmの遠心分離後に約0.15 mg/mLになります。ほとんどの数層MoS2シートはこの懸濁液で得られ、さらにアセチレンの操縦可能な水素化のための支持体として使用された。剥離MoS2ナノシートの微細構造と品質を調べるために、TEM分析を実施しました。TEM像を図1に示す。図1c、dは、溶液中に個々に分散した2次元超薄膜シートを示し、MoS2ナノシートの典型的な片形態を示す。高解像度のTEM画像を図2に示す。1 e, f.

|  |
| --- |
|  |
| Figure 1 a Scanning electron microscopy image of MoS2 powder. b Photograph of liquid-phase exfoliated MoS2 suspension in formamide under different centrifugal rate. c \* f are TEM images of MoS2 nanosheets. (c and d) Low-resolution TEM images of MoS2 nanosheets. e High-resolution TEM images of MoS2 sheets. f The selected area electron diffraction (SAED) patterns of image of few-layer MoS2 sheets. |

格子間隔は約0.27nmと測定した(図1e)。これは、少層MoS2シート(100面)のフリンジ間隔を指します[22]。MoS2ナノシートの形態を観察することができ、それらの横方向のサイズは通常150〜300nmの範囲です。選択領域電子回折(SAED)も得られた。得られたMoS2ナノシートの典型的な六方晶対称性は、MoS2の典型的な六角原子構造と一致しており[10]、剥離プロセス中に結晶性が損傷していないことを示しています。リチウムインターカレーションによって剥離されたMoS2と比較すると有利であり、元の六方晶構造から大幅に逸脱します[23]。したがって、ホルムアミド剥離は、よく構造化されたナノMoS2を生成することができる。

MoS2ナノシートのサイズと厚さをさらに決定するために、サンプル内の最も代表的な領域の複数の場所で高さ分析のためにAFMイメージングを実施しました。AFM地形画像を図1に示す。2はTEMの結果と一致している。MoS2ナノシートの見かけの高さは1.2 \* 1.8 nmであり、MoS2の3〜4層に相当します[6]。観測された物体は、SEMデータと一致して、幅数百ナノメートルです。MoS2が個々の層に剥離されたことは明らかです。したがって、ホルムアミド系は、よく構造化された結晶構造ナノMoS2のためにバルクMoS2を剥離することが有望である。

MoS2の3〜4層は高いバックグラウンドピークを持つ低いXRDパターンを示すため、準備された液相剥離MoS2ナノシートは、ラマン分光法を使用して代わりに特徴付けられ、その結果が図2に示されています。3.剥離したMoS2サンプルとバルクMoS2サンプルを比較すると、後者は376(E1 2 g)と401(A1g)cm-1のバンドを示し、数層のMoS2は383と408 cm-1に対応するバンドを示します。Liらの結果[23]と比較すると、剥離した材料のピークの頻度が高くなっています。厚さの関数としてのA1gモードの周波数のシフトは、表面層からバルク層への移行を示します[24]。バンドの強度が著しく弱くなり、層の数が減少することが明らかになります。 ハーフナノでのフル幅の強度を考えると、MoS2は正常に合成されています。

|  |
| --- |
|  |
| Figure 2 AFM image of a MoS2 nanosheets, b height profiles of MoS2 nanosheets, c AFM height analysis of the image. |

|  |
| --- |
|  |
| Figure 3 Raman spectra recorded using a 536 nm laser. |

|  |
| --- |
|  |
| Figure 4 X-ray photoelectron spectra. a The whole region of Pd/MoS2 nanocatalyst. b S 2p region and, c Mo 3d region of Pd/MoS2, d Pd 3d region of catalyst. |

## Characterization of Pd/nano-MoS2

さらに、作製した数層ナノMoS2に約0.87wt%Pdを担持させた。サンプル中のPdの分散度が高いか濃度が低いため、XRDパターンではパラジウムのピークが見つかりませんでした。したがって、代わりに、Pd / MoS2ナノ触媒中の元素の電子構造がXPSによってプローブされます。

図4aは、ナノ触媒の全XPSスペクトルを示しており、Pdが少数のナノMoS2に存在することを確認し、Pd/MoS2触媒の合成に成功したことを示唆しています。図中。図4b、c、d、Pd/MoS2ナノ触媒のS2p、Mo3dおよびPd3d領域をそれぞれ示す。Mo4のダブレット?XPSのMo 3d領域の229.7 eVおよび232.9 eVのバンドは、文献のMoS2のバンドとよく一致します[25]。Mo、PdおよびS種も、Pd/MoS2サンプルを形成する際に結合エネルギー(BE)の変化を受ける。スペクトルのS 2p領域は、対応するBEでそれぞれ163.9および162.7 eVでS 2p1/2およびS 2p3/2の双子のピークを示しています(図4b)。これらはMoS2のS2-に割り当てることができるが、純粋なMoS2のものからわずかに青方偏移しており(S 2p3/2 = 162.4 eV)、PdからMoS2への電荷移動を示唆している[26]。スペクトルのPd3d領域は、図4に示すように4組のピークに現れる。4d.335.8 eVと336.8 eVのPd 3d5/2ピー

