

以乙二醇为电子给体在 CuO/TiO_2 上光催化分解水制氢

杨 旭¹ 李小龙¹ 胡彩花² 沙作良¹ 杨立斌^{*,1}

(¹ 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457)

(² 国家纳米技术与工程研究院, 天津 300457)

摘要: 采用浸渍、热分解的方法在 TiO_2 纳米颗粒上负载 CuO 制备得到光催化剂 CuO/TiO_2 。研究了以乙二醇为电子给体, 在 CuO/TiO_2 上光催化分解水制氢的反应过程。重点分析考察了影响光催化产氢速率的因素如 CuO 的负载量、反应时间、光催化剂用量、乙二醇初始浓度等, 同时对光催化制氢的反应机理进行了初步探讨。结果表明, 氙灯光源模拟太阳光下最佳产氢速率达到 $604.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; CuO/TiO_2 催化剂改善了光吸收性能、减少了光生载流子的复合速率, CuO 可以起到传输电子的作用; 乙二醇为电子给体很可能经过羟基乙醛进一步被氧化。

关键词: 光催化; 分解水; 制氢; 乙二醇; CuO/TiO_2

中图分类号: O643.3; O643.36; TQ032

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)11-2167-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.234

Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Evolution over CuO/TiO_2 with Ethylene Glycol as Electron Donor

YANG Xu¹ LI Xiao-Long¹ HU Cai-Hua² SHA Zuo-Liang¹ YANG Li-Bin^{*,1}

(¹ College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin 300457, China)

(² China National Academy of Nanotechnology & Engineering, Tianjin 300457, China)

Abstract: Nanosized TiO_2 with deposited CuO (CuO/TiO_2) photocatalysts were synthesized by impregnation and thermal decomposition method. The photocatalytic water splitting for hydrogen evolution was investigated over CuO/TiO_2 with ethylene glycol as an electron donor. The effect of CuO loading, irradiation time, photocatalyst amount, initial concentration of the ethylene glycol solution on the reaction rate of photocatalytic hydrogen evolution was studied. The possible reaction mechanism was also discussed. The results show that the optimal hydrogen evolution rate reaches $604.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ under irradiation of 300 W Xe lamp. The CuO/TiO_2 photocatalyst possesses enhanced optical absorption property, which can help to reduce the electron-hole recombination because the photo-generated electrons in TiO_2 can be readily transferred to CuO . We suggest that ethylene glycol as electron donor may be further oxidized via glycolic acid.

Key words: photocatalysis; water splitting; hydrogen evolution; ethylene glycol; CuO/TiO_2

目前, 化石燃料是人类应用能源的主要来源, 它作为一种非可再生能源, 随着消耗与日俱增以及燃烧产物二氧化碳的排放, 造成了能源短缺和给人

类环境的严重污染, 因此开发新的可再生能源是未来发展的必然趋势^[1]。氢能是一种可再生的绿色新能源, 利用太阳能光催化分解水制氢是未来解决能

收稿日期: 2015-05-12。收修改稿日期: 2015-07-09。

国家国际科技合作专项项目(No.2013DFG52490), 天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(No.14JCZDJC40900)资助。

*通讯联系人。E-mail: yanglibin@tust.edu.cn

源问题的有效途径之一^[2]。然而,制约光催化发展的因素是光催化转化效率低,如采用的各种半导体材料作为光催化剂,光催化分解水转化率很低。纳米TiO₂由于自身禁带宽度($E_g=3.2$ eV)适于制氢所需的电势、化学性质稳定、无毒、无污染,被广泛关注^[3]。但由于TiO₂纳米颗粒本身存在光生电子与空穴复合率且光吸收率低等缺点,需要对TiO₂纳米颗粒进行改性,如离子掺杂^[4-5]、半导体复合^[6-8]、染料敏化^[9]、贵金属沉积^[10-11]等,拓展TiO₂的光吸收范围并提高光催化活性。

除了提高光催化剂催化活性外,改进优化光催化反应过程也是提高光催化分解水转化效率的有效途径。光催化反应体系中电子给体可作为空穴的“清除剂”,增加电子给体可减少了光生电子累积并降低光生载流子的复合率,提高光催化效率。

本工作采用光催化真空制氢系统,氙灯光源模拟太阳光,以乙二醇为电子给体,在改进的纳米TiO₂即CuO/TiO₂光催化剂上进行光催化分解水,分析研究光催化分解水反应过程,并进行机理探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

