

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201505191

www.whxb.pku.edu.cn

可见光下高催化活性不同结构 Sr/TiO₂ 催化剂的制备和表征

蒋孝佳¹ 贾建明¹ 卢晗锋² 朱秋莲² 黄海凤^{1,*}¹浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014;²浙江工业大学化学工程学院, 催化反应工程研究所, 杭州 310014)

摘要: 采用分步沉积法制备不同 Sr/Ti 摩尔比例的 Sr/TiO₂ 催化剂, 以 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外(FT-IR) 光谱、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis RDS)等手段对样品进行了表征, 以可见光催化降解亚甲基蓝为模型反应考察样品光催化活性. 结果表明, 催化剂的活性和结构随 Sr/Ti 摩尔比($n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$)的变化而变化, 当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti}) \leq 3/2$ 时, 催化剂呈由 TiO₂ 和 SrTiO₃ 组成的球状结构; 而当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ 在 3/2 与 4/1 之间时, 催化剂呈片状结构, 且随着 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ 增大, 催化剂组成由 SrTiO₃ 和 Sr₂TiO₄ 变为 Sr₂TiO₄ 和 Sr(OH)₂·H₂O; 当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})=9/1$ 时, 催化剂呈以 Sr(OH)₂·H₂O 为主的针状结构. 其中, $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})=4/1$ 的样品表现出最高的光催化活性, 一级反应速率为 SrTiO₃ 钙钛矿催化剂的 5.0 倍, 商用 P25 的 86.7 倍.

关键词: Sr/Ti 摩尔比例; 不同结构; 光催化; 亚甲基蓝; 可见光

中图分类号: O644

Preparation and Characterization of Sr/TiO₂ Catalysts with Different Structures and High Photocatalytic Activity under Visible Light

JIANG Xiao-Jia¹ JIA Jian-Ming¹ LU Han-Feng² ZHU Qiu-Lian² HUANG Hai-Feng^{1,*}¹College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China;²Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China)

Abstract: Sr/TiO₂ catalysts with different Sr/Ti molar ratios ($n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$) were synthesized by fractional precipitation. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry, and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrophotometry (UV-Vis RDS). The photocatalytic activity of the samples under visible light was determined using the photocatalytic degradation of methylene blue. The photocatalytic activities and structures of the catalysts changed with $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ molar ratio. When $n(\text{Sr})/n(\text{Ti}) \leq 3/2$, the catalysts, which were composed of TiO₂ and SrTiO₃, showed a globular structure. When $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ was between 3/2 and 4/1, the catalysts had a flaky structure. As the $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ increased, the composition of the catalysts changed from SrTiO₃ and Sr₂TiO₄ to Sr₂TiO₄ and Sr(OH)₂·H₂O. When the $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ ratio was 9/1, the catalyst mainly consisted of Sr(OH)₂·H₂O and exhibited an acicular structure. The sample with $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})=4/1$ exhibited the highest photocatalytic activity; its first-order reaction rate constant was 5.0 times as high as that of the perovskite catalyst SrTiO₃ and 86.7 times as high as that of the commercial Ti photocatalyst P25.

Key Words: Sr/Ti molar ratio; Different structure; Photocatalysis; Methylene blue; Visible light

Received: March 24, 2015; Revised: May 18, 2015; Published on Web: May 19, 2015.

*Corresponding author. Email: hhf66@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88320385.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21107096).

国家自然科学基金(21107096)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

随着人们对环境问题的广泛关注,半导体光催化技术成为了近几年的研究热点.¹⁻⁵目前,光催化技术主要应用于气相污染物、⁶染料废水⁷及其他特殊污染物⁸的净化.钙钛矿型 SrTiO_3 复合氧化物因其具有良好的光催化活性、高稳定性以及无毒等特点受到了国内外学者的广泛研究.⁹⁻¹²可见光响应的光催化活性是导带与价带之间新带隙的生成所导致的.¹³⁻¹⁵但由于 SrTiO_3 钙钛矿禁带宽度为3.2 eV左右,^{16,17}在紫外光下才能激发光生电子,且量子效率低,其应用受到了限制.而有研究^{18,19}发现构造不同的异质结构可以拓宽钙钛矿型 SrTiO_3 的光响应范围.Yang及其合作者²⁰成功合成了纳米管状的一维 SrTiO_3 ,认为催化剂的性能提高与其微观结构有关.Bi及其合作者²¹合成了异质结构的 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列,并发现过量的 NaOH 能够防止 TiO_2 的管状结构遭到破坏从而改善了催化剂的性能.

