第 34 卷第 6 期
2018 年 6 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.34 No.6
1065-1070

Pt-FeO_x 催化剂微结构对催化 CO 氧化性能的影响

郑 彬[1,2] 甘 涛[1] 吴淑杰[1] 刘 钢[1] 张文祥*,[1]

([1]吉林大学化学学院,表面与界面化学吉林省重点实验室,长春 130023)

([2]聊城大学化学化工学院,聊城 252000)

摘要:借助较为成熟的纳米技术手段,采用 PVP 为保护剂、乙二醇为还原剂制备具有不同 Pt/Fe 比例的双金属纳米粒子,最终通过氧化处理获得具有不同微结构环境的纳米 Pt-FeO_x 催化剂,并以此为模型考察它们对 CO 氧化性能的影响。结果表明 FeO_x 物种的数量一方面影响 Pt 物种的价态,同时也影响 Fe 物种自身的氧化还原性质,这些性质直接和间接地影响着 CO 和氧分子的活化,Pt 周围适量 FeO_x 物种的存在对构建高活性 CO 氧化催化剂有利。

关键词:CO 催化氧化;纳米催化;Pt 基催化剂;氧化铁;双金属纳米粒子

中图分类号:O643.32+2;O643.36+1 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2018)06-1065-06

DOI:10.11862/CJIC.2018.130

Influence of Microstructure of Pt-FeO_x Catalyst on the Catalytic CO Oxidation

ZHENG Bin[1,2] GAN Tao[1] WU Shu-Jie[1] LIU Gang[1] ZHANG Wen-Xiang*,[1]

([1]*Key Laboratory of Surface and Interface Chemistry of Jilin Province, School of Chemistry, Jilin University, Changchun* 130023, *China*)

([2]*School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong* 252000, *China*)

Abstract: With the help of nanotechnology, a kind of Pt/Fe bimetallic nanoparticles with different ratio of n_{Pt}/n_{Fe} was prepared with PVP as protective agent and ethylene glycol as the reducing agent. And then the desired Pt-FeO_x catalysts with different microstructural environment were obtained by following oxidation treatment and used as catalysts for CO oxidation. The results show that the number of FeO_x species affects both the valence of Pt species and the redox properties of Fe species themselves. These properties have a direct and indirect effect on the activation of CO and oxygen molecules. It can be concluded that the presence of appropriate FeO_x species around Pt is beneficial to the construction of highly active CO oxidation catalysts.

Keywords: catalytic CO oxidation; nanocatalysis; Pt-based catalyst; iron oxide; bimetallic nanoparticle

0 引 言

CO 催化氧化是一个具有重要应用背景的催化反应,同时它也是一个极具代表性的探针反应,可以用来理解和解释多相催化中的基础问题[1-6]。继 Au 基催化剂在 CO 氧化反应中展现出优异的催化活性之后[7-9],人们发现负载型 Pt 基催化剂也可以在较低的温度下催化 CO 氧化[10-12],并逐渐意识到载体本身的氧化还原性质对构建高效活性中心发挥着重要作用[13-15]。但受到传统制备方法的限制,人们对于催化活性中心性质的理解大多停留在 Pt 纳米粒子担载在宏量载体(过渡金属氧化物)表面、并与之形成一定强度的相互作用上,具体有多少过渡金属氧化物与 Pt 发生相互作用、怎样的微结构更适合催

收稿日期:2018-01-02。收修改稿日期:2018-03-23。

国家自然科学基金(No.21473073,21473074)和吉林省科技发展计划(No.20170101171JC)资助项目。

*通信联系人。E-mail:zhwenx@jlu.edu.cn

化 CO 氧化等问题目前尚不明确[16-17]。另外从经济角度考虑,宏量载体本身的利用效率和成本问题在大规模应用中也是需要考虑的。

纳米技术的快速发展为理解上述问题提供了有利条件，一些具有双金属组分的纳米粒子可以通过有效的制备方法合成出来[18-22]。在本工作中,我们将双金属纳米粒子控制技术引入到 Pt 基催化剂的构建中,通过改变纳米粒子中 Pt/Fe 含量调控 Pt-Fe 微结构，并最终通过氧化处理获得具有不同微结构环境的纳米 Pt-FeO_x 催化剂。氧化铁是构建 Pt 基催化剂较为优异的载体材料，前期工作中我们曾采用传统的担载方法制备出具有较高催化活性的 Pt-FeO_x 催化剂。在本工作中,我们希望通过调控 Pt-FeO_x 微结构进一步理解纳米催化剂区域元素组成对催化剂的物理化学性质及催化 CO 氧化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂原料

