Korean Chem. Eng. Res., 51(4), 513-517 (2013)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2013.51.4.513

Perovskite $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ 광 촉매를 이용한 메탄올/물 분해로부터 수소제조

김동진* · 한기보*** · 박노국** · 이태진** · 강미숙*,†

*영남대학교 화학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1
**영남대학교 화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1
***고등기술연구원 플랜트엔지니어링본부
449-863 경기도 용인시 처인구 백암면 고안리 633-2
(2013년 4월 30일 접수, 2013년 5월 27일 채택)

Hydrogen Production from Splitting of Methanol/Water Solution Using Perovskite Structured $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ Photocatalyts

Dongjin Kim*, Gi Bo Han*, No-Kuk Park**, Tae Jin Lee** and Misook Kang*,†**

**Department of Chemistry, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea*
***School of Chemical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea*
****Plant Engineering Division, Institute for Advanced Engineering, 633-2 Goan-ri, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi 449-863, Korea*
(Received 30 April 2013; accepted 27 May 2013)

요 약

본 연구는 광 촉매로써 널리 사용되어 온 perovskite 결정인 $SrTiO_3$ 골격에 형광능력이 우수한 Nb을 일부 삽입한 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$를 합성하였고, Nb와 Ti의 몰 비율에 따른 물 분해로부터 수소제조 성능을 비교하고자 하였다. 제조한 $SrTiO_3$ 및 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ 분말에 대한 물성평가는 X-선 회절분석법(XRD), 에너지 분산형 X-선 분광계(EDS), 자외선/가시선 분광계(UV/Vis-spectrometer)를 통해 분석하였다. 메탄올:물(1:1) 광분해 수소제조 실험 결과, $SrTiO_3$ 광 촉매보다 Nb이 0.05 mol% 첨가된 $Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$ 광 촉매에서 촉매활성이 가장 뛰어났으며, 특히 염기성 용액에서 더 많은 양의 수소가 발생하였으며 8시간 반응 후 수소의 발생 누적 량은 4.9 mL였다.

Abstract – This study focused on the synthesis of $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ photocatalysts which partially inserted Nb ions with excellent ability of fluorescence into the perovskite structured $SrTiO_3$ frameworks and their photocatalytic hydrogen productions from methanol/water splitting corresponding to the molar ratios of Ti and Nb. The characteristics of the synthesized $SrTiO_3$ and $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), and UV-Visible spectrometer. The hydrogen evolution from methanol/water photo-splitting was enhanced over $Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$ compared to those over $SrTiO_3$ and another $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$; 4.9 mL of hydrogen gases was collected after 8 h when 0.5g of $Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$ catalyst was used in pH 10.

Key words: $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$, Photocatalyst, Perovskite, Hydrogen Production

1. 서 론

인류는 산업혁명 이후 화석연료의 무분별한 사용으로 이산화탄소나 메탄 등과 같은 온실가스 발생으로 인해 야기되는 지구 온난화, 즉 기온상승, 이상기후 현상 빈도 증가, 해수면 상승, 해류의 변화 등의 수많은 문제에 직면해 있다. 더욱이 이러한 환경문제와 더불어 몇 차례의 석유파동과 급격한 유가 상승을 겪으면서 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원에 대한 관심이 나날이 증가하고 있으며 특히 환경과 에너지 두 부분을 모두 고려한 청정에너지, 즉 수소에 대한 관심이 크게 증가하고 있다.

현재 화석연료를 대체할 수 있는 신 재생 에너지로는 태양열, 풍력, 조력, 수력, 수소에너지, 석탄가스화 및 액화 등 다양하다[1]. 그 중에서 수소에너지는 연소 후 생성물이 오로지 물 뿐인 가장 깨끗한 에너지로 주목 받고 있으며, 물 또는 저급 탄화수소로부터 얻을 수 있으므로 그 양이 거의 무한한 에너지로 일컬어지고 있다. 1970년대 말부터 세계적으로 수소에너지 관련 연구가 본격적으로 시작되어 탄화수소의 개질 열분해 과정[2,3]을 통한 수소제조 연구는 이

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mskang@ynu.ac.kr
‡이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

미 실용화되어 쓰이고 있지만 화석연료에 비해 아직까지 수소를 생산하는 단가가 매우 비싸고 저장의 문제가 동반되며 또한 이 기술 역시 이산화탄소와 같은 생성물을 같이 발생시킴으로써 환경문제에는 그다지 자유롭지 못하여 그 사용 용도가 매우 제한되어있는 실정이다.