本文主要介绍了不同Sr/Ti摩尔比例且具有不同结构的 Sr/TiO_2 催化剂的制备,并考察了其随着Sr/Ti摩尔比例的变化对亚甲基蓝去除效率的影响.通过XRD、SEM、TEM、FT-IR、UV-Vis等表征手段探究了 Sr/TiO_2 催化剂结构的变化.

2 实验部分

2.1 Sr/TiO_2 光催化剂制备

取一定量钛酸四丁酯分散于乙醇中,并缓慢滴加氨水使pH值约为8,得到白色悬浮液,将悬浮液抽滤后得到凝胶状 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 白色沉淀;称取一定量的硝酸锶配成溶液,再与抽滤后的凝胶状 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉淀混合搅拌,旋转蒸干,后在110 °C下干燥12 h,研磨

后放置马弗炉程序升温焙烧,400 °C焙烧4 h,700 °C焙烧4 h,高温焙烧后得到核壳结构样品.实验中在钛酸四丁酯定量条件下,调节硝酸锶的投入量,根据二者投入量的不同摩尔比,分别得到Sr/Ti摩尔比为1/4、2/3、1/1、3/2、3/1、4/1和9/1的样品,标记为ST-1/4、ST-2/3、ST-1/1、ST-3/2、ST-3/1、ST-4/1、ST-9/1.

2.2 催化剂表征

XRD表征采用荷兰PANalytical公司的X'Pert PRO X射线衍射仪分析样品的物相,Ni滤波,使用Cu靶 K_α 辐射,工作电压为45 kV,工作电流为40 mA,扫描范围 2θ 为 $10^\circ-80^\circ$.

SEM表征采用Hitachi S-4700(II)型场发射扫描电镜观察样品形貌,加速电压为15 kV.测试前,为增加样品的导电性,将样品放在特制的试样架上,喷金1 min左右.

TEM表征采用荷兰FEI公司生产TecnaiG2 F30高分辨透射电子显微镜及能谱分析仪测定,测定前进行超声分散样品处理.

傅里叶红外光谱仪采用BRUCK公司的VERTX 70进行测试,扫描波数范围为 $400-4000\text{ cm}^{-1}$,扫描32次.

UV-Vis表征采用日本SHIMADZU公司生产的Spec TM-BWS003光谱仪测试,以 BaSO_4 为参比.

3 结果与讨论

3.1 样品XRD表征分析

图1(a)为不同Sr/Ti摩尔比 Sr/TiO_2 催化剂的XRD表征分析(2θ 范围为 $15^\circ-55^\circ$).结果显示,ST-1/4催化剂未出现 SrTiO_3 晶相(JCPDS No. 73-0661),其

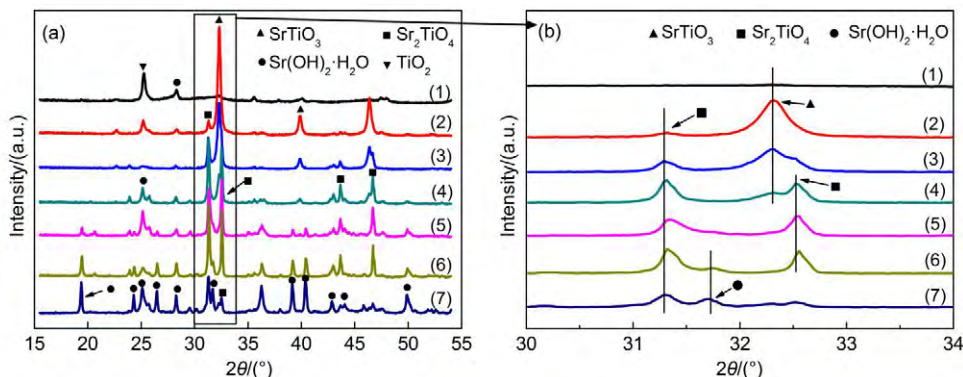


图1 不同Sr/Ti摩尔比例 Sr/TiO_2 催化剂的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of the Sr/TiO_2 catalysts with different Sr/Ti molar ratios

(1) ST-1/4; (2) ST-2/3; (3) ST-1/1; (4) ST-3/2; (5) ST-3/1; (6) ST-4/1; (7) ST-9/1.

ST-x: x is Sr/Ti molar ratio.

TiO₂ 晶相(JCPDS No. 21-1272) 表现为所有样品中结晶度最高, 此时 SrTiO₃ 高度分散在 TiO₂ 表面; ST-2/3 与 ST-1/1 催化剂则以 TiO₂ 晶相与 SrTiO₃ 晶相为主; 而高 Sr 含量的催化剂(ST-3/2、ST-3/1、ST-4/1) 出现了较为明显的 Sr₂TiO₄ 晶相(JCPDS No. 72-2040) 与 Sr(OH)₂·H₂O 晶相(JCPDS No. 28-1222), 当 Sr 含量继续增加时, 在 ST-9/1 催化剂中出现了大量 Sr(OH)₂·H₂O 晶相, 且伴随着微弱的 Sr₂TiO₄ 晶相. Sr(OH)₂·H₂O 是由于焙烧后的 SrO 吸附水后重新生成的.