乙酰丙酮铂 $Pt(C_5H_7O_2)_2$；乙酰丙酮亚铁 $Fe(C_5H_7O_2)_2$；聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)(M_w=10 000)(优级纯)；乙二醇($CH_2OH)_2$(分析纯)；氧化铝 Al_2O_3(分析纯)；以上试剂均购买于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

$PtFe_n$ 纳米粒子：PtFe 双金属纳米粒子胶体溶液采用 PVP 保护下的乙二醇还原方法制备[23],具体过程如下：0.1 mmol $Pt(C_5H_7O_2)_2$、0.1 mmol $Fe(C_5H_7O_2)_2$ 和 55 mg PVP 置于 5 mL 乙二醇中，在室温下搅拌溶解后用氮气吹扫 0.5 h,然后将混合溶液置于油浴中从室温加热到 200 ℃并维持 5 min，该过程用氮气保护,最后将制备好的纳米粒子胶体溶液冷却备用。在相同的制备过程中改变 $Fe(C_5H_7O_2)_2$ 的量使得 n_{Pt}/n_{Fe}=1/n(n=1,3,6),得到 PtFe、$PtFe_3$ 和 $PtFe_6$ 纳米粒子胶体溶液。为了对比,同时制备了 Pt 纳米粒子,合成过程与 PtFe 双金属纳米粒子的制备类似。

Pt-$n$$FeO_x$/$Al_2O_3$ 催化剂：Pt-$n$$FeO_x$/$Al_2O_3$ 催化剂采用之前报道的胶体沉淀法制备[10,24-25]。具体过程如下：Al_2O_3 载体与上述合成的胶体纳米粒子混合后，加入一定量的水并在室温下搅拌 2 h，然后将得到的混合物置于 80 ℃水浴过夜直到纳米粒子全部负载到 Al_2O_3 载体上。通过抽滤得到固体,并用去离子水多次洗涤。将该固体在 100 ℃烘箱中干燥过夜，将固体压片研磨得到 40~60 目的固体颗粒,然后在 20%(V/V)O_2/Ar 气氛下 250 ℃焙烧 2 h 除掉纳米粒子表面吸附的物质，最终得到 Pt-nFeO_x/Al_2O_3 催化剂。所有催化剂中 Pt 的含量为 1%(w/w)。

1.3 催化剂的表征

高分辨透射电镜表征(HRTEM)采用 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜测试，测试电压为 200 kV。具体的制样过程如下：将催化剂固体研成粉末并分散在无水乙醇中,超声振荡处理 30 min,用针管汲取上层少量液体滴至双层铜网上,风干备用。XRD 表征采用 Rigaku X 射线衍射仪对样品进行测试。具体的测试条件为：Cu 靶($K\alpha$ 射线,λ=0.145 18 nm),Ni 作为滤波片,工作电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描速率为 10°·min^{-1},扫描范围 2θ=10°~80°。XPS 表征采用 Thermo ESCA LAB 250 对材料进行测试，激发源为 Mg 靶(1 254.6 eV),采用污染碳 C1s(284.6 eV) 进行位移校准。CO 吸附红外光谱表征采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试。具体的制样过程如下：每个样品研磨成粉,放置于陶瓷坩埚中,氩气氛围下 25 ℃预处理 20 min,然后通入 1%(V/V)CO/Ar 混合气,吸附饱和后用 Ar 气吹扫，通过红外光谱监测 CO 在催化剂上的原位吸附过程。所有的光谱分辨率为 4 cm^{-1},扫描次数为 32 次。H_2-TPR 表征通过自制的装置进行测试。具体测试过程如下：50 mg 样品在氩气氛围下 120 ℃处理 0.5 h,然后将 5%(V/V)H_2/Ar 在室温条件下引入到装置中执行升温程序,升温速率为 10 ℃·min^{-1}。