본 연구에서는 보다 친환경적으로 수소를 제조하기 위한 하나의 방법으로 광 촉매를 이용한 물 또는 저급 알코올 분해를 통해 수소를 생산하고자 하였다. 일반적으로 광이 존재할 경우 두 분자의 물은 H와 OH radical을 생성한 후 이들의 산화환원반응을 통해 다음과 같이 산소와 수소 가스를 1:2로 비율로 발생시킨다[4].

$$2H_2O \rightarrow 2{\cdot}H + 2{\cdot}OH \rightarrow 2H_2 + O_2$$

하지만 순수한 물이 수소와 산소로 분해되려면 적어도 1.2 eV 이상의 에너지가 필요하며, 더욱이 생성된 H와 OH radical들은 서로 쉽게 재결합되어 다시 물을 생성하는 등 수소의 발생을 저해한다. 한편 광 촉매가 존재할 경우, 광 촉매는 빛을 흡수하게 되면 가전자대(valence band)의 전자가 전도대(conduction band)로 여기되여 가전자대에 정공 h+가 생성된다. 이때 정공 h^+가 물을 만나면 역시 OH radical을 생성하고 다음과 같이 물을 분해하는 반응이 진행한다[5].

$$\text{광 촉매} + H_2O + {\cdot}OH \rightarrow 2{\cdot}OH + {\cdot}H \rightarrow H_2 + O_2 + {\cdot}H$$
$${\cdot}H + H_2O \rightarrow H_2 + {\cdot}OH$$

하지만 위의 반응 역시 물을 분해하기 위해서는 1.2 eV 이상의 에너지가 여전히 필요하며 더욱이 현재 사용되는 대부분의 광 촉매의 밴드 갭이 3.0 eV 이상임을 고려한다면 전자의 여기를 위한 광 촉매 반응이 일어나기 위해서는 적어도 UV 파장에 해당되는 강력한 에너지가 필요하다[6,7].

최근 들어 분해하기 어려운 물을 대신하여 저급알코올 또는 물과 저급알코올 혼합물 분해에 의한 수소제조 연구가 활발히 진행되고 있다[8,9]. 광 촉매 존재 하에서 가전자대에서 생성된 두 개의 OH radical이 메탄올 한 분자와 만나면 다음과 같은 반응이 진행된다[10].

$$CH_3OH + 2{\cdot}OH \rightarrow CO_2 + 2H_2 + H_2O$$

이때 메탄올 분해에 필요한 에너지는 약 0.6 eV로 물에 비해 반 정도의 에너지가 필요하며 결국 메탄올 분해반응이 촉진되어 수소 발생이 증가하는 결과를 가져온다. 현재 사용되는 대표적인 광 촉매로는 anatase형 TiO_2[11,12], perovskite형 $MTiO_3$[13,14]가 폭넓게 사용되고 있으며, 최근 들어 가시선 흡광 촉매로써 CdS[15], ZnS[16], BiOI[17] 등과 같은 황이나 요오드계 광 촉매가 등장하고 있다.

특히 perovskite 구조를 가진 $MTiO_3$ 중에서 $SrTiO_3$ 광 촉매는 높은 구조적 안정성과 강한 환원 능력을 가지고 있어 물 분해 성능이 우수하다는 다수의 보고[18]가 있지만, 순수한 $SrTiO_3$은 밴드 갭이 넓어 자외선 영역의 빛만 흡수하므로 태양광의 대부분인 가시광선을 효과적으로 이용할 수가 없다. 따라서 광 흡수 영역을 넓히기 위해 Zn, Cr 등과 같은 전이금속 담지하거나 다공성 지지체와 혼합하여 사용하거나 또는 광 활성이 우수한 금속이온으로 골격을 치환한 perovskite 타입 $MSrTiO_3$ 광 촉매 연구가 활발히 이루어지고 있다[19,20].