图 1(b) 为不同 Sr/Ti 摩尔比 Sr/TiO₂ 催化剂的 XRD 特征峰谱图(2θ 范围为 30°–34°). 分析特征峰变化, Sr/TiO₂ 催化剂晶相的变化可分为三个阶段: 第一阶段为当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti}) \leq 3/2$ 时, 随着 Sr 含量增多, SrTiO₃ 晶相逐渐增强. 结合图 1(a), 样品的 TiO₂ 晶相逐渐减弱, 说明随着 Sr 含量增加, 更多的 Sr 与 Ti 结合生成了 SrTiO₃. 其中 ST-2/3 催化剂的 SrTiO₃ 晶相为不同 Sr 含量摩尔比样品中结晶度最高的. 第二阶段当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ 处于 3/2 与 4/1 之间时, XRD 图谱显示催化剂出现层状钙钛矿 Sr₂TiO₄ 晶相, 且结晶度随着 Sr 含量的增多而增大, 而 SrTiO₃ 晶相逐渐减弱直至消失. 其中, ST-3/1 催化剂的 SrTiO₃ 晶相完全消失. ST-4/1 催化剂在 $2\theta=31.75^\circ$ 处出现了不明显的 Sr(OH)₂·H₂O 晶相. 说明随着 Sr 含量的增加, SrTiO₃ 与 Sr 又逐渐结合生成了 Sr₂TiO₄, Sr 含量继续增加后产生了只含有 Sr 的 Sr(OH)₂·H₂O 相. 第三阶段即为

当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})=9/1$ 时, ST-9/1 催化剂上产生了更多 Sr(OH)₂·H₂O, 且 Sr₂TiO₄ 含量减少.

此外, ST-3/2、ST-3/1 与 ST-4/1 催化剂的 Sr₂TiO₄ 晶相与层状钙钛矿 Sr₂TiO₄ 晶相的标准 PDF 卡片对比, 出峰位置均存在着不同程度的高位偏移现象, 且 ST-4/1 催化剂偏移程度最大. 根据现代晶体学理论,^{22,23} 晶相图谱的微弱偏移意味着晶体产生了不同程度的晶格缺陷, 半导体晶格缺陷的产生将导致周围 O²⁻ 的产生, 即样品会产生不同程度的氧空位的缺失.¹⁴

图 2 为 ST-4/1 催化剂高温焙烧后分别置于空气环境与真空环境 12 h 前后形貌的变化图. 结果证实, 过量的 Sr 含量下的样品在高温焙烧下形成 SrO, 所以外观表现为坚硬的块状结构, 且与低 Sr 含量情况时样品呈白色不同而呈红褐色. 初始结块的催化剂样品在空气环境中放置一定时间后逐渐裂开, 并最终形成粉末, 样品增重明显. 隔绝空气后样品则在 12 h 内无变化, 重量几乎不变. 表明 SrO 确实能在空气中能与水分子迅速结合生成 Sr(OH)₂·H₂O.

3.2 样品 SEM 与 TEM 表征分析

图 3 为不同 Sr/Ti 摩尔比 Sr/TiO₂ 催化剂的扫描电镜 (SEM) 表征分析. 结果显示, 基于 Sr/Ti 摩尔比例调节下, 分步沉积法制备的 Sr/TiO₂ 催化剂的形貌具有三个阶段的变化: $n(\text{Sr})/n(\text{Ti}) \leq 3/2$ 时, 即主要存在 TiO₂ 和 SrTiO₃ 时, 样品呈现小颗粒形貌, 且具有一