光催化剂制备所采用试剂和仪器:纳米颗粒TiO₂(P25,德国Degussa化学公司),三水硝酸铜(博欧特(天津)化工贸易有限公司AR),分析天平(BS210S,上海欢奥科技有限公司),磁力搅拌器(TB-3,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司),马弗炉(MF-1100C-L,上海精创机械设备有限公司)。

光催化分解水实验所采用的试剂和仪器:乙二醇(天津市光复精细化工研究所GR),氙灯光源(CEL-HXF300,北京中教金源科技有限公司),光催化采氢系统(CEL-SPH2N,北京中教金源科技有限公司),真空泵(2XZ,上海真空泵厂有限公司),气相色谱仪(GC-2060,滕州鲁南分析仪器有限公司),安捷伦7890A/7000B GC-MS/MS三重四极杆气质联用仪(深圳朗诚实业有限公司)。

1.2 催化剂的制备及表征

以蒸馏水为分散剂配置质量百分比为4%的TiO₂悬浮液,室温下搅拌混合均匀。将一定量的Cu(NO₃)₂·3H₂O加入100 mL TiO₂悬浮液中,搅拌30 min混合均匀、加热蒸干后,置于烘箱中110℃干燥,研磨后放入马弗炉中焙烧。焙烧升温程序:以2℃·min⁻¹升温至500℃后恒温4 h,自然冷却至室

温,研细后待用。制备得到不同CuO负载量的光催化剂CuO/TiO₂,催化剂简记为CP_z,C表示CuO,P表示P25,z表示样品中CuO的质量百分比,分别为0.3,0.6,1.0,2.0,5.0,10。使用XRD(北京普析通用公司XD-3型XRD衍射仪)测定催化剂的物相组成,采用Cu K α 为辐射源, $\lambda=0.154\ 18$ nm,管电压和管电流分别为40 kV和40 mA,扫描速度为4°·min⁻¹,扫描范围20°~80°。采用X射线光电子能谱仪XPS(Phi5000 Versa Probe,Japan)测定催化剂的元素组成和价态分析,选用Al K α 射线($E=1\ 486.6$ eV)为激发源,以C1s的结合能284.80 eV为标准校正。催化剂形貌采用1530 vp型扫描电镜(LEO公司)表征,紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)采用UV-2550 PC型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)测定,使用BaSO₄做基线校正,选取波长范围300~800 nm进行扫描。

1.3 光催化分解水制氢实验

将制备好的一定量CuO/TiO₂纳米粉末放入500 mL光催化反应器中,依次放入蒸馏水、乙二醇,采用磁力搅拌器搅拌混合达到良好的悬浮状态。将反应器与高真空采氢系统连接好后,开启真空泵,调节高真空系统循环管路,使得相对真空度-0.1 MPa;同时开启冷却循环水保持反应器内温度恒定,待反应器中无气泡时,关闭装置阀门,关闭真空泵。

采用300 W的氙灯作为光源放置在反应器顶部,放置好滤光片后开启光源,进行光催化分解水实验,实验装置如图1所示。反应一段时间后调节高真空系统循环管路,采取产物气体;氢气组分含量采用气相色谱分析,5A分子筛柱(不锈钢填充柱,3 mm×3 m),进样口温度100℃,检测器为TCD,

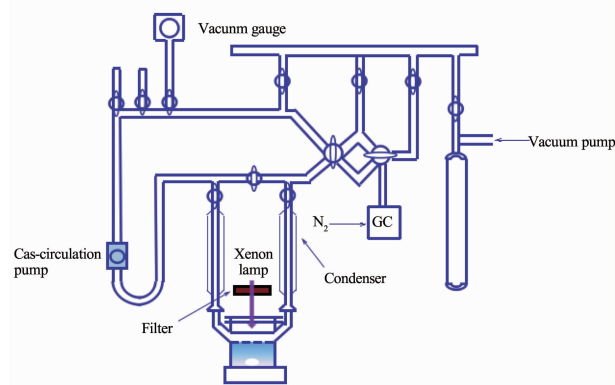


图1 光催化分解水制氢装置图

Fig.1 Experimental setup for photocatalytic water splitting

检测室温度 100 ℃,柱箱温度 80 ℃,桥电流为 80.0 mA,载气为高纯氮,流速 20 mL·min⁻¹。反应后溶液离心分离催化剂,液相产物的测定采用顶空法,使用安捷伦 7890A/7000B GC-MS/MS 三重四极杆气质联用仪,色谱条件:载气为氦气,HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)色谱柱,流速 1.5 mL·min⁻¹,分流比 5:1,进样口温度 200 ℃,程序升温:40 ℃恒温 5 min,6 ℃·min⁻¹ 升至 180 ℃,保持 6 min;质谱条件:EI 离子源,离子源温度 230 ℃,接口温度 200 ℃,电子能量 70 eV,扫描范围 20~250 amu,四级杆温度 150 ℃。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 和 CuO/TiO₂ 的表征