본 연구에서는 $SrTiO_3$을 합성하는 과정에 광 sensitizer로 많이 이용되는 Nb 이온을 Ti 골격과 일부 이온 치환한 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ 광 촉매를 합성하여 광 흡수 영역을 넓히고자 하였으며, 메탄올/물 혼합물의 광 분해를 통한 이들의 수소제조 성능을 평가하고자 하였다. 제조한 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$의 표면 물성 특성은 X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD), 에너지 분산형 X-선 분광계(EDS), 자외선/가시선 분광계(UV/Vis-spectroscopy)를 통해 분석하였고, 광 분해반응을 통해 얻은 수소의 양은 기체 크로마토그래피 (GC)를 이용하여 측정하였다.

2. 실 험

2-1. 수열 법에 의한 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ 합성

본 연구에서는 수열법을 이용하여 기준물질인 Perovskite형 $SrTiO_3$를 합성하였고[21], 합성 중에 Nb과 Ti 비율을 다양하게 첨가하여 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$(x = 0.01, 0.05, 0.1) 광 촉매를 제조하였다. 우선 Fig. 1과 같이 증류수 250 ml에 $TiCl_4$ 0.125 mol을 한 방울씩 천천히 떨어뜨리며 20분 가량 교반 하였다. 용액이 균일해지면 4.0 M KOH 수용액을 첨가하여 pH가 10이 되도록 조절한 후 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.125 mol을 첨가하여 완전히 녹였다. 최종용액을 균일하게 혼합한 후 고온 고압반응기로 옮기고 130 °C까지 5 °C/min 속도로 승온시킨 후 약 8시간 동안 유지하였다. 합성반응이 끝난 후 형성된 백색의 침전물을 원심분리기를 이용하여 pH 7.0이 될 때까지 증류수로 세척하였고, 분리한 파우더는 80 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조하여 최종적으로 $SrTiO_3$ 파우더를 얻었다. 또한 합성 과정에 $NbCl_5$를 첨가하여 Ti와 Nb의 몰 비율을 각각 0.90:0.10, 0.95:0.05, 0.99:0.01로 변화시켜 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ 촉매를 합성하였다.

2-2. 광분해 반응

Fig. 2는 연구실에서 직접 제작한 액상 광 반응기를 도시한 것이다. 메탄올 500 mL와 증류수 500 mL의 혼합용액 1.0 L를 파이렉스(pyrex) 반응기에 넣고, 합성한 광 촉매 0.5 g을 파우더 상으로 첨가하였다. 365 nm 파장의 UV-lamp ($6\times3\ cm^2 = 18\ W/cm^2$, 길이 30 cm, 지름 2.0 cm; Shinan, Korea) 광을 조사하였고, 1시간 단위로 발생하는 기체를 2.5 mL 실린지를 이용하여 2.0 mL 분취해 열전도도 검출기(TCD)가 장착된 기체 크로마토그래피(GC, model DS 6200; Donam Instruments Inc.)에 주입하여 측정하였다.

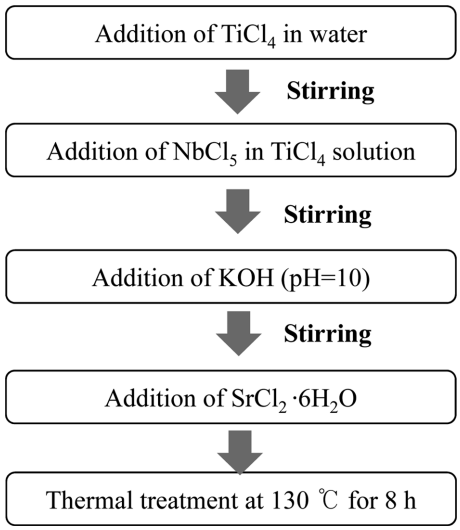

Fig. 1. Preparation of $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ using a hydrothermal method.

