[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201408281

www.whxb.pku.edu.cn

钙钛矿氧化物 $\text{H}_{1.9}\text{K}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Ta}_2\text{O}_7$ 和 Pt/WO_3 组成的Z体系下完全光解水性能

陈 威^{1,2} 王 慧¹ 陈小平² 毛立群¹ 上官文峰^{2,*}(¹河南大学化学化工学院精细化学与工程研究所, 河南 开封 475004; ²上海交通大学燃烧与环境技术中心, 上海 200240)

摘要: 以质子化层状钙钛矿氧化物 $\text{H}_{1.9}\text{K}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Ta}_2\text{O}_7$ (HKLBT)作为产氢催化剂, Pt/WO_3 作为产氧催化材料进行Z型体系下完全分解水反应. 考察了不同载流子传递介质及不同载流子浓度对反应活性的影响. 结果表明, 以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为载流子传递介质时可以实现水的完全分解(H_2/O_2 体积比为2:1), $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 作为初始载流子传递介质时, 产氢、产氧活性分别为 66.8 和 $31.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 氢氧体积比为2.1:1. 受光催化材料对载流子传递介质氧化还原速度的限制, 过高的载流子传递介质浓度并不能提高光催化活性.

关键词: 光催化; 完全分解水; Z型体系; 层状钙钛矿氧化物

中图分类号: O643

Photocatalytic Overall Water Splitting on Perovskite $\text{H}_{1.9}\text{K}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Ta}_2\text{O}_7$ with Pt/WO_3 under the Z Scheme System

CHEN Wei^{1,2} WANG Hui¹ CHEN Xiao-Ping² MAO Li-Qun¹ SHANGGUAN Wen-Feng^{2,*}

(¹Institute of Fine Chemistry and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan Province, P. R. China; ²Research Center for Combustion and Environmental Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China)

Abstract: Photocatalytic overall water splitting under a two-step photocatalytic (Z scheme) system was studied with layered perovskite $\text{H}_{1.9}\text{K}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Ta}_2\text{O}_7$ (HKLBT) and Pt/WO_3 used as the hydrogen and oxygen evolution photocatalysts, respectively. The influence of the redox mediator species and the concentration of the redox mediator was investigated. The results showed that overall water splitting (H_2/O_2 volume ratio: 2:1) was achieved using $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ as the redox mediator, where the hydrogen and oxygen evolution rates reached 66.8 and $31.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (H_2/O_2 volume ratio: 2.1:1), respectively. A very high concentration of the redox mediator is unable to improve the photocatalytic activity because it is blocked by the carrier mediator redox rate based on the activity of the photocatalysts.

Key Words: Photocatalysis; Overall water splitting; Z scheme system; Layered perovskite oxide

1 引言

光催化分解水制氢技术是从根本上解决未来能源和环境问题的重要手段.¹⁻³ 其核心是高活性催

化材料的合成, 难点在于分解水制氢反应苛刻的热力学要求, 即不仅需要半导体的能带大于水的分解电压(1.23 eV), 而且要求其导带位置较 H^+/H_2 电位更

Received: May 29, 2014; Revised: August 26, 2014; Published on Web: August 28, 2014.

*Corresponding author. Email: Shangguan@sjtu.edu.cn; Tel: +86-21-34206020.

The project was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863) (2012AA051501), National Natural Science Foundation of China (51072116), and International Cooperation Project of Shanghai Municipal Science and Technology Commission, China (12160705700).