图 2 为 TiO₂(P25)和负载不同质量百分比 CuO 的光催化剂 CuO/TiO₂ 的 XRD 图,其中衍射角 2θ 在 25.24°、37.75°、48.04°、53.92°处出现明显特征峰^[12],为锐钛矿晶型;衍射角 2θ 在 27.48°、36.07°、41.25°处出现明显特征峰^[13],为金红石晶型;这表明 TiO₂

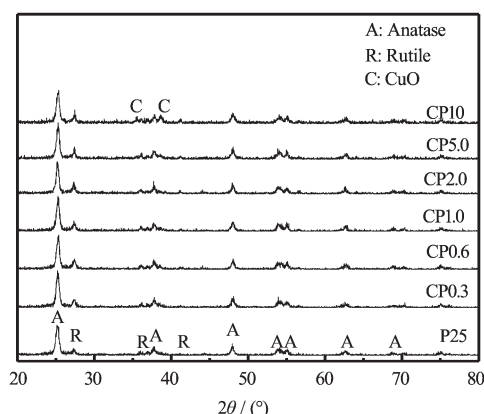


图 2 TiO₂(P25) 和 CuO/TiO₂(CP0.3,CP0.6,CP1.0,CP2.0, CP5.0,CP10)的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of TiO₂(P25) and CuO/TiO₂(CP0.3, CP0.6,CP1.0,CP2.0,CP5.0,CP10)

和 CuO/TiO₂ 为锐钛矿和金红石的混晶。图中得出 CuO 的负载量低于 5.0wt%以下没有 CuO 的特征峰出现,随着 CuO 的负载量的增加特征峰逐渐增强,当 CuO 的负载量达到 10wt%时,从 CP10 可以看出衍射角 2θ 在 35.52°、38.73°处出现 CuO 的特征峰^[14],而衍射角 2θ 在 36.40°、42.28°处没有出现 Cu₂O 的特征峰,说明复合半导体是 CuO/TiO₂。

通过 XPS 测定催化剂的元素组成和价态分析,图 3 给出了 CuO 负载量为 1wt%的样品 CP1.0 的 XPS 图谱,由图 3a 可以看出样品仅含 Ti、O、C、Cu 4 种元素。图 3b 和图 3c 分别为 Ti2p 和 Cu2p 的 XPS 谱图,Ti2p 谱图里有两个特征峰,458.6 eV 和 464.3 eV 的结合能分别对应于 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2},可以证明 Ti 元素以 Ti⁴⁺存在^[15]。Cu2p 谱图里有 2 个特征峰,932.4 eV 和 952.1 eV 的结合能分别对应于 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2},可以证明 Cu 元素以 Cu²⁺的形式存在^[15-16],XPS 谱图证实了样品的化学组成有 TiO₂ 和 CuO。

从图 4 的 SEM 图片中可以看出,图 A 为未负载 CuO 的 TiO₂ 团聚比较明显,图 B 为负载 CuO 的量为 1wt%的 TiO₂,形貌近似于球状。采用 Scherrer 公式计算出 TiO₂ 晶粒的平均尺寸为 18.1 nm,CuO/TiO₂ 晶粒的平均尺寸为 20.4 nm,大于纯 TiO₂,这是由于烧结过程中 CuO 和 TiO₂ 粒子间的黏结导致的^[17]。

图 5 是 TiO₂ 和 CuO/TiO₂(CP1.0)的紫外可见漫反射光谱,结果表明负载 CuO 后的 TiO₂ 的吸光范围明显的向可见光扩展,即可见光区的吸光强度高于 TiO₂,最大吸收边由 412 nm 扩展至 432 nm,根据公式 $E_g = 1240/\lambda$ (eV) 计算出 CP1.0 的带隙宽度较 TiO₂ 由 3.01 eV 降至 2.87 eV。CuO 的负载明显的改善了光吸收性能,这可能由于 TiO₂ 和 CuO 之间形成异质结,发生电子耦合作用^[18],使得能带间隙减