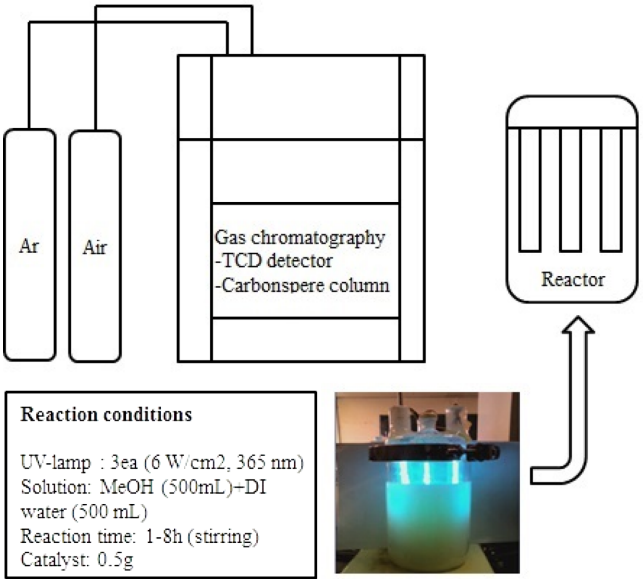

Fig. 2. Batch-type liquid photo system.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 합성된 광 촉매 $SrTiO_3$와 $NbSrTiO_3$의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. $SrTiO_3$는 입방체의 perovskite 결정구조로 22.8°, 32.4°, 40.0°, 46.5°, 52.3°, 57.8°, 67.8°, 77.2° 2θ에서 (d_{100}), (d_{110}), (d_{111}), (d_{200}), (d_{211}), (d_{220}), (d_{310})의 결정 면을 가지는 것을 확인하였다[22]. 일반적으로 피크의 선 폭이 커질수록 결정의 크기는 작아진다. 결정의 크기를 구하기 위해 Scherrer 공식 $t=0.9\lambda/\beta\cos\theta$을 도입하였다[23]. t는 특정 면에 대한 결정 면 크기, λ는 입사되는 X-선의 파장을 나타내며, β는 최대 피크의 반 너비 그리고 θ는 회절 각을 나타낸다. 특정 면(110)에 대해서 그 값을 계산한 결과, $SrTiO_3$, $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ (x=0.01, 0.05, 0.1)에 대해서 각각 결정 크기가 16.28, 13.86, 18.79, 14.14 nm인 것을 확인하였다.

분산 형 X-선 분광계(EDS; S-4100, Hitachi)를 이용해 분석한 촉

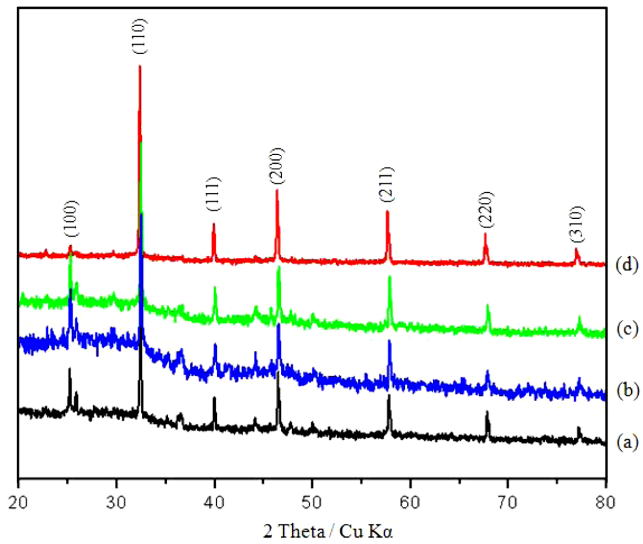

Fig. 3. XRD patterns of $SrTiO_3$ and $NbSrTiO_3$ catalysts: (a) $SrTiO_3$, (b) $Nb_{0.01}SrTi_{0.99}O_3$, (c) $Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$ and (d) $Nb_{0.1}SrTi_{0.9}O_3$.