国家高技术研究发展计划项目(863) (2012AA051501), 国家自然科学基金(51072116)及上海市科技创新行动计划国际合作项目(12160705700)资助

负, 价带位置较 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电位更正。⁴ 两步法水分解(Z型体系)模拟自然界绿色植物光合作用, 将高导带和低价带的光催化材料同时加入反应溶液中, 高导带催化剂产氢, 低价带催化剂产氧, 这在很大程度上摆脱了单催化剂体系受到的热力学条件限制, 近来在完全分解水领域受到广泛的关注。⁵⁻⁷ 另外, 由于完全分解纯水过程中氧气的产生存在较高的过电势(大于 0.5 eV), 许多宽带隙的氧化物也仅产生氢气而不能产生氧气或氢氧比远大于计量比, 随着反应时间的增加, 溶液中聚集的超氧离子很可能氧化催化材料本身而造成失活。^{8,9} 析氧过电位与材料有关(如: 材料的组成及表面态),¹⁰ 如果选择易于析氧的催化材料作为产氧催化剂, 与析氧过电势过高而不能产氧的光催化材料组成 Z 型反应, 则很可能实现水的完全分解(H_2/O_2 体积比为 2:1)。Abe 等¹¹ 利用锐钛矿 TiO_2 作为产氢催化剂, 金红石 TiO_2 作为产氧催化剂首次实现了 TiO_2 对水的完全分解($180 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \text{H}_2$, $90 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \text{O}_2$)。

质子化层状钙钛矿氧化物 $\text{H}_{1.9}\text{K}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Ta}_2\text{O}_7$ (HKLBT) 由于其高的导带位置及特殊的层状结构在分解纯水方面具有很高的活性, 然而其氢氧体积比(约 3.2)大于计量比。¹² 推测造成这一现象的原因一方面是由于 HKLBT 较高的析氧过电势, 一方面是由于氧气在 HKLBT 表面较难的脱附而造成电子与表面吸附氧生成超氧阴离子。本研究利用 HKLBT 与 WO_3 组成 Z 型反应体系进行完全分解水研究, 进一步证实了 Z 型体系在光催化分解水研究的可行性, 同时证实了 HKLBT 虽然在纯水中存在氧气不足的问题, 但仍为光催化反应而非牺牲反应。通过考察不同载流子种类, 载流子浓度对反应活性的影响, 分析了 Z 型体系中载流子传递介质在反应过程中的重要作用。

2 实验部分

2.1 试剂及光催化材料的制备

所用试剂: TaCl_5 (美国 Acros 公司, 99.9%); FeCl_2 (99.5%)、 FeCl_3 (99.9%)、 NaI (99.99%)、 NaIO_3 (99%) 为阿拉丁试剂公司; K_2CO_3 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2PtCl_6 、甲醇、柠檬酸、乙二醇均为国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。所有试剂未进行进一步纯化。

用柠檬酸络合法制备铋层氧化物 $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$: 取 0.006 mol (2.15 g) TaCl_5 溶于 50

mL 甲醇中, 加入过量的柠檬酸(0.12 mol (25.2 g)), 完全溶解后加入 0.00624 mol (3.02 g) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.0009 mol (0.124 g) K_2CO_3 和 0.0015 mol (0.555 g) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CO_3 分别过量 4% 和 20% 以补偿高温下挥发的损失。然后加入 0.36 mol (25 mL) 乙二醇, 在 130 °C 油浴搅拌直到形成凝胶。将凝胶在 350 °C 下焙烧 1 h, 在 650 °C 下在 Al_2O_3 片上焙烧 2 h, 碾磨后 900 °C 焙烧 6 h, 制备得到 $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, 记为 KLBT。

质子化层状钙钛矿氧化物 $\text{H}_{1.9}\text{K}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Ta}_2\text{O}_7$ 的制备: 取 0.8 g $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 加入到 200 mL 3 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中静置 72 h (每 24 h 更换一次新鲜盐酸溶液), 过滤、洗涤、干燥后得到 $\text{H}_{1.9}\text{K}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Ta}_2\text{O}_7$, 记 HKLBT。

负载型催化剂 0.5% (w) Pt/WO_3 的制备: 采用浸渍法, 取 1 g WO_3 放入 25 mL 烧杯中, 加入 3.3 mL 0.00385 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 水溶液, 超声 30 min 后 80 °C 水浴蒸干, 在坩埚中 550 °C 焙烧 0.5 h。