1.4 催化性能测试

催化剂样品的活性采用固定床式 CO 连续反应器(石英管)进行评价。CO 氧化反应在管式炉恒温区进行。催化剂用量为 50 mg,催化剂颗粒大小为 40~60 目，反应气组成为 1%(V/V)CO,5%(V/V)O_2 以及 Ar 作为平衡气。气体流速为 100 mL·min^{-1},空速为 1.2×10^5 mL·g^{-1}·h^{-1}。反应转化率以 CO 为基准进行测算,CO 的检测采用 Shimadzu GC-8A 型气相色谱仪(TCD 检测器),色谱柱填充料为 60~80 目的 5A 分子筛。

2 结果与讨论

$PtFe_n$ 双金属纳米粒子在 PVP 作为保护剂的条件下合成,乙酰丙酮亚铁和乙酰丙酮铂分别作为铁源和铂源,乙二醇同时作为溶剂和还原剂。纳米粒子中 Pt 和 Fe 的比例通过调变合成原料中铁源的量来进行控制。图 1 示意了 $PtFe_n$ 双金属纳米粒子的形成过程,Somorjai 等[23]曾分析认为乙酰丙酮亚铁

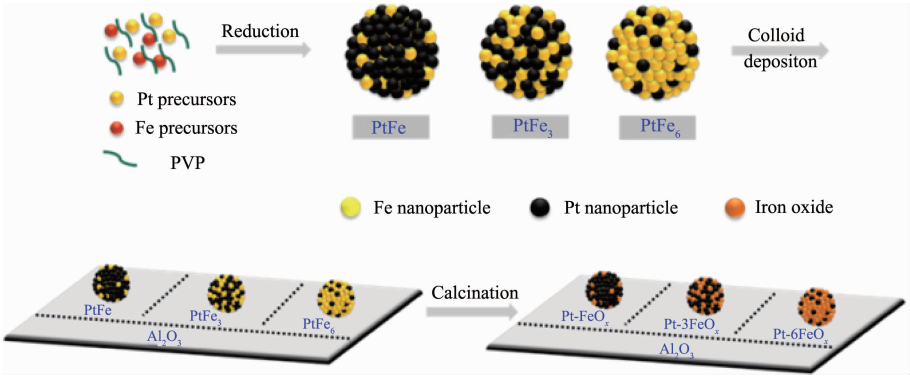


图 1　负载型 Pt-$n$$FeO_x$ 催化剂制备过程示意图

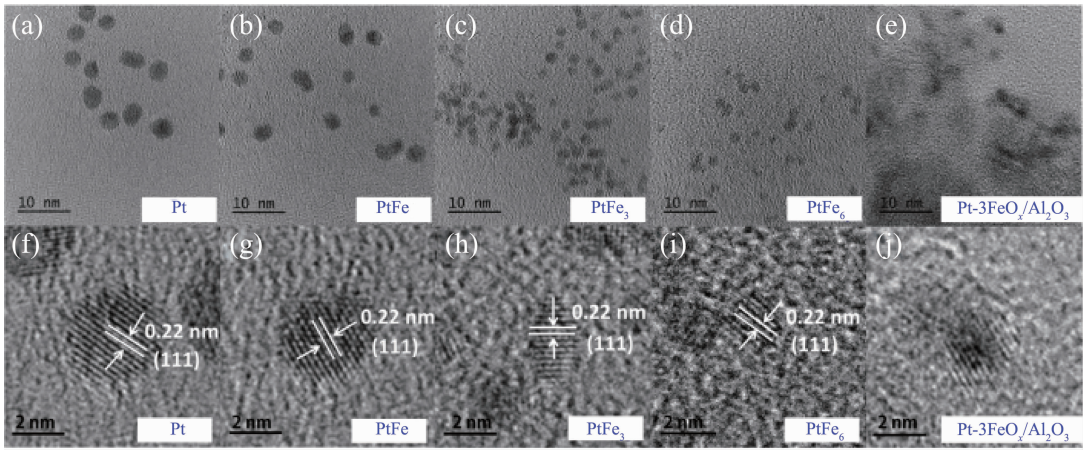
Fig.1　Scheme of the preparation process of supported Pt-$n$$FeO_x$ catalysts