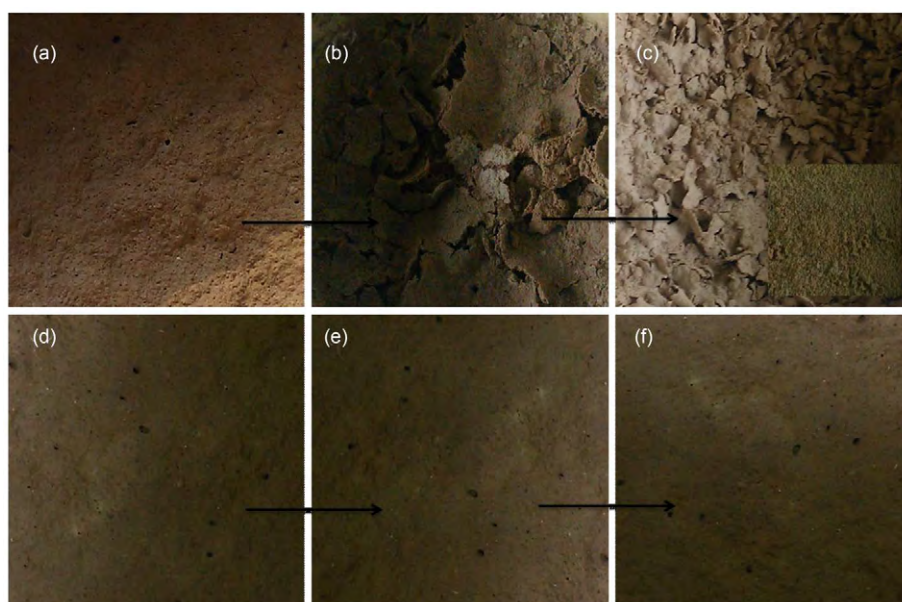


图 2 ST-4/1 样品在 12 h 中形貌的变化照片

Fig.2 Morphology changes of ST-4/1 in 12 h

(a) general environment 0 h; (b) general environment 6 h; (c) general environment 12 h;
(d) dry environment 0 h; (e) dry environment 6 h; (f) dry environment 12 h

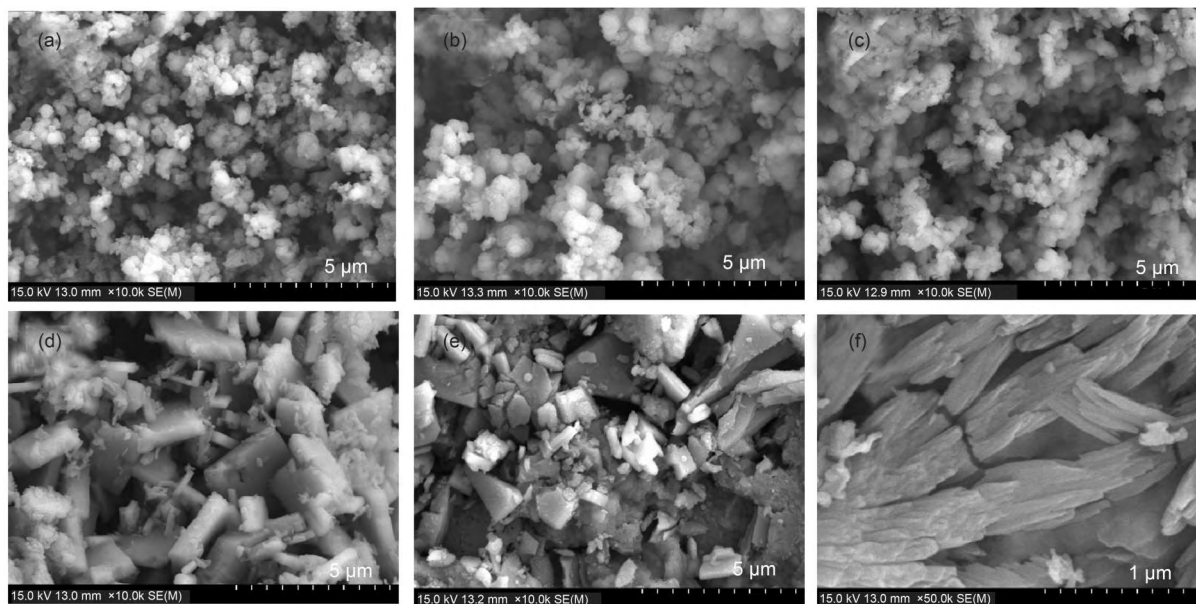


图3 不同Sr/Ti摩尔比Sr/TiO₂光催化剂的SEM图

Fig.3 SEM images of Sr/TiO₂ catalysts with different Sr/Ti molar ratios

(a) ST-1/4; (b) ST-1/1; (c) ST-3/2; (d) ST-3/1; (e) ST-4/1; (f) ST-9/1

定的聚集现象;当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ 处于3/2与4/1之间时,样品开始出现片状形貌,且随着Sr含量比例增加,片状结构明显;而 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})=9/1$ 时,针状结构的 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 已成为催化剂主要形貌.²⁴

图4为不同Sr/Ti摩尔比Sr/TiO₂催化剂的高分辨透射电镜(HRTEM)表征,大图为5 nm尺寸下的样品高分辨率图谱,小图为0.2–1.0 μm不同尺寸下的样品全貌.结果进一步证实,样品形貌与晶型的