2.2 催化剂表征及光催化分解水活性测试

X 射线衍射(XRD)分析在日本理学 Rigaku X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA)上进行 X 射线粉末衍射表征。扫描电镜在荷兰场发射扫描电子显微镜(FESEM) FEI-SEM Sirion 200 上进行。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征在日本理学透射电镜 JEM-2100F 上进行。

光解水产氢性能测试在自制的真空上照式石英玻璃反应器(350 mL)中进行。反应前将光催化剂样品及 50 mL 溶液加入到反应器中, 然后将反应器抽成真空。反应中利用磁力搅拌使得光催化剂更好的分散, 并用冷却水维持反应体系处于室温(20–25 °C)。光源采用北京畅拓科技有限公司 250 W 高压汞灯, 生成的气体由气相色谱(GC)定量检出(华爱色谱 9160, 热导检测器(TCD)检测, 5A 分子筛填充柱, 氩气为载气)。

产氢半反应: 将 0.1 g 产氢催化剂加入 50 mL 50 mmol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaI 或 FeCl_2 溶液中, 利用磁力搅拌器保持催化剂良好的分散性。在 250 W 高压汞灯照射下反应的氢气由 GC 定量检测。

产氧半反应: 将 0.1 g WO_3 加入 50 mL 50 mmol $\cdot \text{L}^{-1}$ NaIO_3 或 FeCl_3 溶液中, 在 250 W 高压汞灯照射下反应的氧气由 GC 定量检测。

同时产氢产氧完全分解水 Z 型反应: 将 0.1 g

HKLBT (产氢催化剂) 和 0.1 g Pt/WO_3 (产氧光催化剂) 加入到 50 mL $FeCl_3$ 或 $NaIO_3$ 溶液中, 利用磁力搅拌器保持催化剂良好的分散性. 使用 250 W 高压汞灯作为光源, 反应的氢气和氧气由 GC 定量检测.

3 结果与讨论

3.1 层状材料 HKLBT 的 XRD 及 TEM 表征

图 1 为酸化前后的 KLBT 的 XRD 图. 酸化后, 材料由单斜相变为四方相, 这是因为酸化过程中铋层的剥离, 材料由双层变为单层造成相结构的变化,¹² 然而酸化后 HKLBT 垂直于 z 轴的 (00 l) 面衍射峰增强, 说明酸化后材料很可能形成垂直于 z 轴的层状结构. HKLBT 的 SEM (图 2a) 图显示材料为片状, 说明材料在 xy 面上具有择优取向. 沿 [001] (z 轴) 方面观察 (图 2b) 可以看到 (110) 面明显的晶格条纹, 说明材料具有较好的结晶度, 同时选取电子衍射显

图 1 酸化前(a)后(b)KLBT 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of KLBT before (a) and after (b) acid treatment

(a) KLBT ($K_{0.5}La_{0.5}Bi_2Ta_2O_9$), (b) HKLBT ($H_{1.9}K_{0.3}La_{0.5}Bi_{0.1}Ta_2O_7$); XRD: X-ray diffraction

示材料为四方晶相, 与 XRD 结果一致. 沿 [010] (y 轴) 方向 (图 2c) 可以看到明显的层状结构, 其层间距约为 0.960 nm, 与 XRD 的结果 (0.979 nm) 近似. 直观证实了 HKLBT 具有垂直于 z 轴的层状结构.

