[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201509064

www.whxb.pku.edu.cn

GO/Ag₃PO₄复合光催化剂的制备、表征及光催化性能

余长林^{1,*} 魏龙福^{1,2} 李家德¹ 何洪波¹ 方 稳¹ 周晚琴¹(¹江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000; ²福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 以石墨粉为原料, 采用Hummers氧化法合成氧化石墨烯(GO). 然后在超声作用下, 将不同含量的Ag₃PO₄沉积在GO上, 制备了一系列4% (w, 质量分数) GO/Ag₃PO₄、8% GO/Ag₃PO₄、16% GO/Ag₃PO₄和32% GO/Ag₃PO₄复合光催化剂. 对所制备的光催化剂运用N₂物理吸附、X射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、拉曼光谱、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)等手段进行了表征, 并在可见光下考察了GO含量对Ag₃PO₄光催化降解甲基橙(MO)的性能. 结果表明, GO能够和Ag₃PO₄实现均匀复合. 复合GO提高了催化剂的比表面积, 改善了催化剂的吸附性能. 复合16% GO使Ag₃PO₄光催化活性提高最显著, 120 min内对MO的降解率达到83%, 是纯Ag₃PO₄光催化活性的7.5倍. GO能提高催化剂的比表面积, 促进光生电子-空穴(e⁻/h⁺)的分离, 产生更多活性自由基, 从而提高Ag₃PO₄光催化的活性和稳定性.

关键词: 氧化石墨烯; Ag₃PO₄; 复合; 光催化活性; 甲基橙; 活性自由基

中图分类号: O643; TB321

Preparation and Characterization of GO/Ag₃PO₄ Composite Photocatalyst and Its Visible Light Photocatalytic Performance

YU Chang-Lin^{1,*} WEI Long-Fu^{1,2} LI Jia-De¹ HE Hong-Bo¹
FANG Wen¹ ZHOU Wan-Qin¹(¹School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi Province, P. R. China; ²State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was fabricated from graphite powder by Hummers oxidation method and then, under ultrasonic irradiation, a series of GO/Ag₃PO₄ composite photocatalysts (4% (w, mass fraction) GO/Ag₃PO₄, 8% GO/Ag₃PO₄, 16% GO/Ag₃PO₄, 32% GO/Ag₃PO₄) were synthesized by a facile liquid deposition process. The products were characterized by N₂-physical adsorption, powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectra, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The effect of GO content on the photocatalytic activity of Ag₃PO₄ was evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange (MO) under visible light irradiation. The results show that GO can be easily dispersed into Ag₃PO₄, producing a well-connected GO/Ag₃PO₄ composite. Coupling of GO largely enhanced the surface area of the catalyst and

Received: June 25, 2015; Revised: September 4, 2015; Published on Web: September 6, 2015.

*Corresponding author. Email: yuchanglinjx@163.com; Tel: +86-797-8312334.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21067004, 21263005, 21567008), Young Science and Technology Project of Jiangxi Provincial Natural Science Foundation, China (20133BAB21003), Landing Project of Science and Technology of Colleges and Universities in Jiangxi Province, China (KJLD14046), Young Scientist Training Project of Jiangxi Province, China (20122BCB23015), and Yuan Hang Gong Cheng Project of Jiangxi Province, China.

国家自然科学基金资助项目(21067004, 21263005, 21567008), 江西省自然科学基金青年科学基金项目(20133BAB21003), 江西省教育厅高等学校科技落地计划项目(KJLD14046), 江西省青年科学家培养项目(20122BCB23015)及江西省远航工程项目资助

©Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

the adsorption of MO. At the optimal GO content (16%), the degradation rate of MO over GO/Ag₃PO₄ was 83% after 120 min of light irradiation, exhibiting 7.5 times higher activity than that of pure Ag₃PO₄. The increase in photocatalytic activity and stability can be mainly attributed to the coupling of GO, which increased the surface area and suppressed the recombination rate of electron-hole (e^-/h^+) pairs and generated greater numbers of active free radicals.