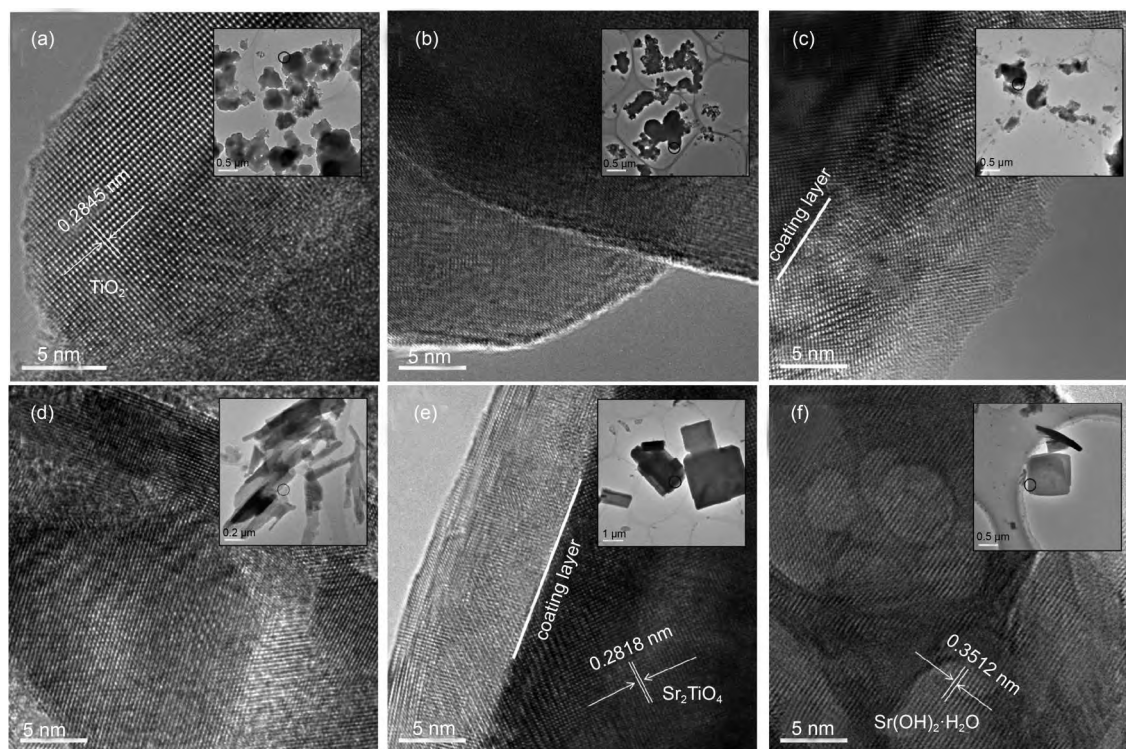


图4 不同Sr/Ti摩尔比Sr/TiO₂光催化剂的TEM图

Fig.4 TEM images of Sr/TiO₂ catalysts with various Sr/Ti molar ratios

(a) ST-1/4; (b) ST-1/1; (c) ST-3/2; (d) ST-3/1; (e) ST-4/1; (f) ST-9/1

改变随着 Sr/Ti 摩尔比的变化也可分为 3 个阶段。 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti}) \leq 3/2$ 时, 样品颗粒呈球状, 且具有一定的团聚现象; $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ 处于 3/2 与 4/1 之间时, 样品结构由球状转变为片状. 且 ST-4/1 样品的片状结构最为规整及明显, 且出现了明显的分界. 而 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})=9/1$ 时, 样品片状结构逐渐减少, 可以看到片状明显的变薄. 结合 XRD 表征分析, 此时针状结构的 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 已经逐步取代了片状结构的 Sr_2TiO_4 .

3.3 红外吸收光谱表征分析

图 5 为不同 Sr/Ti 摩尔比 Sr/TiO₂ 催化剂的固体粉末红外吸收光谱表征. 结果表明, 催化剂 ST-4/1 在近红外区出现了较为明显的 -OH 基团的红外峰^{25,26} (峰位 3592 cm⁻¹), 证实样品表面中含有 Sr(OH)₂ 成分. 而在中段区, 所有样品均出现了 CO₂ 的吸收峰 (2361 与 2342 cm⁻¹) 和 NO₃⁻ 的特征振动吸收带^{25,27} (1451 cm⁻¹). CO₂ 吸收峰的出现由于空气中 CO₂ 的影响, 而 NO₃⁻ 吸收峰的出现是由于 Sr(NO₃)₂ 在 700 °C 高温焙烧下硝酸盐残留的原因. 在远红外区, ST-4/1 与 ST-9/1 均出现了不同强度的红外峰 (1026 cm⁻¹). 根据文献报道,²⁸ 此为配位不饱和的晶格氧 O²⁻ 峰.