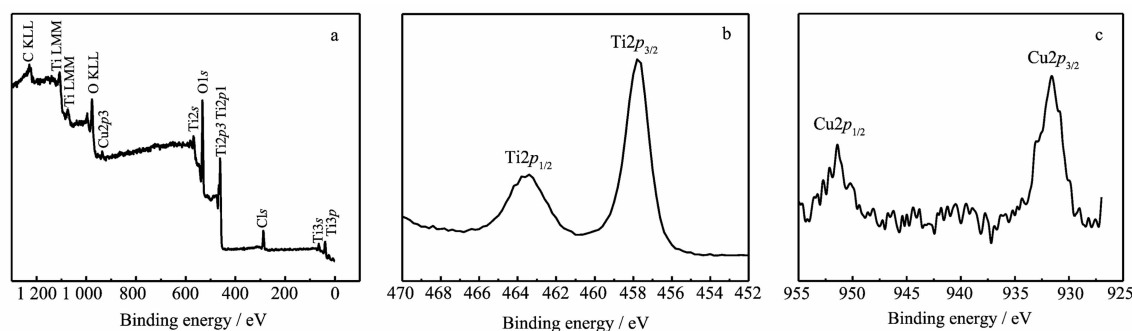
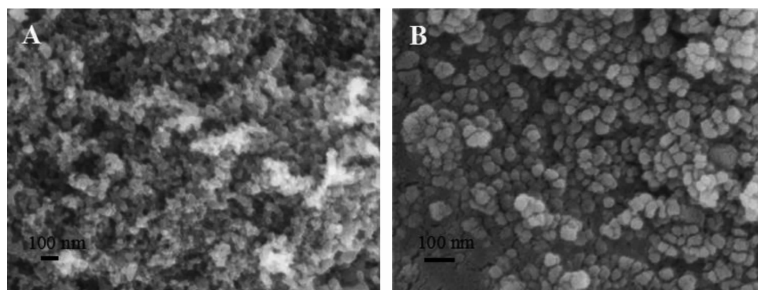
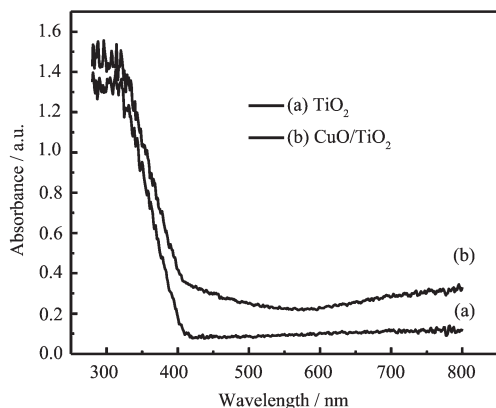


图 3 (a) CuO/TiO₂(CP1.0)的 XPS 全谱扫描图; (b) Ti2p; (c) Cu2p

Fig.3 (a) XPS survey spectrum of CuO/TiO₂(CP1.0); (b) High-resolution Ti2p spectrum; (c) High-resolution Cu2p spectrum

图 4 TiO_2 (A,P25)和 CuO/TiO_2 (B,CP1.0)的 SEM 图Fig.4 SEM images of TiO_2 (A,P25) and CuO/TiO_2 (B,CP1.0)图 5 TiO_2 (a,P25) 与 CuO/TiO_2 (b,CP1.0) 的紫外-可见漫反射光谱Fig.5 UV-Vis spectra of TiO_2 (a,P25) and CuO/TiO_2 (b,CP1.0)

小,产生了明显的红移现象。

2.2 TiO_2 和 CuO/TiO_2 的光催化分解水制氢活性评价

采用 300 W 氙灯,通过加装滤光片分别滤去 365 nm 和 420 nm 以下的光,分别考察了紫外可见光全波段和可见光波段 TiO_2 和 CuO/TiO_2 的光催化分解水制氢活性对比。以乙二醇作为电子给体,不

同催化剂光催化 6 h 平均速率如图 6(a)、(b)所示。从图 6(a)可以看出 CuO 的负载量对于 TiO_2 催化剂的活性有显著的影响。未负载 CuO 时,紫外光下 TiO_2 (P25)由于价带和导带上的光生电子-空穴极易复合光催化活性比较低, CuO 的负载量为 0.3wt%时,CP0.3 的产氢速率有所提高。随着 CuO 的负载量从 0.3wt%提高到 1.0wt%,光催化产氢速率持续增加。CP1.0 的产氢速率最高,达到 $272.6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,是 P25($23.1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)的 11.8 倍。随着 CuO 含量的继续增加,光催化产氢速率逐渐减少,当负载量达到 10wt%时,CP10 的催化活性最低。这可能是由于过多的 CuO 充当了光生载流子的复合中心^[19],降低了光催化活性;此外,过多的 CuO 负载在 TiO_2 表面,占据了 TiO_2 表面的有效活性位点,导致光的散射、透过率降低,极大的阻碍了 TiO_2 对于光子能量的吸收。图 6(b)为可见光下的光催化活性对比,P25 在可见光下没有产氢,这与 UV-Vis 光谱中最大吸收边在 412 nm,光照波长大于 420 nm 的可见光下不产氢的结论一致。随着 CuO 的负载量的增加光催化活性规律和紫外可见光全波段下一致,CP1 的产氢速率最高,达到 $18.6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 CuO/TiO_2 催化剂中最佳的 CuO 负载量为 1.0wt%。