Table 1. Atomic composition of synthesized $SrTiO_3$ and $NbSrTiO_3$ analyzed by EDS

Catalysts	Atomic compositions (%)			
	Nb	Sr	Ti	O
$SrTiO_3$	–	15.07	15.79	69.14
$Nb_{0.01}SrTi_{0.99}O_3$	–	15.50	14.41	70.09
$Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$	0.67	13.47	11.18	74.68
$Nb_{0.1}SrTi_{0.9}O_3$	1.41	9.08	8.61	80.90

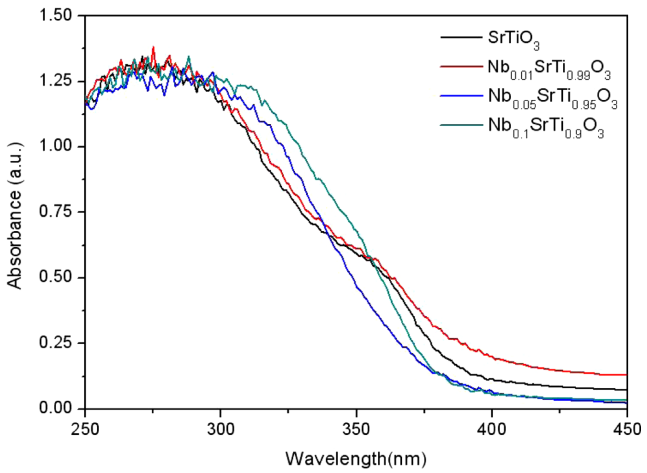

Fig. 4. UV-Visible spectra for synthesized $SrTiO_3$, and $NbSrTiO_3$ photo-catalysts.

매의 원소분포 비율을 Table 1에 나타내었다. XRD 패턴에서는 Nb나 Nb 산화물의 특성피크가 나타나지는 않았지만 EDS 결과로부터 $SrTiO_3$ 골격에 Nb 이온이 부분적으로 치환된 것을 확인할 수 있다. $Nb_{0.01}SrTi_{0.99}O_3$ 촉매에서는 Nb의 비율이 다른 원소에 비해 극히 소량이기 때문에 검출되지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 4는 합성된 광 촉매 $SrTiO_3$과 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$의 UV-Visible 스펙트럼을 나타낸 것이다. 일반적으로 반도체 물질의 밴드 갭은 물질이 흡수하는 파장의 범위와 밀접한 관련이 있다. 즉, 긴 파장의 빛을 흡수할수록 밴드 갭은 감소한다. 또한 밴드 갭의 너비는 광 촉매 활성과 강한 상관관계를 갖는데, 밴드 갭이 작을수록 가시선 파장의 빛을 쉽게 흡수하여 초기 광 활성을 증가시키는 반면 작은 밴드 갭으로 인해 홀과 전자간 재결합 속도를 증가시켜 광 촉매 수명이 짧아지는 단점도 있다[24]. 그림에 나타낸 바와 같이 삽입된 Nb의 양이 증가할수록, 300~340 nm 범위에서의 흡광이 강해지는 경향을 보이고 있으며, 그 이상의 파장에서는 $Nb_{0.01}SrTi_{0.99}O_3$를 제외하고 $SrTiO_3$보다 오히려 낮은 흡광을 나타내는 것을 볼 수 있다. Tauc 식에 의해[25] $SrTiO_3$, $Nb_{0.01}SrTi_{0.99}O_3$, $Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$, $Nb_{0.1}SrTi_{0.9}O_3$ 광 촉매들의 흡수파장에 대한 밴드 갭의 크기를 계산한 결과 3.23, 3.18, 3.32 그리고 3.26 eV 였다.