3.2 HKLBT、 WO_3 在半反应的产氢或产氧活性

图 3A 为 HKLBT 在 $FeCl_3$ 和 NaI 溶液中的产氢活性, 8 h 的平均产氢活性分别为 306 和 235 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 在 $FeCl_3$ 溶液中的产氢活性高于 NaI 溶液. Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 I^-/IO_3^- 的标准电极电势 (pH=7) 分别为 -0.77 和 -0.67 V (vs NHE(标准氢电极)), 二者近似, 因此活性的差异应主要来自于 Fe^{2+} 或 I^- 能否有效接触活性位被空穴氧化从而抑制电子和空穴的复合. 由于 HKLBT 活性位主要在层间,¹³ 阳离子可以通过离子交换进入层间, 而阴离子不能, 因此 I^- 很难起到传递空穴的作用. HKLBT 在 NaI 溶液中的活性接近在纯水中的活性, 另外在 NaI 溶液中产氢过程有氧气产生, 都说明 I^- 并没有被空穴氧化. 产氧方面, Pt/WO_3 在 $FeCl_3$ 和 $NaIO_3$ 溶液中都具有较高的活性, 其中在 $FeCl_3$ 溶液中的产氧活性高于在 $NaIO_3$ 溶液中的产氧活性. 同样很可能是因为 Fe^{3+} 较 IO_3^- 更易被 WO_3 吸附使得光生电子更容易被消耗从而具有更高的产氧活性 (图 3B).

3.3 HKLBT+ Pt/WO_3 在不同载流子传递介质中的光催化活性

图 4 为 HKLBT 和 Pt/WO_3 以 Fe^{2+}/Fe^{3+} 为载流子传递介质的产氢、产氧活性, 反应前加入 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $FeCl_3$ 提供 Fe 源. 可以看到反应之初主要为产氧反应, 产氢很少, 此时 Pt/WO_3 和 HKLBT 导带的光生电子主要用来将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 而被消耗. 随着反应的进行 (第二阶段), 氢气量增加, 氧气的量迅速减

图 2 层状材料 HKLBT 的 SEM (a) 和 HRTEM (b, c) 图

Fig.2 SEM (a) and HRTEM (b, c) images of layered HKLBT materials

inset: (b) SAED figure from [001] projection, (c) SAED figure from [010] projection; SEM: scanning electron microscopy, HRTEM: high resolution transmission electron microscopy, SAED: selected area electron diffraction

少,以至于氧气的量低于计量比,很可能是因为 Fe^{3+} 从HKLBT表面迁移到 Pt/WO_3 表面, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 达到平衡需要一个过程.在这个阶段可以看到反应溶液由黄色向蓝色再到蓝绿色的转变,说明 Fe^{3+} 逐渐还原

为 Fe^{2+} .到第三阶段,产氢、产氧量都有所提高,分别为47和23 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,氢氧体积比为2:1.此时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 达到平衡.HKLBT导带产生的电子还原水生成氢气(式(1)),同时价带的空穴将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} (式(3)), Pt/WO_3 导带的电子将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (式(2)),同时价带的空穴氧化水生成氧气(式(4)).反应过程中氢氧以计量比的形式产生,使得反应溶液的pH保持中性或偏弱酸性,避免Fe的氢氧化物从溶液析出,保证了反应的持续进行.另外Z型体系中的产氢活性低于HKLBT在纯水中的活性.¹²这一方面是因为Z型体系存在两种催化剂,产氢或产氧的催化剂的理论效率仅为单体系的50%,另一方面Z型反应也会发生逆反应如式(5)和(6),HKLBT导带(CB)的电子会参与还原 Fe^{3+} 的反应,而 Pt/WO_3 价带(VB)的空穴氧化 Fe^{2+} .¹⁴

以 I^-/IO_3^- 作为载流子传递介质的产氢、产氧活性如图5所示,初始介质为5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaIO_3 .与 FeCl_3 相似,反应初期主要进行产氧反应产氢很少,随着反应的进行,产氢量增加,产氧量降低.Abe等¹¹认为在 I^-/IO_3^- 体系中 IO_3^- 被产氧催化剂的电子还原为 I^- (式(7)),然后 I^- 与产氢催化剂的光生空穴反应生成/

图3 HKLBT (A)和 Pt/WO_3 (B)在载流子传递介质中的产氢、产氧活性

Fig.3 Hydrogen or oxygen evolution on HKLBT (A) and Pt/WO_3 (B) with carrier mediator

reaction conditions: 0.1 g catalyst; 50 mL 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_2 or NaI solution; Hg lamp ($\lambda > 200$ nm)

图4 以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 作为载流子传递介质时Z型体系下HKLBT+ Pt/WO_3 完全分解水产氢、产氧性能