Key Words: Graphene oxide; Ag₃PO₄; Coupling; Photocatalytic activity; Methyl orange; Active free radical

1 引言

银基半导体禁带宽度窄, 具有较好的可见光吸收能力, 近期作为可见光催化剂, 引起了广大研究者的注意.¹⁻⁴ 银基半导体光催化剂主要有简单银化合物、银基固溶体以及银基复合半导体等. 简单银化合物主要有卤化银(Ag(Cl, Br, I))、⁵ Ag₃PO₄、^{6,7} Ag₂O、⁸ Ag₂CO₃⁹等; 银基固溶体光催化剂目前报道的有 β -AgAl_{1-x}Ga_xO₂、¹⁰ (AgIn)_xZn_{2(1-x)}}S₂、¹¹ (AgNbO₃)_{1-x}(SrTiO₃)_x¹²等. 简单银基半导体光催化剂虽然具有较好的可见光吸收能力, 但是容易发生光化学腐蚀, 导致光催化稳定性下降. 因此通常将银基半导体光催化剂设计成复合光催化剂. 例如, 在主体银基半导体中形成异质相结可以大幅度提高其稳定性. Bi等¹³在新制备的Ag₃PO₄十二面体沉积AgX (X = Cl, Br, I), 生成了具有核-壳异质结构的AgX (X = Cl, Br, I)/Ag₃PO₄, 这种结构可以在减小催化剂的带隙能的同时提高光催化性能. 我们课题组通过相转变制备的核-壳结构Ag₂O/Ag₂CO₃光催化降解甲基橙(MO)的活性分别是Ag₂CO₃和Ag₂O的67和31倍.^{14,15} 稳定性测试表明, 在第二次循环反应中, Ag₂CO₃和Ag₂O由于光化学腐蚀导致银的生成几乎失去了活性. 但是Ag₂O/Ag₂CO₃即使经过6次循环反应之后, 在光照40 min内降解MO的降解率仍达到94%.

另据文献¹⁶⁻²⁵报道, 将半导体催化剂与碳材料如碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯(GO)等复合能有效提高它们的光催化活性. Liu等²⁶报道GO与Ag₃PO₄复合具有很好的可见光下降解偶氮染料(AO7)和苯酚的能力, 同时该复合催化剂具有杀菌能力. 而Chen等²⁷也有类似的报道. 复合碳材料使光催化活性提高原因之一是碳纳米材料通常具有大比表面积、良好的导热性能及优异的电子传导性等优点. 另外, 碳材料优异的电子传导性能够加速光生电子(e^-)与空穴(h^+)的分离, 产生更多的活性自由基, 这对于提高光催化性能非常有效. 氧化石墨烯是石墨烯的一种衍生物, 它是由氧化石墨发生剥离

而形成的石墨烯单片,²⁸ 同时在每一层的石墨烯单片上引入了许多氧基功能团. 经过氧化处理后, 氧化石墨仍保持石墨的层状结构, 具有一定的亲水性, 在水中具有优越的分散性.

本文首先合成GO, 然后采用液相沉积法合成了一系列GO/Ag₃PO₄复合光催化剂, 考察了GO含量对Ag₃PO₄光催化降解甲基橙的性能影响, 同时利用自由基捕获实验探讨了复合GO对Ag₃PO₄光催化过程中产生自由基的影响.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

2.1.1 GO的合成

以石墨粉为原料, 采用Hummers氧化法合成GO.²⁹ 具体过程为, 在冰水浴的条件下, 分别将1 g石墨粉(上海华谊集团华原化工有限公司胶体化工厂)与0.5 g NaNO₃(分析纯, 西陇化工股份有限公司)加入到24 mL质量分数(w)为98%的冰硫酸(优级纯, 西陇化工股份有限公司)(先把浓硫酸置于冰块中冷却)中, 在磁力搅拌30 min之后, 再缓慢加入3 g KMnO₄(分析纯, 西陇化工股份有限公司), 待反应60 min之后, 移入到40 °C温水浴中继续反应30 min, 然后缓慢加入30 mL去离子水, 保持反应温度为98 °C, 搅拌5 min后加入6 mL 30% H₂O₂(分析纯, 西陇化工股份有限公司)溶液至不产生气泡. 趁热抽滤, 并用适量5%(w)的HCl溶液(优级纯, 西陇化工股份有限公司)和去离子水进行多次洗涤至中性, 置于DGG-9053A电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司)中60 °C干燥4 h, 即得到氧化石墨烯, 记为GO.