在乙二醇中的分解温度低于乙酰丙酮铂,因此在合成过程中铁物种易于率先成核,并有利于铂在铁物种上的沉积形成 $PtFe_n$ 双金属纳米粒子。

2.1　电镜表征

图 2(a~d)给出了不同 Pt/Fe 物质的量比的双金属纳米粒子的电镜照片,如图所示,n_{Pt}/n_{Fe} 为 1 的样品的粒子尺寸在 3~4 nm 左右(图 2b),随着铁含量的增加,双金属纳米粒子的尺寸明显减小,当 n_{Pt}/n_{Fe} 为 1/3 和 1/6 时,样品的粒子尺寸均为 2 nm 左右(图 2(c,d)),且粒子大小非常均匀。需要指出的是,$PtFe_n$ 双金属纳米粒子的尺寸均明显小于相同条件下制备的 Pt 纳米粒子的尺寸(5 nm 左右,图 2a),表明铁的引入有利于减弱铂的聚集,铁物种的成核作用有利于形成均一且小尺寸的纳米粒子;而铂的存在对于纳米粒子的形成同样至关重要,在没有铂存在的条件下,铁物种只能形成无序的聚集体。高分辨电镜(图 2(f~i))显示 Pt 和 $PtFe_n$ 纳米粒子均呈现出清晰的晶格衍射条纹,晶格间距为 0.22 nm,对应于面心立方体结构 Pt 纳米粒子(111)晶面的衍射信号[23,26],而铁的引入并没有明显影响到样品的晶格状态。

负载型 Pt-$n$$FeO_x$/$Al_2O_3$ 催化剂的制备首先是通过胶体沉积的方法将 $PtFe_n$ 双金属纳米粒子沉积到 Al_2O_3 的表面(图 1),再在 250 ℃下氧氩气氛下焙烧 2 h 去除表面残留的乙二醇和 PVP 等还原剂和保护剂,由于在分子氧存在条件下,铁物种易于以氧化态形式存在,因此我们初步推测催化剂在 Al_2O_3 表面可能是以 Pt-$n$$FeO_x$ 形式存在,记为 Pt-$n$$FeO_x$/$Al_2O_3$[27]。图 2e 显示 Pt-3$FeO_x$ 以纳米粒子的形式高分散于 Al_2O_3 载体表面,其粒子尺寸与在胶体状态下形成的 $PtFe_3$ 双金属纳米粒子基本保持一致,表明胶体沉积过程和后续的焙烧处理并没有对纳米粒子的结构造成明显的破坏,但粒子晶格衍射条纹的清晰程度有所下降,这很可能与铁物种在氧气氛下处理



(a, f) Pt nanoparticles; (b, g) PtFe nanoparticles; (c, h) $PtFe_3$ nanoparticles; (d, i) $PtFe_6$ nanoparticles and (e ,j) Pt-3FeO_x/Al_2O_3 catalyst

图 2　$PtFe_n$ 双金属纳米粒子和负载后 Pt-3FeO_x/Al_2O_3 催化剂的高分辨电镜图

Fig.2　HRTEM images of $PtFe_n$ bimetallic nanoparticles and supported Pt-3FeO_x/Al_2O_3 catalyst