Fig.4 Hydrogen or oxygen evolution of overall water splitting on HKLBT+ Pt/WO_3 under Z scheme system with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ carrier mediator

reaction conditions: 0.1 g HKLBT; 0.1 g Pt/WO_3 ; 250 W Hg lamp, $\lambda > 200$ nm; 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 solution

图5 以 I^-/IO_3^- 作为载流子传递介质时Z型体系下HKLBT+ Pt/WO_3 完全分解水产氢、产氧性能

Fig.5 Hydrogen or oxygen evolution of overall water splitting on HKLBT+ Pt/WO_3 under Z scheme system with I^-/IO_3^- carrier mediator

reaction conditions: 0.1 g HKLBT; 0.1 g WO_3 ; 250 W Hg lamp, $\lambda > 200$ nm; 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaIO_3 solution

IO_3^- (式(8)), 同时产氢催化剂的光生电子和产氧催化剂的光生空穴分别还原氢离子和氧化水生成氢气和氧气(式(9), 式(10)). 然而本研究中, 不仅产氢量很低而且氧气的产生明显偏少, 产氢、产氧量分别为 10.1 和 $2.2 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 说明 IO_3^- 和 I^- 之间的转变是不通畅的. 由HKLBT在 NaI 溶液中的半反应可知, I^- 不能进入层间从而被HKLBT的价带空穴氧化为 IO_3^- , 即式(10)反应不能有效的进行. 另外在反应中发现了 I_2 的生成. Maeda等¹⁴报道在Z型反应中 I^- 有可能被空穴氧化为 I_3^- (式(11)), 而 I_3^- 会分解为 I^- 和 I_2 (式(12)). 由于在HKLBT的半反应并没有发现 I_2 , 因此氧化 I^- 生成 I_3^- 的空穴应来自于 Pt/WO_3 , 此逆反应消耗了用于产氧的空穴也会造成活性的降低.

3.4 HKLBT+Pt/WO₃在不同FeCl₃浓度下的光催化活性

在Z型体系中载流子传递介质消耗电子和空穴的速度会对活性造成重要影响, 因此载流子传递介质的浓度很可能影响产氢、产氧活性. 图6为 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 作为Fe源的产氢、产氧活性图, 可以看出与低浓度($4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)相比, 产氢、产氧量接近计量比的时间更长, 也就是说 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 达到平衡的时间更长, 反应10 h后产氢、产氧活性分别为 66.8

图6 Z型体系下HKLBT+Pt/WO₃完全分解水产氢、产氧性能

Fig.6 Hydrogen or oxygen evolution of overall water splitting on HKLBT+Pt/WO₃ under Z scheme system
reaction conditions: 0.1 g HKLBT; 0.1 g Pt/WO₃; 250 W Hg lamp, $\lambda > 200 \text{ nm}$; $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 solution

图7 Z型体系下HKLBT+Pt/WO₃完全分解水产氢、产氧性能

Fig.7 Hydrogen or oxygen evolution of overall water splitting on HKLBT+Pt/WO₃ under Z scheme system

reaction conditions: 0.1 g HKLBT; 0.1 g Pt/WO₃; 250 W Hg lamp, $\lambda > 200 \text{ nm}$; $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 solution

和 $31.8 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 氢氧体积比为2.1:1. 其活性为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 作为初始载流子的1.4倍, 说明充足的载流子传递介质有利于整个反应活性的提高. 但当初始载流子传递介质浓度达到 $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 需要24 h氢氧体积比才接近2:1. 而且虽然反应初期产氢活性较高($112 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$), 而当氢氧接近计量比时产氢、产氧活性下降为 69.0 和 $32.0 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 载流子达到平衡时活性并未比 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有明显提高(图7). 这说明传递介质达到动态平衡后其反应活性依赖于产氢催化剂和产氧催化剂还原氧化传递介质的能力和速度, 而且氧化还原的速度是由反应慢的催化材料控制, 因为一旦产氢或产氧催化剂活性高于对方, 生成传递空穴的低价介质离子或传递电子的高价介质离子的浓度过高, 都会导致强逆反应, 从而降低这种离子的浓度最后达到平衡, 同时可以推断活性越高, 其载流子传递介质的最佳浓度越高. 当材料一定时, 理论上载流子传递介质的浓度只要能满足平衡时空穴和电子的氧化还原速度即可, 高浓度并不能明显提高体系的光催化活性.