2.1.2 GO/Ag₃PO₄的合成过程

在KQ-400KD超声波清洗器设备(北京协力共创科技发展有限公司)中将0.04 g GO分散在40 mL AgNO₃水溶液中(含1.169 g AgNO₃, 分析纯, 上海申博化工有限公司), 超声分散30 min后, 缓慢滴加20

mL Na_3PO_4 水溶液(含0.872 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂), 滴加完后, 超声继续处理2 h, 静置0.5 h之后过滤, 利用去离子水洗涤多次, 置于DGG-9053A电热恒温鼓风干燥箱中, 60°C 下干燥4 h, 即得4%(w) $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂. 采用同样方法合成了 Ag_3PO_4 、8% $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、16% $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、32% $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂.

2.2 催化剂的表征

样品的比表面积由美国麦克仪器公司生产的ASAP2020物理吸附仪测定, 通过 N_2 吸附结合多分子层吸附理论(BET)方程获得. 样品的结晶性能通过Bruker D8-Advance X射线衍射仪(德国布鲁克公司)($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)进行分析, 测试电压和电流分别为40 kV和40 mA. XL 30型扫描电子显微镜(荷兰飞利浦)和Tecnai 20 FEG透射电子显微镜(荷兰飞利浦公司)分析了典型样品的形貌. 拉曼光谱在Renishaw RM1000 (英国雷尼绍)测试仪器获得. 样品的傅里叶变换红外光谱在Nicolet-470型红外光谱仪(美国热电公司)上进行, 分辨率为 4 cm^{-1} , 测试以KBr为底物. 在UV-2550型(日本岛津)紫外-可见分光光度计上获得样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS), 测试是以 BaSO_4 作为参照.

2.3 催化剂的评价

以300 W碘钨灯(波长范围320–2500 nm)为可见光源进行光催化降解甲基橙的光催化性能测试. 光催化测试过程为, 将0.05 g催化剂加入到100 mL初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的MO溶液中, 黑暗下搅拌40 min达到物理吸附-脱附平衡. 打开光源, 进行光催化降解MO, 光照的同时对反应溶液进行磁力搅拌. 光照每隔30 min, 取出3 mL溶液进行高速离心, 利用日本岛津UV-2550型紫外-可见分光光度计在464 nm处测上层清液中MO的最大吸光度. 根据下式计算MO的降解 D , 即 $D = (A_0 - A)/A_0$, 其中 A_0 和 A 分别为染料初始和降解后的吸光度.

为了鉴别光催化反应中的自由基种类, 我们进行了利用香豆素捕获催化剂在光照下产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基生成高荧光性的7-羟基香豆素的实验, 以比较不同催化剂产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基的多少. 实验条件是在保持光催化反应中的催化剂浓度的水溶液中加入香豆素(分析纯, 上海国药集团), 使溶液中的香豆素浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 对产生的溶液光照一段时间后进行离心分离, 利用荧光光谱仪(Spex 500M, 美国)测试水溶液中产生的7-羟基香豆素的室温荧

光光谱, 激发谱的波长为332 nm.

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征结果

3.1.1 XRD和BET分析

图1为 Ag_3PO_4 和不同GO含量的 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 样品的XRD谱图. 对照PDF标准卡片(JCPDS No. 06-0505)可以看出, 所制备的 Ag_3PO_4 在 2θ 为 20.88° 、 29.69° 、 33.31° 、 36.51° 、 47.74° 、 52.68° 、 55.08° 、 57.35° 和 64.63° 处分别对应于体心立方结构(bcc)的(110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320)、(321)和(400)晶面的 Ag_3PO_4 的特征衍射峰. 这些特征衍射峰峰形尖锐, 说明 Ag_3PO_4 具有很好的结晶性能. 同时未发现其它物质的衍射峰, 表明 Ag_3PO_4 样品纯度较高. $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 样品中的XRD谱没有发生明显变化, 只是衍射峰的强度略有减弱, 也未发现GO的特征衍射峰, 这是由于GO的衍射峰非常弱的缘故.