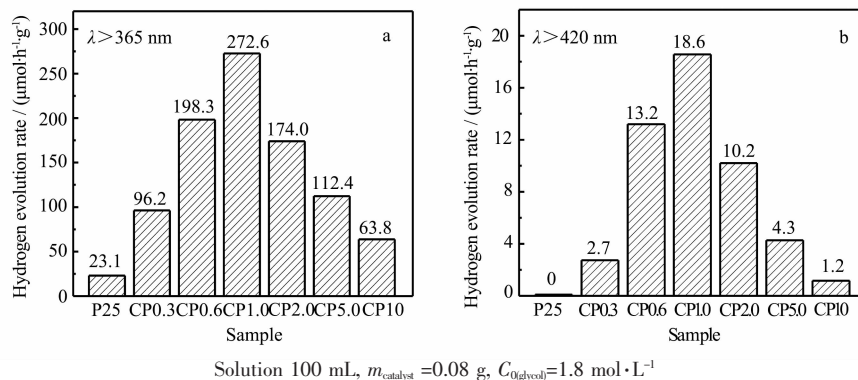


图 6 样品在 300 W 氙灯下紫外可见光(a)和可见光(b)下的光催化产氢速率

Fig.6 H_2 -evolution photoactivity of samples using UV-Visible light (a) and visible light (b) under irradiation of 300 W xenon lamp

2.3 光催化分解水制氢反应中 CuO/TiO₂ 催化剂用量的影响

图 7 为催化剂用量下光催化产氢与反应时间的关系。考察了紫外氙灯下 CuO/TiO₂ 用量对光催化产氢量的影响。从图 7 中可以看出随着反应时间的延长,产氢量持续增加;催化剂用量由 0.06 g 增加到 0.10 g,产氢量逐渐增加,说明随着催化剂浓度升高单位面积催化剂上反应物浓度增大,反应速率增加,光利用率较高;催化剂用量增加到 0.12 g 和 0.20 g 时较 0.10 g 时的产氢量基本不变,原因是光催化反应中催化剂的催化作用只发生在与光源接触的表面,受到反应器尺寸的限制,催化剂用量增加并没有使得有效接触面积增加。催化剂用量较大时,影响反应过程的主要因素是催化剂层的吸附能力,随着催化剂用量的增大催化剂层的吸附能力差别逐渐减小,产氢速率随着催化剂浓度的升高不再加快。

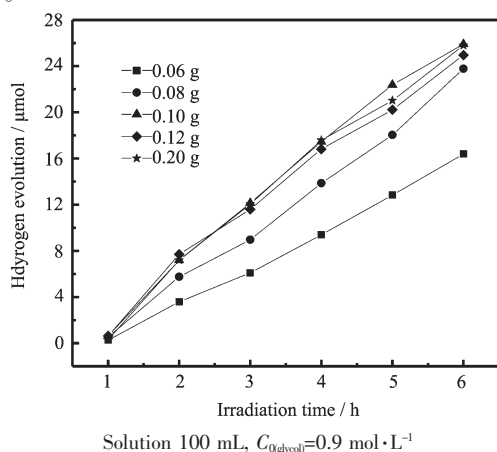


图 7 不同催化剂用量下光催化产氢与反应时间的关系

Fig.7 Amount of photocatalytic hydrogen evolution as a function of reaction time under different photocatalyst amounts

对于特定的反应器尺寸下仅仅依靠提高催化剂用量来改善光催化反应影响较小,过多催化剂用量不仅起不到提高产氢速率的效果,并且造成了催化剂的浪费,所以要确定一个最佳催化剂用量。根据图 7 光催化产氢量与反应时间数据拟合斜率得到催化剂用量 0.06 g 至 0.20 g 下产氢量分别为 3.2、4.5、5.0、4.7、5.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。图 8 为不同催化剂用量下的产氢速率,由于 0.08 g 到 0.2 g 催化剂用量下产氢量变化较小,虽然 0.10 g 催化剂用量产氢量最好,反映到单位催化剂用量下的产氢速率,0.08 g 催化剂用量下光催化产氢速率最高,达到 56.4