합성한 $SrTiO_3$ 광 촉매를 이용하여 메탄올/물 광 분해를 통해 제조한 수소 발생 누적 량을 Fig. 5에 제시하였다. $Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$는 순수한 $SrTiO_3$보다 높은 수소발생 누적 량을 보이고 있으며 8시간 반응 후 1.31 mL의 수소가 누적된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 6에서 보듯이 H_2SO_4와 KOH를 이용하여 물/메탄올 용액의 pH를 각각 2와 10으로 조절한 후 수소발생 누적량을 측정한 결과 산성 또는 중성 용액과 비교하여 염기성 용액에서 촉매활성이 증가되는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 OH^- 이온이 광 촉매의 가전자대에

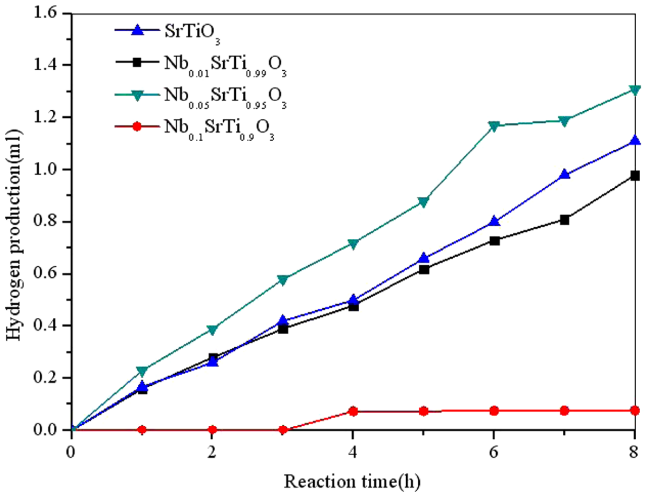

Fig. 5. Hydrogen production from methanol/water photo splitting as a function of the reaction time over the $SrTiO_3$ and $NbSrTiO_3$.

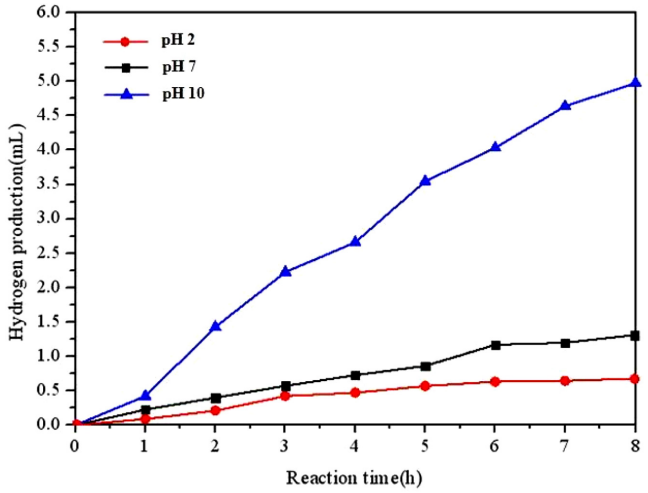

Fig. 6. Hydrogen production from methanol/water photo splitting as a function of the reaction time over the $Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$ in different pH.

형성된 정공과 반응하여 쉽게 OH 라디칼을 형성하기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열 법을 이용하여 perovskite 구조인 $SrTiO_3$와 서로 다른 3가지 비율의 $Nb_xSrTi_{1-x}O_3$ 광 촉매를 합성하였다. 이들의 골격구조를 XRD로 확인하였으며 EDS 분석을 통해 Nb이 $SrTiO_3$의 골격에 성공적으로 치환된 것을 알 수 있었다. UV-Visible 스펙트럼 분석결과 촉매의 밴드 갭이 $Nb_{0.01}SrTi_{0.99}O_3$<$SrTiO_3$<$Nb_{0.1}SrTi_{0.9}O_3$<$Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$ 순서로 증가하여 Nb이 0.05 mol% 치환된 경우 밴드 갭이 가장 넓어짐을 알 수 있었다.