利用 N_2 物理吸附/脱附测试各样品的比表面积, 测试结果见表1. 从表1可以看出, 所制备的GO具有比较大的比表面积, 为 $31.40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 而制备的 Ag_3PO_4 的比表面积非常小, 为 $0.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 制备的 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的比表面积发生了比较大的变化, 复合样品的比表面积明显大于纯 Ag_3PO_4 , 且随着GO含量的升高, $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的比表面积逐渐增大. 复合GO增大了 Ag_3PO_4 的比表面积, 这有利于提高催化剂对降解底物MO的吸附能力和对光的吸收.

3.1.2 SEM和TEM结果

对所得样品的整体形貌首先进行SEM分析. 图2为典型样品的SEM图像. 从图2(a)可以看出, 所制

图1 制备的样品的X射线衍射(XRD)谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of the as-prepared samples

表1 样品的比表面积
Table 1 Specific surface areas of the samples

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
GO	31.40
Ag ₃ PO ₄	0.20
4% GO/Ag ₃ PO ₄	2.74
8% GO/Ag ₃ PO ₄	5.24
16% GO/Ag ₃ PO ₄	14.58
32% GO/Ag ₃ PO ₄	20.84

备的GO为薄膜的片状结构;而制备的Ag₃PO₄为分散性较好的颗粒,没有特殊形貌(图2(b)).对典型16% GO/Ag₃PO₄复合样品进行分析,照片如图2(c)所示,相比较于Ag₃PO₄,复合样品没有发生明显变化.通过TEM对样品的一次粒子形貌和尺寸进一步分析.图3(a)表明,所制备的GO为非常薄的蝉羽状薄膜.而制备的Ag₃PO₄的粒径不太均匀,大部分粒径在100 nm左右,同时还观测到一些粒径更小的颗粒.由图3(c)可以明显看到Ag₃PO₄的边缘有氧化石墨烯薄膜的轮廓.在样品制备过程中进行超声,未把

Ag₃PO₄颗粒从GO脱落下来,表明Ag₃PO₄颗粒不是简单地附在GO的表面,可能是由于Ag₃PO₄表面上的羟基与GO上的含氧官能团结合在一起.GO具有良好的电子传导性,能使Ag₃PO₄上价带的激发电子转移至GO的表面,提高了光生电子与空穴对的分离效率,从而有利于光催化活性的提高.

3.1.3 拉曼光谱结果

图4为各样品的拉曼光谱图.由图4可得,纯GO样品在1350 cm⁻¹ (D峰)和1580 cm⁻¹ (G峰)处出现GO的两个特征拉曼吸收峰,³⁰这就证实了合成的样品为纯的GO.对于GO/Ag₃PO₄样品,可以观察到GO的两个特征峰,说明GO成功的复合到Ag₃PO₄中.同时在GO/Ag₃PO₄样品发现了547、716、909和1001 cm⁻¹处的Ag₃PO₄特征谱峰.这些特征谱峰随GO含量的增加而逐渐变弱,这是由于GO与Ag₃PO₄产生强相互作用的缘故.

3.1.4 UV-Vis DRS结果

采用UV-Vis DRS对制备的样品进行不同波长的光吸收性能分析.图5为不同样品的UV-Vis DRS

图2 样品的扫描电镜(SEM)照片

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) images of the samples

(a) GO, (b) Ag₃PO₄, (c) 16% GO/Ag₃PO₄

图3 样品的透射电子显微镜(TEM)照片

Fig.3 Transmission electron microscopy (TEM) images of the samples

(a) GO, (b) Ag₃PO₄, (c) 16% GO/Ag₃PO₄

图4 样品的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of the samples

图5 样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)图

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectroscopies (UV-Vis DRS) of the samples

谱图. 从图5可以看出, Ag_3PO_4 的吸收集中在紫外区, 但是在可见光区也有一定程度的吸收. 加入GO之后, 形成的GO/ Ag_3PO_4 在可见光区对光的吸收没有明显变化, 但是在近紫外区的吸收有一定程度的减弱.