过程中存在状态发生变化有关。

2.2 XRD 表征

采用 XRD 对负载后的样品进行分析 (图 3),结果表明 Pt/Al_2O_3 和 $Pt\text{-}nFeO_x/Al_2O_3$ 均只表现出与 Al_2O_3 载体相同的衍射信号，且位于 2θ=37.4°，39.6°，42.8°，45.7°，60.4°和 67.3°处的的衍射峰分别归属于 γ-Al_2O_3 样品的(311)、(222)、(321)、(400)、(511)和(441)晶面的衍射信号(PDF No.04-0880)[28],而较低的 Pt 和 FeO_x 含量较低导致没有 Pt 和 FeO_x 的衍射峰出现。

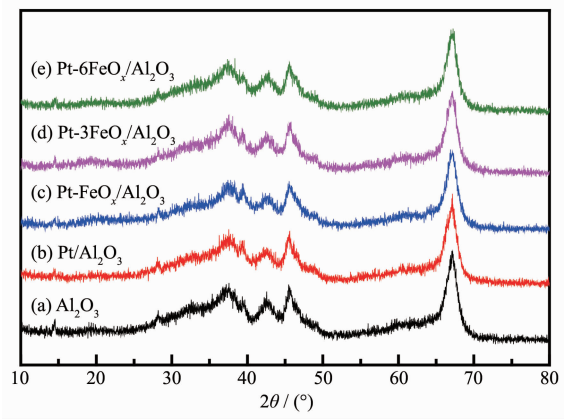


图 3 不同样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of various samples

2.3 XPS 表征

采用 XPS 分析了 $Pt\text{-}nFeO_x/Al_2O_3$ 催化剂中铂和铁的价态信息,图 4 表明 3 个样品中铁的价态基本相同,$Fe2p_{1/2}$ 和 $Fe2p_{3/2}$ 分别出现在 724.2 和 710.9 eV 处,可以判断各样品中的铁以+3 价为主[29-30],这一结果可以充分证明样品中的铁是以氧化态形式存在，主要是因为铁元素具有较强的亲和氧的能力。由于 Pt4*f* 特征信号与载体 Al_2O_3 中 Al2*p* 的信号重合,本文采用 Pt4*d* 分析铂的价态信息;由图 5 可知催化剂中存在零价 Pt(314.7 eV)和 Pt^{2+}(317.3 eV)。Pt/Al_2O_3 样品中存在大量零价态的铂(图 5a)[31],零价 Pt 所占比例约为 90%(表 1)；与之相比,$Pt\text{-}3FeO_x/Al_2O_3$ 样品中铂的信号明显向高结合能值方向移动(图 5c)，表明样品中铂的价态受到周围铁物种的影响呈现出一定的正电性，而当铁量进一步增加,铂的信号显著下降(图 5d),这可能是由于在高铁含量下铂在一定程度上受到了铁物种的包覆。一般来说，金属态的铂在低于 500 ℃时不容易被氧化,说明在 $Pt\text{-}FeO_x/Al_2O_3$ 和 $Pt\text{-}3FeO_x/Al_2O_3$ 催化剂中铂价态升高主要是铁的数量增加导致的。在对催化剂的 XPS 表征中，同样对表面元素的含量进行了分析,元素比例接近于投料配比(表 2)。