クは、それぞれPd0とPd2?に対応しています[27]。金属Pd(3d5/2 = 335.1 eV)と比較して、Pd0に割り当てられたピークは青方偏移しており、PdからMoS2への電荷移動を意味します[26]。したがって、強いPd-nanoMoS2相互作用が起こり、アセチレン水素化のためのPd触媒の触媒特性が促進されることが示唆されました。

図5は、Pd0.87/MoS2ナノ触媒のSEMおよびSTEM画像を示しています。図からわかるように、Pd粒子は、Pdの担持量の少ない光沢のあるMoS2表面に散乱している。Pd粒子の存在を証明するために、X線エネルギー分散型分光法(EDS)が使用されました。Pdが見つかることは明らかです。これにより、Pd0.87/MoS2ナノ触媒の合成に成功しました。

## Catalytic activity

Pd/MoS2ナノ触媒の触媒性能をアセチレン選択的水素化実験により試験し、その結果を図2に示す。6. 温度が80°Cの場合、アセチレンの転化率は30,000 mL h-1 g-1と40,000 mL h-1 g-1の両方でほぼ100%に達することがわかります。

|  |
| --- |
| Figure 5 a SEM image, b STEM and c EDS of Pd0.87/MoS2 nanocatalyst. |

さらに、40,000 mL h-1 g-1でのエチレン選択性は、30,000 mL h-1 g-1のエチレン選択性よりもわずかに高い。これは、静置時間に伴うエチレンへの触媒の吸着の増加に起因し得る。40,000 mL h-1 g-1または30,000 mL h-1 g-1のいずれかで、約150 oCの温度下で、変換効率とエチレン選択率が最高になります。この場合、Pd / MoS2ナノ触媒に対するエチレン選択性は、40,000 mL h-1 g-1の下で100%アセチレン転化率で\* 75%で最大に達します。

また、アセチレンの選択的水素化反応を、Sigma-Aldrichの市販触媒5%Pd/Cと比較しました。Pd / Cによるアセチレンの水素化は、温度50〜180°Cで40,000〜80,000 mL h-1 g-1で100%に達する可能性がありますが、エチレンの選択性はすべての条件でのみ約15%です[21]。このように、金属-MoS2相互作用はエチレンの水素化活性と吸着を低下させ、アセチレンのエチレンへの高い選択的水素化を導く。さらに、Pd / TiO2では40〜59%の効率と58〜93%の選択性を達成できることが報告されました[28]、Pd / SiO2では\* 65%の効率と\* 60%の選択性[29]、Pd / Al2O3では100%の効率と71.27%の選択性を達成できます[30]。比較すると、Pd/nano-MoS2はしっかりと良好な選択性を示します。さらに、層C3N4をPdをサポートするために使用し、\* 110 C [31]で99%の効率と83%の選択性が見られ、Pd /ナノMoS2と同様の高い効率と選択性を示しました。したがって、触媒系の高度に操縦可能な設計、特にエチレンへのアセチレンの選択的水素化のために、少層ナノMoS2を使用する可能性があります。

|  |
| --- |
|  |
| Figure 6 a Acetylene conversion and b ethylene selectivity versus reaction temperature over the Pd0.87/ MoS2 nanocatalyst. |

# Conclusions

この論文では、ホルムアミド溶液による超音波処理によってバルクMoS2を剥離することにより、少数のMoS2ナノシートを首尾よく調製しました。数百ナノメートルのサイズと3〜4層のMoS2ナノシートが得られ、MoS2の形態は剥離後に住血吸虫になります。最も少数のMoS2シートは0.15 mg/mLの懸濁液の濃度で存在し、それらの完璧な構造を十分に保持することができます。MoS2ナノシート担持Pd触媒は、アセチレン水素化中に高い活性とエチレン選択性を提供します。触媒活性試験の結果、Pd/MoS2ナノシート触媒に対するエチレン選択性は、40,000 mL h-1 g-1下で100%のアセチレン転化率で\* 75%に維持されることが示された。SEMおよびSTEM画像は、Pd粒子がPdの負荷量の少ない光沢のあるMoS2表面に散乱していることを証明しています。証明するために、X線エネルギー分散型分光法(EDS)は、MoS2ナノシート上にPd粒子が存在することを証明しました。Pdが見つかることは明らかです。これにより、Pd0.87/MoS2ナノ触媒の合成に成功しました。XPSはMoS2からMoS2へのPd電荷移動を示し、強いPd-MoS2相互作用を証明した。全体として、構造的に完全でよく構造化された数層MoS2ナノシートの作製方法を確認し、選択的な操縦可能な反応を達成するためのサポートへのMoS2ナノシートの潜在的な応用を提供します。

# Acknowledgements

This work is supported by the National Key R&D Program of China (2018YFC1902101,

2018YFC1902105), National Natural Science Foundation of China (51876174, 21767015), Shaanxi Province Natural Science Foundation of China (2018JM5011) and Jiangsu Province Natural Science Foundation of China (BK20191189).