$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对于本工作光催化反应器中反应液 100 mL,0.08 g 催化剂用量最佳。

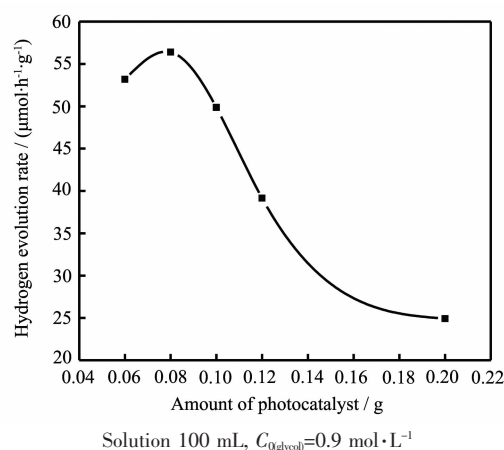


图 8 催化剂用量对于光催化反应产氢速率的影响

Fig.8 Effect of photocatalyst amount on reaction rate of photocatalytic hydrogen evolution

2.4 CuO/TiO₂ 光催化分解水体系中乙二醇浓度的影响

图 9 为乙二醇的初始浓度下光催化产氢与反应时间的关系。考察了紫外氙灯下不同乙二醇初始浓度下对光催化产氢量的影响。结合图 10 可以得到随着乙二醇初始浓度的增加,光催化产氢速率呈现先增大后减小的趋势,乙二醇浓度在 $7.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时产氢速率达到最大值 $604.5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。乙二醇初始浓度在 $7.2\sim 10.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对应体积分数为 40%~60%时制氢效果最佳,此时乙二醇与水物质的量之比分别为 1:4.5、1:2.1。乙二醇浓度过高时,反应体

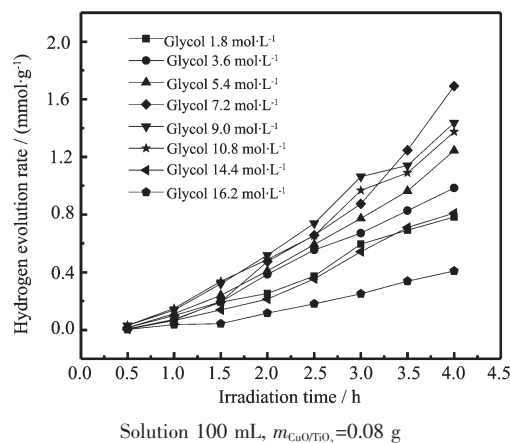


图 9 不同乙二醇初始浓度下光催化产氢与反应时间的关系

Fig.9 Amount of photocatalytic hydrogen evolution as a function of reaction time under initial concentration of ethylene glycol

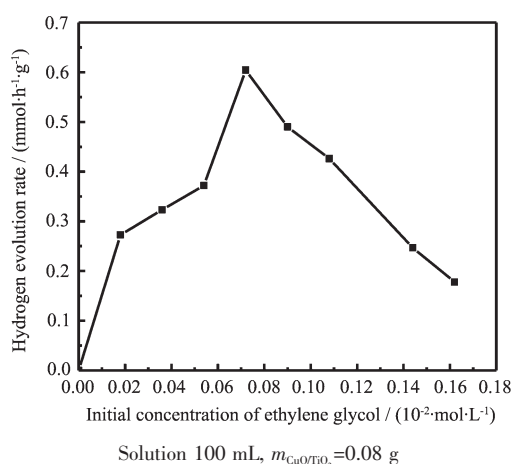


图 10 不同乙二醇初始浓度下的产氢速率

Fig.10 Initial concentration of ethylene glycol on reaction rate of photocatalytic hydrogen evolution

系中水的含量较低,光催化活性反而受到抑制,产氢量减少。这可能由于 H_2O 与 -TiOH 氢键吸附形成 $\cdot\text{OH}$, 而 $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$ 在催化剂表面吸附后与空穴 h^+ 作用^[20]生成 $\text{CH}_2\text{OH-CHOH}\cdot$ 自由基, $\cdot\text{OH}$ 自由基持续对其进行重组反应形成过渡态有机物^[21], 如果体系中水含量过低产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基不足以对 $\text{CH}_2\text{OH-CHOH}\cdot$ 自由基进行持续重组, 产氢量将会减少。