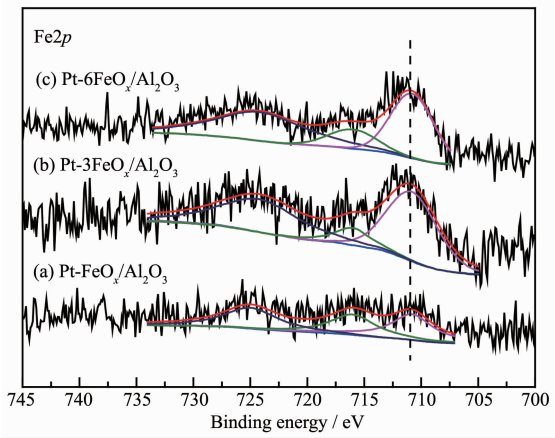


图 4 不同催化剂的 Fe2*p* XPS 谱图

Fig.4 Fe2*p* XPS spectra of various catalysts

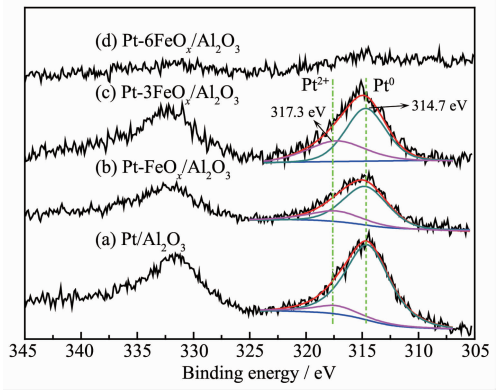


图 5 不同催化剂的 Pt4*d* XPS 谱图

Fig.5 Pt4*d* XPS spectra of various catalysts

表 1 不同铂催化剂中 Pt 的价态组成

Table 1 Atomic compositions of Pt with different oxidation states from XPS analysis for supported Pt-based catalysts

Sample	Atom fraction of zero valent Pt	Atom fraction of Pt^{2+}
Pt/Al_2O_3	90%	10%
$Pt\text{-}FeO_x/Al_2O_3$	67%	33%
$Pt\text{-}3FeO_x/Al_2O_3$	60%	40%

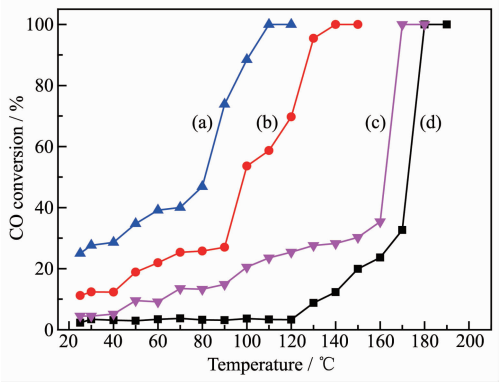
表 2 $Pt\text{-}nFeO_x/Al_2O_3$ 催化剂表面元素组成

Table 2 Surface element contents of $Pt\text{-}nFeO_x/Al_2O_3$ samples detected by XPS characterization

Sample	Atom fraction of Pt / %	Atom fraction of Fe / %	n_{Pt}/n_{Fe}
$Pt\text{-}FeO_x/Al_2O_3$	56.23	43.77	1/0.78
$Pt\text{-}3FeO_x/Al_2O_3$	44.57	55.43	1/1.54
$Pt\text{-}6FeO_x/Al_2O_3$	18.86	81.14	1/4.30

2.4　催化剂活性评价

Pt-$n$$FeO_x$/$Al_2O_3$ 催化剂在 CO 催化氧化中的活性评价在固定床反应装置上进行,评价前催化剂不经过氧化或还原气氛的处理。由图 6 的活性评价结果可以看出 Pt-3FeO_x/Al_2O_3 表现出较高的催化活性,其室温下的 CO 转化率约为 24%,CO 转化 50% 左右所需的反应温度(T_{50})约为 80 ℃,而这些催化剂的 T_{50} 由低到高的顺序依次为 Pt-3FeO_x/Al_2O_3(80 ℃)<Pt-FeO_x/Al_2O_3(100 ℃)<Pt-6FeO_x/Al_2O_3(162 ℃)<Pt/Al_2O_3(173 ℃),需要指出的是这些催化剂中 Pt 的担载量均控制在 1%(w/w),由此可以推断催化活性的差异与 FeO_x 的引入量密切相关。



(a) Pt-3FeO_x/Al_2O_3, (b) Pt-FeO_x/Al_2O_3, (c) Pt-6FeO_x/Al_2O_3 and (d) Pt/Al_2O_3; Reaction conditions: 1% CO, 5% O_2, Ar balance, space velocity of 120 000 mL·g^{-1}·h^{-1}