# References

1. Nørskov JK, Bligaard T, Rossmeisl J, Christensen CH (2009) Nat Chem 1:37. <https://doi.org/10.1038/nchem.121>
2. Tauster SJ, Fung SC, Baker RTK (1981) JA Horsley

211:1121. <https://doi.org/10.1126/science.211.4487.1121>

1. Guan Q, Yang C, Wang S et al (2019) ACS Catal 9:11146. [h ttps://doi.org/10.1021/acscatal.9b04042](https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04042)
2. Chhowalla M, Shin HS, Eda G, Li L-J, Loh KP, Zhang H

(2013) Nat Chem 5:263. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>[5] Tye CT, Smith KJ (2006) Catal Today 116:461. [https://doi. org/10.1016/j.cattod.2006.06.028](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.028)

1. Coleman JN, Lotya M, O’Neill A et al (2011) Science

331:568. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>

1. Najmaei S, Yuan J, Zhang J, Ajayan P, Lou J (2015) Acc

Chem Res 48:31. <https://doi.org/10.1021/ar500291j>

1. Liu G, Robertson AW, Li MM-J et al (2017) Nat Chem

9:810. <https://doi.org/10.1038/nchem.2740>

1. Li H, Wu J, Yin Z, Zhang H (2014) Acc Chem Res 47:1067. <https://doi.org/10.1021/ar4002312>
2. Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, Fujita T, Chen M, Chhowalla M (2011) Nano Lett 11:5111. [https://doi.org/10.1021/ nl201874w](https://doi.org/10.1021/nl201874w)
3. Ma H, Ben S, Shen Z et al (2020) Appl Surf Sci 512:145588. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145588>
4. May P, Khan U, Hughes JM, Coleman JN (2012) J Phys

Chem C 116:11393. <https://doi.org/10.1021/jp302365w>

1. Yang F, Wang K, Hu P et al (2020) Appl Surf Sci

525:145867. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145867>

1. Shi Y, Li H, Li L-J (2015) Chem Soc Rev 44:2744. [https://d oi.org/10.1039/C4CS00256C](https://doi.org/10.1039/C4CS00256C)
2. Chang K, Chen W, Ma L et al (2011) J Mater Chem 21:6251. <https://doi.org/10.1039/C1JM10174A>
3. Lin X, Wang J, Chu Z et al (2020) Chin Chem Lett 31:1124. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.07.003>
4. Lee K, Kim H-Y, Lotya M, Coleman JN, Kim G-T (2011) GS Duesberg 23:4178. [https://doi.org/10.1002/adma. 201101013](https://doi.org/10.1002/adma.201101013)
5. Nguyen TP, Van Le Q, Choi KS et al (2015) Sci Adv Mater

7:700. <https://doi.org/10.1166/sam.2015.1891>

1. Muscuso L, Cravanzola S, Cesano F, Scarano D, Zecchina A (2015) J Phys Chem C 119:3791. [https://doi.org/10.1021/ jp511973k](https://doi.org/10.1021/jp511973k)
2. Huang J, Deng X, Wan H et al (2018) ACS Sustain Chem Eng 6:5227. [https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b 04873](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04873)
3. Jia L, Yu J, Chen Y et al (2017) J Supercrit Fluids 126:79. [h ttps://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.017](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.017)
4. Xi Z, Erdosy DP, Mendoza-Garcia A et al (2017) Nano Lett

17:2727. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00870>

1. Li H, Zhang Q, Yap CCR et al (2012) Adv Funct Mater

22:1385. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102111>

1. Lee C, Yan H, Brus LE, Heinz TF, Hone J, Ryu S (2010)

ACS Nano 4:2695. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>

1. Acerce M, Voiry D, Chhowalla M (2015) Nat Nanotechnol

10:313. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.40>

1. Li H, Yu K, Lei X, Guo B, Fu H, Zhu Z (2015) J Phys Chem

C 119:22681. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06729>

1. Drelinkiewicz A, Hasik M, Kloc M (2000) Catal Lett 64:41. <https://doi.org/10.1023/A:1019078718474>
2. Kang JH, Shin EW, Kim WJ, Park JD, Moon SH (2002) J

Catal 208:310. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3583>

1. Shin EW, Kang JH, Kim WJ, Park JD, Moon SH (2002)

Appl Catal A 223:161. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X (01)00758-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00758-X)

1. Chen MH, Chu W, Dai XY, Zhang XW (2004) Catal Today

89:201. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.11.027>

1. Huang X, Xia Y, Cao Y et al (2017) Nano Res 10:1302. [h ttps://doi.org/10.1007/s12274-016-1416-z](https://doi.org/10.1007/s12274-016-1416-z)

Publisher’s Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.