3.2 光催化性能测试

以碘钨灯为可见光光源, 进行光催化降解甲基橙实验. 图6为复合不同含量的GO对 Ag_3PO_4 光催化活性的影响. 该图表明, 不加催化剂和添加GO, 即使在光照下, MO分子也不能降解, 说明MO是一个稳定的分子, 直接光解是可以忽略的. 同时GO也没有光催化活性. 由图6可知, Ag_3PO_4 样品即使在光照2.5 h后, MO的降解率只达到15%左右, 说明 Ag_3PO_4 在可见光下的光催化活性并不高. 但是复合少量的GO后, 形成的GO/ Ag_3PO_4 对MO的降解活性有了明显提高. 当复合GO的质量分数达到16%–32%时, 光照2.5 h, MO的降解率达到最大值85%. 说明继续增加GO的含量没有必要.

图6 Ag_3PO_4 和GO/ Ag_3PO_4 对甲基橙的可见光催化降解活性比较Fig.6 Photocatalytic activity comparison of the Ag_3PO_4 and GO/ Ag_3PO_4 under visible light irradiation

Ag_3PO_4 光催化剂的主要缺点是稳定性较差, 容易发生光化学腐蚀, 此外Ag属于贵金属, 价格较高, 若催化剂无法回收利用, 势必增加使用成本.³¹ 为了研究复合GO对 Ag_3PO_4 光催化稳定性的影响, 我们对反应后的 Ag_3PO_4 和16% GO/ Ag_3PO_4 进行高速离心后进行循环光催化性能测试, 测试结果见表2. 由表2可见 Ag_3PO_4 在第2次反应基本失去了活性; 16% GO/ Ag_3PO_4 虽然每次反应后活性均有较大程度的下降, 但是在第5次反应时仍然维持了对MO的37%降解率. 说明复合GO能较大程度提高 Ag_3PO_4 光催化稳定性.

3.3 光催化性能提高原因

对于复合GO提高 Ag_3PO_4 的光催化活性和稳定性的原因分析如下. 首先, GO具有比较大的比表面积, 当GO与 Ag_3PO_4 复合后, 形成的GO/ Ag_3PO_4 复合催化剂具有较大的比表面积, 这样有利于增加对降解底物MO分子的吸附能力. 吸附测试结果表明, 在黑暗处, 搅拌40 min, Ag_3PO_4 、4% GO/ Ag_3PO_4 、8% GO/ Ag_3PO_4 、16% GO/ Ag_3PO_4 、32% GO/ Ag_3PO_4 对MO的吸附率分别为2%、3%、4%、6%和7%. 只有被吸附的MO分子才能和产生的光生自由基发生反应, 引起染料的降解. 但是GO复合含量过高将阻碍 Ag_3PO_4 对光的吸收, 反而不利于光催化活性的提高. 其次, GO具有良好的电子传导性, 能使 Ag_3PO_4 导带上的激发电子转移至GO的表面, 提高光生电子与空穴的分离效率, 产生更多的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基. 为此, 我们进行利用香豆素捕获催化剂在光照下产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基生成高荧光性的7-羟基香豆素的实验,

表2 Ag₃PO₄和16% GO/Ag₃PO₄光催化稳定性比较
Table 2 Photocatalytic stability comparison of Ag₃PO₄ and 16% GO/Ag₃PO₄

Sample	Degradation rate/%				
	1st run	2nd run	3rd run	4th run	5th run
Ag ₃ PO ₄	15	5	—	—	—
16% GO/Ag ₃ PO ₄	85	76	63	51	37

以比较不同催化剂产生·OH自由基的多少, 结果见图7. 从图7中可以看出, 在GO/Ag₃PO₄催化反应体系产生的7-羟基香豆素的荧光强度更强, 这就证明有更多的7-羟基香豆素产生. 这个实验间接地证明了GO/Ag₃PO₄能比Ag₃PO₄产生更多的·OH自由基. 因此GO能提高光生电子与空穴的分离效率, 产生更多的O₂和·OH自由基. ·OH自由基是染料降解的主要活性基团. 根据前面实验和讨论结果, 我们提出GO促进Ag₃PO₄光催化反应机理, 如图8所示. 在光照下, Ag₃PO₄导带上的电子迅速转移至GO的表面, 抑制了e⁻与h⁺的分离, 产生更多的O₂和·OH自由基, 从

而促进了光催化反应进行, 使光催化活性大幅度提高了.