图 6　不同催化剂上的 CO 催化氧化活性

Fig.6　CO catalytic oxidation activities of various catalysts

2.5　CO 吸附红外表征

为了进一步探讨 FeO_x 对反应活性中心 Pt 的影响及其自身在反应中发挥的作用,我们采用原位吸附红外对 CO 在催化剂表面的吸附状态进行了监测。图 7 为 CO 吸附后再经 Ar 吹扫去除物理吸附后的结果,图中 2 060 cm^{-1} 的信号可归属为 CO 在铂原子上的线性吸附[17]。与 Pt/Al_2O_3 相比,引入铁物种以后的 CO 吸附信号明显向低波数移动,表明 CO 与 Pt 之间的吸附力减弱[32-33];结合 Pt4d XPS 结果(图 5),这种变化与 Pt 价态的变化密切相关,而铁物种的引入是影响 Pt 价态变化很重要的因素。

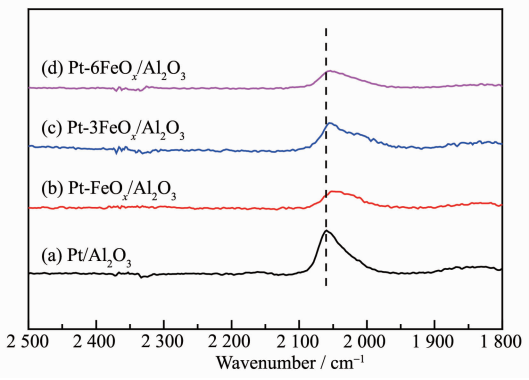


图 7　不同催化剂样品的 CO 吸附红外谱图

Fig.7　CO-adsorption FTIR of various catalysts

2.6　H_2-TPR 表征

我们采用 H_2-TPR 对样品的可还原性进行了评价,在负载型 Pt 基催化剂上,H_2 首先在 Pt 上发生解离形成活泼氢物种,这些活泼氢物种与可还原性载体反应,因此氢的消耗峰可反映出载体易于还原的程度[34-36]。如图 8 所示,与 Pt/Al_2O_3 相比,Pt-$n$$FeO_x$/$Al_2O_3$ 样品均表现出较强的氢还原信号,这些峰反映出 FeO_x 物种的可还原情况;Pt-FeO_x/Al_2O_3 和 Pt-3FeO_x/Al_2O_3 在 80 ℃附近出现一个还原峰,前期工作中我们曾经证明该信号可归属为 Pt 周围 FeO_x 物种的还原[15],这些 FeO_x 与 Pt 存在一定相互作用,在 CO 氧化反应中这些 FeO_x 物种可以参与分子氧的活化,并最终参与到吸附态 CO 的氧化过程中。从该还原峰的变化情况可以看出,Pt-3FeO_x/Al_2O_3 样品的信号略强于 Pt-FeO_x/Al_2O_3,而 Pt-6FeO_x/Al_2O_3 样品在该处的信号很弱,该变化趋势上与催化剂在 CO 氧化中的催化活性完全一致,这一结果充分表明:尽管 FeO_x 物种在 CO 氧化中发挥着重要作用,但它的数量需要控制在一定范围之内,Pt 周围过多的 FeO_x 不仅影响 CO 在 Pt 上的吸附,FeO_x 本身的可还原性也受到显著的影响,不利于 CO 氧化反应的进行。

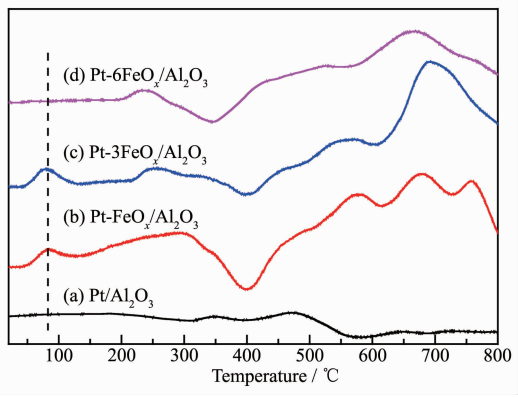


图 8　不同催化剂样品的 H_2-TPR 图

Fig.8　H_2-TPR profiles of various catalysts

3　结　论

本文在以 PVP 为保护剂、乙二醇为还原剂条件

下制备了双金属纳米粒子,并最终通过氧化处理获得具有不同 CO 氧化性能的纳米 Pt-FeO_x 催化剂。FeO_x 物种的数量在催化剂微结构构建中起着重要作用,一方面影响 Pt 物种的价态,间接影响 CO 分子的活化; 同时也影响着自身的氧化还原性质,影响着氧分子的活化。FeO_x 物种的数量和存在状态在构建高效 Pt 基 CO 氧化催化剂中发挥着重要作用。