2.5 CuO/TiO_2 光催化分解水反应机理的探讨

300 W 氙灯光照下,氧化铜与二氧化钛可同时产生光生载流子(e^- - h^+)对,光生电子分别从价带跃迁到各自导带。 TiO_2 导带位置比 CuO 导带位置(0.46 eV)更负,光生电子从 TiO_2 导带转移至 CuO 导带上, CuO 得到电子由+2 价变为+1 价,导带发生氧化反应部分的 CuO 转化为 Cu_2O 和 $\text{Cu}^{[17]}$, Cu_2O 导带上的电子可与吸附在催化剂表面的 H^+ 发生还原反应生成 H_2 , 由于 TiO_2 的光生电子迅速转移至 CuO , 部分的 CuO 生成 Cu_2O 抑制了光生电子-空穴的复合,同时 TiO_2 价带上的光生空穴 h^+ 具有较强的氧化性与吸附在催化剂表面的电子给体反应。与纯 TiO_2 相比,光生载流子的复合速率明显得到延缓且带隙宽度有所降低拓展了光响应范围,使得光催化分解水产氢效率增加。

通过 GC-MS 联用研究了乙二醇为电子给体光催化制氢反应后的液相产物。如图 11 所示,以乙二醇为电子给体,紫外氙灯下光催化反应液相组成色谱图,采用顶空定性方法,图中峰 1 保留时间为 2.4

min, 为了确定该物质的组成进行了质谱分析,如图 12 所示,该物质的特征离子系列为质荷比(m/z)29、41、42、43、45、60 等,根据质荷比判断该物质结构类型,其中 29 是醛,43 是 CH_3CO ,45 是羧基离子,60 是羧酸的特征峰,对比标准谱库这与 CH_3COOH 相符,反应产物有乙酸,同时检测到有环状烷烃生成,这可能是由于自由基相互重组导致^[21]。

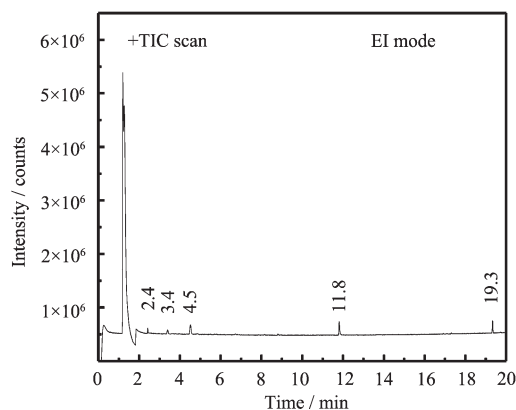


图 11 乙二醇光催化 6 h 的总离子色谱图

Fig.11 Total ion chromatogram of ethylene glycol after 6 h photocatalytic reaction

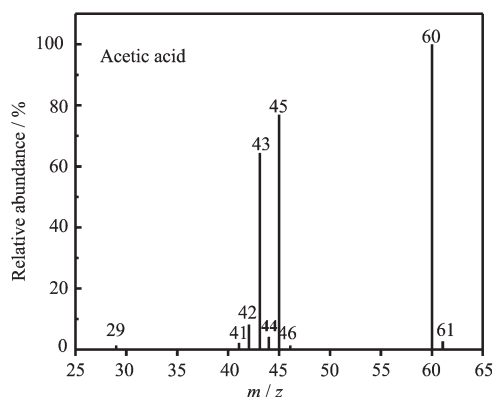
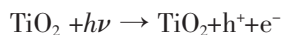


图 12 质谱图

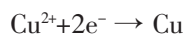
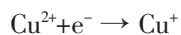
Fig.12 Mass spectra

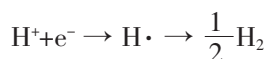
光催化分解水反应机理推测如下:

(1) 光照下 TiO_2 被激发产生电子-空穴对,催化剂表面吸附的 OH^- 或 H_2O 捕获空穴生成羟基自由基^[22]。

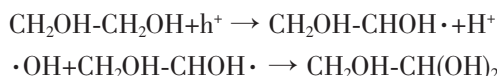


(2) TiO_2 导带上的电子转移至 CuO , 部分 CuO 转化为 Cu_2O 和 Cu , Cu_2O 导带上的光生电子与溶液中的 H^+ 反应生成氢气。

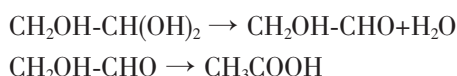




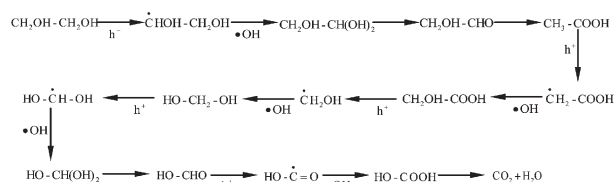
(3) 吸附在 TiO₂ 表面的乙二醇与空穴和羟基自由基发生氧化反应^[23]。