3.4 紫外漫反射光谱 UV-Vis 分析

图 6 为不同 Sr/Ti 摩尔比样品的紫外可见漫反射光谱图. 根据图 6 结果, 不同 Sr 含量比例 Sr/TiO₂ 催化剂均在可见光区域内的 490 nm 波长左右发生吸收. 结合形貌变化, 低 Sr 含量下, 样品可见光吸收均随着 Sr 含量比例增大而变强. ST-4/1 催化剂的可见光吸收最强. 而 ST-9/1 催化剂可见光吸收强度下降但依旧高于 ST-3/2 催化剂. 结合 XRD 表征分析, 结果表明片状钙钛矿 Sr₂TiO₄ 的存在更有利于对可

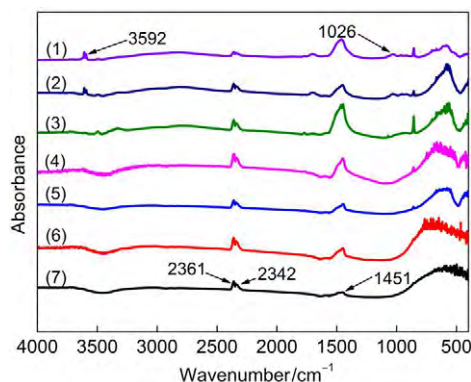


图 5 不同 Sr/Ti 摩尔比 Sr/TiO₂ 光催化剂红外吸收光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of Sr/TiO₂ catalysts with various Sr/Ti molar ratios

(1) ST-9/1; (2) ST-4/1; (3) ST-3/1; (4) ST-3/2; (5) ST-1/1; (6) ST-2/3; (7) ST-1/4

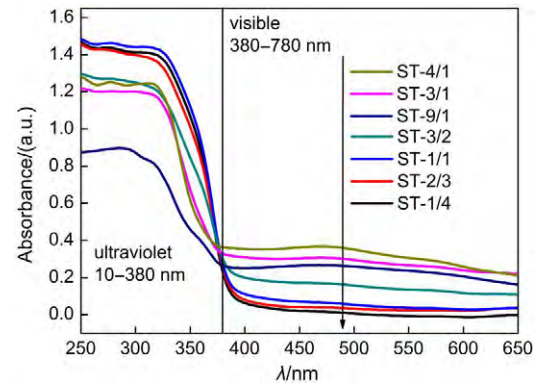


图 6 不同 Sr/Ti 摩尔比 Sr/TiO₂ 光催化剂紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Sr/TiO₂ photocatalysts with various Sr/Ti molar ratios

见光的吸收. 而 Sr(OH)₂ · H₂O 则会降低样品可见光的吸收.

3.5 催化剂的光催化活性

为排除 Sr/TiO₂ 催化剂对于亚甲基蓝的吸收作用影响, 样品先于暗箱环境吸附 20 min. 图 7 为不同 Sr/Ti 摩尔比的 Sr/TiO₂ 催化剂 20 min 暗箱吸附实验数据. 结果显示, 不同 Sr/Ti 摩尔比的 Sr/TiO₂ 催化剂在 20 min 内对于亚甲基蓝的吸附降解效率很低, 且在 20 min 均匀混合后吸附趋于饱和状态. 从图 7 可知, Sr 含量增加也有利于污染物在催化剂表面的吸附, 表面吸附量增加, 表明催化剂表面反应物浓度增加, 从而提高了催化反应速率.

实验过程中排除吸附作用的影响. 图 8 与图 9 为可见光照射下锶钛光催化剂催化降解亚甲基蓝的活性数据比较, 速率常数计算采用一级动力学方程式.^{29,30} 结果显示, 当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti}) \leq 3/2$ 时, 样品可见

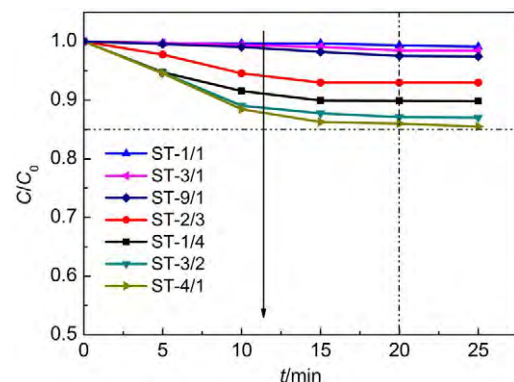


图 7 不同 Sr/Ti 摩尔比 Sr/TiO₂ 光催化剂对亚甲基蓝的暗箱吸附作用

Fig. 7 Adsorption of camera obscura for methylene blue by Sr/TiO₂ photocatalysts with different Sr/Ti molar ratios