물/메탄올 광 분해 실험 결과, 8시간 반응 후 $Nb_{0.05}SrTi_{0.95}O_3$ 촉매에서 1.31 mL의 수소가 발생하여 가장 우수한 촉매 활성을 나타내었다.

특히 pH 2, pH 7 그리고 pH 10에서 8시간 동안 반응한 결과 각각 0.68, 1.31, 4.97 mL의 수소 누적량을 보였다.

감 사

This work was supported by the New& Renewable Energy of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government Ministry of Knowledge Economy (No. 20103020050040).

References

1. Winter, C.-J., "Hydrogen Energy d Abundant, Efcient, Clean: A Debate over the Energy-system-of-change," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, S1-S52(2009).
2. Baykara, S. Z., "Hydrogen Production by Direct Solar Thermal Decomposition of Water, Possibilities for Improvement of Process Efficiency," *Int. J. Hydrog. Energy,* **29**, 1451-1458(2004).
3. Rosen, M. A., "Advances in Hydrogen Production by Thermochemical Water Decomposition: A Review," *J. Power Sources.,* **180**, 516-529(2008).
4. Niu, M. N., Cheng, D. and Cao, D., "Enhanced Photoelectrochemical Performance of Anatase TiO_2 by Metal-assisted SeO Coupling for Water Splitting," *Int. J. Hydrog. Energy,* **38**, 1251-1257(2013).
5. Seferlis, A. K. and Neophytides, S. G., "On the Kinetics of Photoelectrocatalytic Water Splitting on Nanocrystalline TiO_2 lms," *Appl. Catal. B: Environ.,* **132-133**, 543-552(2013).
6. Jiang, L., Wang, Q., Li, C., Yuan, J. and Shangguan, W., "ZrW_2O_8 Photocatalyst and Its Visible-light Sensitization Via Sulfur Anion Doping for Water Splitting," *Int. J. Hydrog. Energy,* **35**, 7043-7050(2010).
7. Huang, Q., Ma, W., Yan, X., Chen, Y., Zhu, S. and Shen, S., "Photocatalytic Decomposition of Gaseous HCHO by $Zr_xTi_{1-x}O_2$ Catalysts Under UV-vis Light Irradiation with an Energy-saving Lamp," *J. Mol. Catal. A-Chem.,* **366**, 261-265(2013).
8. Puangpetch, T., Sommakettarin, P., Chavadej, S. and Sreethawong, S., "Hydrogen Production from Water Splitting over Eosin Y-Sensitized Mesoporous-assembled Perovskite Titanate Nanocrystal Photocatalysts Under Visible Light Irradiation," *Int. J. Hydrog. Energy,* **35**, 12428-12442(2010).
9. Yu, H., Yan, S., Li, Z., Yu, T. and Zou, Z., "Efcient Visible-light-driven Photocatalytic H_2 production over Cr/N-codoped $SrTiO_3$," *Int. J. Hydrog. Energy,* **37**, 12120-12127(2012).
10. Cui, W., Feng, L., Xu, C., Lu, S. and Qiu, F., "Hydrogen Production by Photocatalytic Decomposition of Methanol Gas on Pt/TiO_2 Nano-lm," *Catal. Commun..,* **5**, 533-536(2004).
11. Inagaki, M., Nakazawa, Y., Hirano, M., Kobayashi, Y. and Toyoda, M., "Preparation of stable anatase-type TiO_2 and its photocatalytic performance," *Int. J. Inorg. Mater.,* **3**, 809-811(2001).
12. Dong, D., Li, P., Li, X., Zhao, Q., Zhang, Y., Jia, C. and Li, P., "Investigation on the Photocatalytic Degradation of Pyrene on Soil Surfaces Using Nanometer Anatase TiO_2 Under UV Irradiation," *J. Hazard. Mater.,* **174**, 859-863(2010).
13. Mizoguchi, H., Ueda, K., Orita, M., Moon, S.-C., Kajihara, K., Hirano, M. and Hosono, H., "Decomposition of Water by a $CaTiO_3$ Photocatalyst Under UV Light Irradiation," *Mater. Res. Bull.,* **37**, 2401-2406(2002).
14. Lee, W. W., Chung, W.-H., Huang, W.-S., Lin, W.-C., Lin, W.-Y., Jiang, Y.-R. and Chen, C.-C., "Photocatalytic Activity and Mecha-