4 结论

利用质子化层状钙钛矿氧化物HKLBT作为产氢催化剂, Pt/WO_3 作为产氧催化材料进行Z型体系下完全分解水反应. 结果表明以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为载流子传递介质时可以实现水的完全分解(H_2/O_2 体积比为2:1). 以 I^-/IO_3^- 作为载流子传递介质时由于 I^- 难以进入HKLBT的层间被空穴氧化造成载流子传递困难, 不能构成Z型反应体系. 受光催化材料氧化还原

载流子传递介质的速度的限制, 过高的载流子传递介质并不能提高光催化活性. 以 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 作为初始载流子传递介质时, 产氢、产氧活性为 66.8 和 $31.8 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 氢氧体积比为 2.1:1.

References

- (1) Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503. doi: 10.1021/cr1001645
- (2) Chen, W.; Wang, H.; Yang, Y.; Shangguan, W. F.; Mao, L. Q. *Chem. Res.* **2014**, *25* (2), 20. [陈 威, 王 慧, 杨 俞, 上官文峰, 毛立群. 化学研究, **2014**, *25* (2), 20.]
- (3) Wu, Y. Q.; Li, Y. X.; Jin, Z. L.; Lü, G. X.; Li, S. B. *J. Mol. Catal.* **2010**, *24* (2), 171. [吴玉琪, 李越湘, 靳治良, 吕功煊, 李树本. 分子催化, **2010**, *24* (2), 171.]
- (4) Shangguan, W. F. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, *17* (5), 619. [上官文峰. 无机化学学报, **2001**, *17* (5), 619.]
- (5) Higashi, M.; Abe, R.; Takata, T.; Domen, K. *Chem. Mater.* **2009**, *2*, 1543.
- (6) Kudo, A. *MRS Bull.* **2011**, *36*, 32. doi: 10.1557/mrs.2010.3
- (7) Sasaki, Y.; Kato, H.; Kudo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5441. doi: 10.1021/ja400238r
- (8) Shimizu, K.; Tsuchi, Y.; Hatamachi, T.; Toda, K.; Kodama, T.; Kitayama, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1064. doi: 10.1039/b312620j
- (9) Yuan, Y.; Zhao, Z.; Zheng, J.; Yang, M.; Qiu, L.; Li, Z.; Zou, Z. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6772.
- (10) Valdés, Á.; Brillet, J.; Grätzel, M.; Gudmundsdóttir, H.; Hansen, H.; Jónsson, H.; Klüpfel, P.; Kroes, G.; Formal, F.; Man, I.; Martins, R.; Nørskov, J.; Rossmeisl, J.; Sivula, K.; Vojvodic, A.; Zäch, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 49. doi: 10.1039/c1cp23212f
- (11) Abe, R.; Sayama, K.; Domen, K.; Arakawa, H. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 339. doi: 10.1016/S0009-2614(01)00790-4
- (12) Chen, W.; Gao, H. Y.; Yang, Y.; Lin, P. B.; Yuan, J.; Shangguan, W. F.; Su, J. C.; Sun, Y. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (12), 2911. [陈 威, 高寒阳, 杨 俞, 林培宾, 袁 坚, 上官文峰, 苏佳纯, 孙洋洲. 物理化学学报, **2012**, *28* (12), 2911.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201208011
- (13) Chen, W.; Li, C.; Gao, H.; Yuan, J.; Shangguan, W.; Su, J.; Sun, Y. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 12846.
- (14) Maeda, K.; Higashi, M.; Lu, D.; Abe, R.; Domen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5858. doi: 10.1021/ja1009025