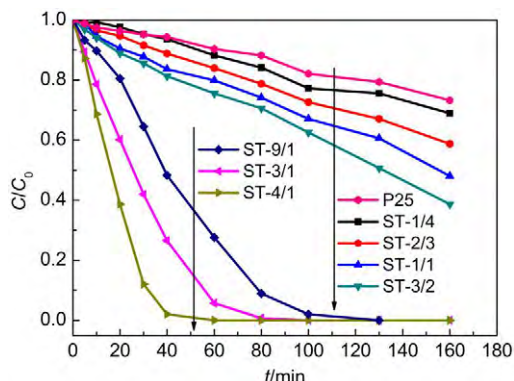


图8 可见光下P25及不同Sr/Ti摩尔比例Sr/TiO₂光催化剂对亚甲基蓝的降解作用

Fig.8 Degradation of P25 and Sr/TiO₂ photocatalysts with different Sr/Ti molar ratios for methylene blue under visible light

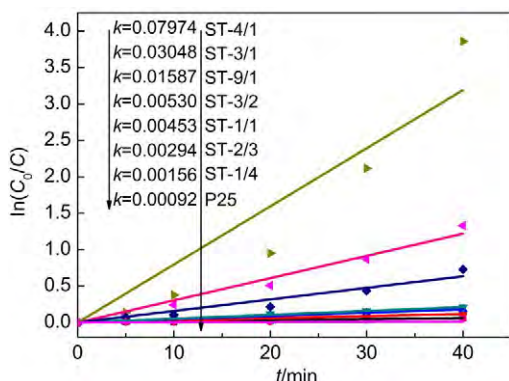


图9 可见光下不同Sr/Ti摩尔比Sr/TiO₂光催化剂降解亚甲基蓝的一级反应速率常数

Fig.9 First-order reaction rate contents of Sr/TiO₂ photocatalysts with different Sr/Ti molar ratios for degradation of methylene blue under visible light

光下催化降解的一级反应速率常数在同一个数量级上, 反应速率随着 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ 比例的变大而增大, ST-1/1 的一级反应速率为同等光照条件下商用二氧化钛 P25 的 11.9 倍; 而当 Sr 含量适当增加时, 样品光催化活性得到大幅提高, 一级反应速率相对低 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ 比例时提高了几个数量级. 其中, ST-4/1 催化剂表现出最高的光催化活性, 其一级反应速率常数为 SrTiO₃ 钙钛矿催化剂的 5.0 倍, 为商用 P25 的 86.7 倍.

图 10 为不同 Sr/Ti 摩尔比的 Sr/TiO₂ 催化剂形貌与光催化模型示意图, 在低 Sr 含量下, 样品随 Sr 含量的增加其可见光催化活性提高归因于 SrTiO₃ 晶相, 在可见光范围内, SrTiO₃ 的增加利于样品的光催化活性提高.^{31,32} 而当 Sr 含量继续增加至 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})=1$ 时, 样品可见光催化活性的大幅提高, 归因于片

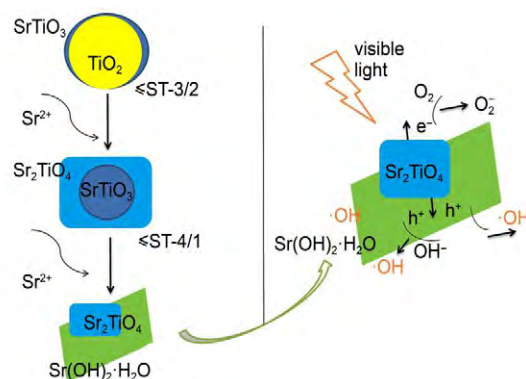


图10 不同Sr/Ti摩尔比例Sr/TiO₂光催化剂形貌变化与ST-1/1的光催化模型示意图

Fig.10 Morphology change of Sr/TiO₂ photocatalysts with different Sr/Ti molar ratios and schematic diagram of photocatalytic model of ST-1/1 catalyst

状钙钛矿 Sr₂TiO₄ 晶相, 根据文献报道,³³ 电子掺杂的 Sr₂TiO₄ 具有良好的电传导性, 导致 Sr₂TiO₄ 成为很好的电子转移层, 在光催化过程中, 受光照射产生的电子将很快转移到 Sr₂TiO₄ 表面, 有效降低了电子与空穴的复合几率.

光催化剂的吸光性能和吸附作用是影响光催化效率的一个重要因素. 结合紫外-可见漫反射光谱表征, 其对于可见光的吸光性能恰好反映了对应样品的光催化活性数值, 吸附作用也是如此. 随着反应物在催化剂表面吸附, 浓度随之增加, 从而也提高了催化活性.