4 结 论

采用超声液相沉积法合成了一系列GO/Ag₃PO₄复合光催化剂, 研究了复合不同的GO对Ag₃PO₄光吸收和光催化活性的影响. 结果表明, GO的引入对Ag₃PO₄的可见光吸收没有明显影响, 但可以显著增加Ag₃PO₄的比表面积, 从而提升光催化剂对染料分子的吸附性能. 当复合GO的含量达到16%–32%时, 光催化活性达到最大值, 是纯Ag₃PO₄光催化活性的7.5倍. 自由基捕获实验表明, 复合GO能产生更多·OH自由基, 这是由于GO具有良好的电子传导性, 能使Ag₃PO₄导带上的激发电子转移至GO的表面, 提高了e⁻-h⁺的分离效率, 产生更多的h⁺与表面羟基结合产生·OH自由基.

图7 含不同催化剂的香豆素水溶液(0.001 mol·L⁻¹)光照2.5 h后的光致发光(PL)光谱

Fig.7 Photoluminescence (PL) spectra of the photocatalyst-coumarin (0.001 mol·L⁻¹) aqueous solution after visible light irradiation of 2.5 h

图8 拟建议的GO/Ag₃PO₄复合物光催化活性促进机理图

Fig.8 Proposed mechanism of the enhanced photocatalytic activity in the GO/Ag₃PO₄ composite

References

- (1) Zhou, W. Q.; Yu, C. L.; Fan, Q. Z.; Wei, L. F.; Chen, J. C.; Yu, J. C. *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 1250. [周晚琴, 余长林, 樊启哲, 魏龙福, 陈建钊, Yu, J. C. 催化学报, **2013**, *34*, 1250.] doi: 10.1016/S1872-2067(12)60578-6
- (2) Jin, R. R.; You, J. G.; Zhang, Q.; Liu, D.; Hu, S. Z.; Gui, J. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1706. [金瑞瑞, 游继光, 张倩, 刘丹, 胡绍争, 桂建舟. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1706.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201406272
- (3) Yu, C. L.; Cao, F. F.; Shu, Q.; Bao, Y. L.; Xie, Z. P.; Yu, J. C.; Yang, K. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 647. [余长林, 操芳芳, 舒庆, 包玉龙, 谢志鹏, Yu J. C., 杨凯. 物理化学学报, **2012**, *28*, 647.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201201051
- (4) Yu, C. L.; Yang, K.; Yu, J. C.; Peng, P.; Cao, F. F.; Li, X.; Zhou, X. C. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 505. [余长林, 杨凯, 余济美, 彭鹏, 操芳芳, 李鑫, 周晓春. 物理化学学报, **2011**, *27*, 505.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110230
- (5) Yu, G. H.; Xu, L. L.; Wang, P.; Wang, X. F.; Yu, J. G. *Appl. Catal. B* **2014**, *144*, 75. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.06.023
- (6) Yi, Z. G.; Ye, J. H.; Kikugawan, N.; Kako, T.; Ouyang, S. X.; Stuart-Williams, H.; Yang, H.; Cao, J. Y.; Luo, W. J.; Li, Z. S.; Withers, R. L. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 559. doi: 10.1038/nmat2780
- (7) Ge, M.; Tan, M. M.; Cui, G. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2014**, *30*,