(4) 生成的 CH₂OH-CH(OH)₂ 多羟基不稳定脱水缩合形成羟基乙醛 CH₂OH-CHO, 该物质极不稳定, 会转化为 CH₃COOH, GC-MS 分析产物有乙酸验证了上述机理的推测。



(5) 生成的 CH₃COOH 与空穴和羟基自由基进一步发生氧化反应, 具体反应过程推测如下:



CH₂OH-CH₂OH 与 H₂O 在催化剂表面进行共吸附后, 在 h⁺ 作用下, CH₂OHCHOH· 和 ·OH 两种自由基间相互重组形成有机物 CH₂OH-CH(OH)₂, 多羟基不稳定, 脱水缩合形成羟基乙醛, CH₂OH-CHO 不稳定, 转化为 CH₃COOH, 持续进行自由基形成、重组、脱水缩合成氧化产物从催化剂表面脱附, 最后生成 CO₂ 和 H₂O。

3 结 论

浸渍热分解法制备了 CuO/TiO₂ 光催化剂, CuO 的负载拓展了 TiO₂ 光催化剂的光响应范围, 明显改善光吸收性能; 考察了氙灯(300 W)下 CuO 的负载量、反应时间、光催化剂用量、乙二醇初始浓度对于光催化反应产氢速率的影响, 当 CuO 的负载量 1wt%、催化剂用量为 0.08 g、乙二醇初始浓度为 7.2 mol·L⁻¹ 时产氢速率达到 604.5 μmol·h⁻¹·g⁻¹; 乙二醇为电子给体在 CuO/TiO₂ 上光催化制氢反应机理, CuO 可以起到传输电子的作用。结果表明, 乙二醇作为空穴清除剂有效地和价带空穴与 ·OH 自由基反应生成有机物, 以乙二醇为电子给体很可能经过羟基乙醛进一步被氧化。

参考文献:

[1] Shipway A N, Katz E, Willner I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*,

2000(1):18-52

- [2] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. *Chem. Rev.*, **2010**, **110**: 6530-6570
- [3] SU Ya-Ling(苏雅玲), ZHANG Fei-Bai(张飞白), DU Ying-Xun(杜瑛珣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(11):1994-2002
- [4] Le T T, Akhtar M S, Park D M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**, **111-112**:397-401
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**, **293**: 269-271
- [6] Jang J S, Kim H G, Joshi U A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, **33**:5975-5980
- [7] Kim J C, Choi J, Lee Y B, et al. *Chem. Commun.*, **2006**, **48**: 5024-5026
- [8] Fan X R, Lin B Zh, Liu H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**:832-839
- [9] Alex S, Santhosh U, Das S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2005**, **172**(1):63-71
- [10] Kandiell T A, Ismaila A A, Bahnemann D W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, **13**:20155-20161
- [11] GAN Yu-Qin(甘玉琴), ZOU Cui-E(邹翠娥), YANG Ping(杨平), et al. *Petroch. Technol.*(石油化工), **2005**, **34**(6):578-581
- [12] WANG Zhu-Mei(王竹梅), LI Yue-Ming(李月明), YANG Xiao-Jing(杨小静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, **23**:225-230
- [13] HAN Yu-Xiang(韩玉香), SHAO Yun(邵芸), WAN Hai-Qin(万海勤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(3):481-486
- [14] Xu S, Sun D D. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, **34**:6096-6104
- [15] Xu S P, Ng J W, Zhang X W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**:5254-5261
- [16] Yu J G, Hai Y, Jaroniec M. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, **357**:223-228
- [17] Choi H J, Kang M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, **32**:3841-3848
- [18] JIANG Shao-Feng(蒋少锋), YAO Qian-Ru(姚倩茹), GAO Bi-Fen(高碧芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(3):514-520
- [19] Khemthong P, Photai P, Grisdanurak N. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**:15992-16001
- [20] Schwarz P F, Turro N J, Bossmann S H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**:7127-7134
- [21] TU Sheng-Hui(涂盛辉), WU Hui(巫辉), LIANG Hai-Ying(梁海营), et al. *Chin. J. Chem. Eng.*(化工学报), **2013**, **64**(9): 3228-3234
- [22] Michael R H, Scot T M, Wonyong Choi, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**:69-96
- [23] LI Min(李敏), LI Yue-Xiang(李越湘), PENG Shao-Qin(彭绍琴), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2008**, **22**(2):166-171