参考文献:

[1] Freund H J, Meijer G, Scheffler M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**:10064-10094

[2] Xu L S, Zhang W H, Huang W X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(14):6815-6824

[3] Liu Z G, Wu Z L, Dai S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**: 27870-27877

[4] Tang L H, Qiao B T, Wang J H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**(1):56-59

[5] LI Na(李娜), CHEN Qiu-Yan(陈秋艳), LU Ji-Qing(鲁继青), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(5): 1055-1062

[6] ZHAN Ying-Ying(詹瑛瑛), XU Cong-Bo(徐聪波), JIANG Li-Long(江莉龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(10):1867-1875

[7] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, et al. *J. Catal.*, **1989**,**115** (2):301-309

[8] Haruta M. *Gold Bull.*, **2004**,**37**:27-36

[9] Yang Q, Du L Y, Wang X. et al. *Chin. J. Catal.*, **2016**,**37**: 1331-1339

[10]Li S Y, Liu G, Zhang W X, et al. *Catal. Commun.*, **2008**,**9**: 1045-1049

[11]Fu Q, Li W X, Bao X H, et al. *Science*, **2010**,**328**:1141-1144

[12]Lin J, Wang X D, Zhang T. *Chin. J. Catal.*, **2016**,**37**:1805-1813

[13]Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, et al. *J. Catal.*, **1993**, **144**:175-192

[14]Zhao K, Qiao B T, Wang J H, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**(6): 3528-3539

[15]Zheng B, Liu G, Zhang W X, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**,**6**:1546-1554

[16]Liu L Q, Zhou F, Deng Y Q, et al. *J. Catal.*, **2010**,**274**:1-10

[17]Qiao B T, Wang A Q, Zhang T, et al. *Nat. Chem.*, **2011**,**3**: 634-641

[18]Yin Z, Zhou W, Bao X H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**,**18**: 4887-4893

[19]Bock C, Paquet C, Macdougall B R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:8028-8037

[20]Zhu H Y, Zhang S, Sun S H, et al. *Small*, **2015**,**11**:3545-3549

[21]LIU Tong(刘通), ZHANG Jin-Qiu(张锦秋), AN Mao-Zhong(安茂忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(9):1587-1594

[22]Xu H, Ni K, Fan G H, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017**,**38**:1261-1269

[23]Wang H L, Krier J M, Somorjai G A, et al. *ACS Catal.*, **2013**,**3**:2371-2375

[24]An N H, Jia M J, Zhang W X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**:21254-21262

[25]Zheng B, Liu G, Zhang W X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(40):26683-26689

[26]Zhu H Y, Zhang S, Sun S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:7130-7133

[27]Zhu H Y, Wu Z L, Dai S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**: 10156-10159

[28]Cui W Y, Zhang W X, Jia M J, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**: 104330-104336

[29]Li F, Evans D G, Duan X, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**,**40**: 1244-1255

[30]Guo S, Zhang G K, Yu J C, et al. *Carbon*, **2013**,**60**:437-444

[31]Soares A V H, Perez G, Passos F B, et al. *Appl. Catal., B*, **2016**,**185**:77-87

[32]Blyholder G. *J. Phys. Chem.*, **1975**,**79**:756-761

[33]Blyholder G. *J. Phys. Chem.*, **1964**,**68**:2772-2777

[34]Wang L F, Sakurai M, Kameyama H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**167**:399-405

[35]Zhang M, Zhang Z J, Dang H X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**,**250**:29-34

[36]Mao L Q, Li Q L, Zhang Z J, et al. *Sol. Energy*, **2007**,**81**: 1280-1284