2107. [葛明, 谭勉勉, 崔广华. 物理化学学报, **2014**, *30*, 2107.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201409041
- (8) Wang, X. F.; Li, S. F.; Yu, H. G.; Yu, J. G.; Liu, S. W. *Chem. -Eur. J.* **2011**, *17*, 7777. doi: 10.1002/chem.201101032
- (9) Dai, G. P.; Yu, J. G.; Liu, G. J. *Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15519. doi: 10.1021/jp305669f
- (10) Ouyang, S. X.; Ye, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7757. doi: 10.1021/ja110691t
- (11) Tsuji, I.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13406. doi: 10.1021/ja048296m
- (12) Wang, D.; Kako, T.; Ye, J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3785.
- (13) Bi, Y. P.; Ouyang, S. X.; Cao, J. Y.; Ye, J. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10071. doi: 10.1039/c1cp20488b
- (14) Yu, C. L.; Zhou, W. Q.; Yu, J. C.; Liu, H.; Wei, L. F. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 1609. [余长林, 周晚琴, 余济美, 刘 鸿, 魏龙福. 催化学报, **2014**, *35*, 1609.] doi: 10.1016/S1872-2067(14)60170-4
- (15) Yu, C. L.; Li, G.; Kumar, S.; Yang, K.; Jin, R. C. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 892. doi: 10.1002/adma.v26.6
- (16) Liu, S. Q.; Wang, S.; Dai, G. P.; Lu, J.; Liu, K. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 2121. [刘素芹, 王 松, 戴高鹏, 鲁俊, 刘 科. 物理化学学报, **2014**, *30*, 2121.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201409191
- (17) Liu, J. B.; Yi, Y.; Shi, P. H.; Wang, Q.; Li, D. X.; Hussain, A.; Yang, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1720. [李洁冰, 伊玉, 时鹏辉, 王 倩, 李登新, Hussain A. 杨 明. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1720.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201407021
- (18) Zhang, Q. Q.; Li, R.; Zhang, M. M.; Gou, X. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 476. [张晴晴, 李 容, 张萌萌, 苟兴龙. 物理化学学报, **2014**, *30*, 476.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201401071
- (19) Liu, J. X.; Wang, Y. F.; Wang, Y. W.; Fan, C. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 729. [刘建新, 王韵芳, 王雅文, 樊彩梅. 物理化学学报, **2014**, *30*, 729.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201402243
- (20) Geng, J. Y.; Zhu, X. S.; Du, Y. K. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, *28*, 357. [耿静漪, 朱新生, 杜玉扣. 无机化学学报, **2012**, *28*, 357.]
- (21) Wang, C.; Cao, M. H.; Wang, P. F.; Ao, Y. H.; Hou, J.; Qian, J. *Appl. Catal. A* **2014**, *473*, 83. doi: 10.1016/j.apcata.2013.12.028
- (22) Hu, J.; Li, H. S.; Wu, Q.; Zhao, Y.; Jiao, Q. Z. *Chem. Eng. J.* **2015**, *263*, 144. doi: 10.1016/j.cej.2014.11.007
- (23) Gao, Y.; Hu, M.; Mi, B. X. *J. Membr. Sci.* **2014**, *455*, 349. doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.011
- (24) He, G. L.; Chen, M. J.; Liu, Y. Q.; Li, X.; Liu, Y. J.; Xu, Y. H. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 474. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.159
- (25) Chen, Y. L.; Zhang, C. E.; Deng, C.; Fei, P.; Zhong, M.; Su, B. T. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 518. doi: 10.1016/j.ccllet.2013.03.034
- (26) Liu, L.; Liu, J. C.; Sun, D. D. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2525. doi: 10.1039/c2cy20483e
- (27) Chen, G. D.; Sun, M.; Wei, Q.; Zhang, Y. F.; Zhu, B. C.; Du, B. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244/245*, 86.
- (28) Long, M.; Cong, Y.; Li, X. K.; Cui, Z. W.; Dong, Z. J.; Yuan, G. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 1344. [龙 梅, 丛 野, 李轩科, 崔正威, 董志军, 袁观明. 物理化学学报, **2013**, *29*, 1344.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201303263
- (29) Zhao, H. M.; Su, F.; Fan, X. F.; Yu, H. T.; Wu, D.; Quan, X. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 777. [赵慧敏, 苏 芳, 范新飞, 于洪涛, 吴 丹, 全 变. 催化学报, **2012**, *33*, 777.] doi: 10.1016/S1872-2067(11)60374-4
- (30) Kudin, K. N.; Ozbaz, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. *Nano. Lett.* **2008**, *8*, 36. doi: 10.1021/nl071822y
- (31) Yu, C. L.; Wei, L. F.; Zhou, W. Q.; Chen, J. C.; Fan, Q. Z.; Liu, H. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 312. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.158