nism of Nano-cubic Barium Titanate Prepared by a Hydrothermal Method," *J. Taiwan. Inst. Chem. E.,* (2013).
15. Parayil, S. K., Baltrusaitis, J., Wua, C.-M. and Koodali, R. T., "Synthesis and Characterization of Ligand Stabilized CdS-Trititanate Composite Materials for Visible Light-induced Photocatalytic Water Splitting," *Int. J. Hydrog. Energy,* **38**, 2656-2669(2013).
16. Stengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N., Houskova, V. and Lang, K., "Visible-light Photocatalytic Activity of TiO_2/ZnS Nanocomposites Prepared by Homogeneous Hydrolysis," *Microporous Mesoporous Mater.,* **110**, 370-378(2008).
17. Hao, R., Xiao, X., Zuo, X., Nan, J. and Zhang, W., "Efcient Adsorption and Visible-light Photocatalytic Degradation Oftetracycline Hydrochloride Using Mesoporous BiOI Microspheres," *J. Hazard. Mater.,* **209-210**, 137-145(2012).
18. Dong, W., Li, X., Yu, Jie., Guo, W., Li, B., Tan, L. and Li, C., "Porous $SrTiO_3$ Spheres with Enhanced Photocatalytic Performance," *Mater. Lett.,* **67**, 131-134(2012).
19. Yu, H., Yan, S., Li, Z., Yu, T. and Zou, Z., "Efcient Visible-light-driven Photocatalytic H_2 Production over Cr/N-codoped $SrTiO_3$," *Int. J. Hydrog. Energy,* **37**, 12120-12127(2012).
20. Zou, J.-P., Zhang, L.-Z., Luo, S.-L., Leng, L.-H., Luo, X.-B., Zhang, M.-J., Luo, Y. and Guo, G.-C., "Preparation and Photocatalytic Activities of Two New Zn-doped $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Without Cocatalysts Loading," *Int. J. Hydrog. Energy,* **37**, 17068-17077(2012).
21. Zhang, S., Liu, J., Han, Y., Chen, B. and Li, X., "Formation Mechanisms of $SrTiO_3$ Nanoparticles Under Hydrothermal Conditions," *Mat. Sci. Eng B.,* **110**, 11-17(2004).
22. Liu, Y., Xie, L., Yang, R., Qu, J., Li, Y. and Li, X., "Synthesis and High Photocatalytic Hydrogen Production of $SrTiO_3$ Nanoparticles from Water Splitting Under UV Irradiation," *J. Power Sources,* **183**, 701-707(2008).
23. Burton, A. W., Ong, K., Rea, T., and Chan, I. Y., "On the Estimation of Average Crystallite Size of Zeolites from the Scherrer Equation: A Critical Evaluation of Its Application to Zeolites with One-dimensional Pore Systems," *Microporous Mesoporous Mater.,* **117**, 75-90(2009).
24. Wang, Q., An, N., Bai, Y., Hang, H., Li, J., Lu, X., Liu, Y., Wang, F., Li, Z. and Lei, Z., "High Photocatalytic Hydrogen Production from Methanol Aqueous Solution Using the Photocatalysts CuS/TiO_2," *Int. J. Hydrog. Energy,* 1-7(2013).
25. Rusdi, R., Rahman, A. A., Mohamed, N. S., Kamarudin, N. and Kamarulzaman, N., "Preparation and Band Gap Energies of ZnO Nanotubes, Nanorods and Spherical Nanostructures," *Powder Technol.,* **210**, 18-22(2011).