4 结论

通过分步沉积法成功制备了不同 Sr/Ti 摩尔比的 Sr/TiO₂ 催化剂. 不同 Sr/Ti 摩尔比例下, Sr/TiO₂ 催化剂呈现出不同结构形貌与光催化活性. 在 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti}) \leq 3/2$ 情况下, Sr/TiO₂ 催化剂呈现以 TiO₂ 和 SrTiO₃ 组成的球状结构, 可见光催化活性因 SrTiO₃ 晶相的增加而提高; 当 $n(\text{Sr})/n(\text{Ti})$ 处于 3/2 与 4/1 之间时, 样品呈现规则的片状结构, 且随着 Sr/Ti 摩尔比例增大, 催化剂组成由 SrTiO₃ 和 Sr₂TiO₄ 变为 Sr₂TiO₄ 和 Sr(OH)₂·H₂O, 当出现 Sr₂TiO₄ 时, 由于 Sr₂TiO₄ 具有良好的电传导性, 导致 Sr₂TiO₄ 成为很好的电子转移层, 在光催化过程中, 受光照射产生的电子将很快转移到 Sr₂TiO₄ 表面, 有效降低了电子与空穴的复合几率, 催化剂对可见光催化活性大幅提高. 其中, ST-4/1 催化剂表现出最高的光催化活性, 其一级反应速率常数为 SrTiO₃ 钙钛矿催化剂的 5.0 倍, 为商用 P25 的 86.7 倍.

References

- (1) Hu, P.; Hou, D.; Shi, H.; Chen, C.; Huang, Y.; Hu, X. *Applied Surface Science* **2014**, *319*, 244. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.141
- (2) Leong, K. H.; Gan, B. L.; Ibrahim, S.; Saravanan, P. *Applied Surface Science* **2014**, *319*, 128. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.06.153
- (3) Dong, F.; Xiong, T.; Sun, Y.; Zhao, Z.; Zhou, Y.; Feng, X.; Wu, Z. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 10386. doi: 10.1039/C4CC02724H
- (4) Dong, F.; Li, Q.; Sun, Y.; Ho, W. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 4341. doi: 10.1021/cs501038q
- (5) Xiong, T.; Huang, H.; Sun, Y.; Dong, F. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 6118. doi: 10.1039/C5TA00103J
- (6) Dong, F.; Wang, Z.; Li, Y.; Ho, W.; Lee, S. C. *Environmental Science & Technology* **2014**, *48*, 10345. doi: 10.1021/es502290f
- (7) Huang, X.; Chen, H. *Applied Surface Science* **2013**, *284*, 843. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.019
- (8) Wang, Y.; Li, J.; Peng, P.; Lu, T.; Wang, L. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 5276. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.02.050
- (9) Kurokawa, H.; Yang, L.; Jacobson, C. P.; De Jonghe, L. C.; Visco, S. J. *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 510. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.048
- (10) Kuwata, N.; Sata, N.; Saito, S.; Tsurui, T.; Yugami, H. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2347. doi: 10.1016/j.ssi.2006.05.043
- (11) Xie, J.; Ji, T. H.; Ouyang, X. H.; Mao, Z. Y.; Shi, H. J. *Solid State Communications* **2008**, *147*, 226. doi: 10.1016/j.ssc.2008.05.026
- (12) Ge, W. W.; Zhu, C. H.; An, H. P.; Li, Z. Z.; Tang, G. D.; Hou, D. L. *Ceramics International* **2014**, *40*, 1569. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.044
- (13) Jing, L.; Xin, B.; Yuan, F.; Xue, L.; Wang, B.; Fu, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17860. doi: 10.1021/jp063148z
- (14) Sulaeman, U.; Yin, S.; Sato, T. Effect of Sr/Ti Ratio on the Photocatalytic Properties of SrTiO₃. In *Materials Science and Engineering*, 3rd International Congress on Ceramics, Osaka, Japan, Nov 14–18, 2010; IOP Science: England, 2011.
- (15) Xu, J.; Wei, Y.; Huang, Y.; Wang, J.; Zheng, X.; Sun, Z.; Fan, L.; Wu, J. *Ceramics International* **2014**, *40*, 10583. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.037
- (16) Konta, R.; Ishii, T.; Kato, H.; Kudo, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 8992. doi: 10.1021/jp049556p
- (17) Wang, C.; Qiu, H.; Inoue, T.; Yao, Q. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 12507. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.059
- (18) Sulaeman, U.; Yin, S.; Sato, T. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 103102. doi: 10.1063/1.3486466
- (19) Ohno, T.; Tsubota, T.; Nakamura, Y.; Sayama, K. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *288*, 74. doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.035
- (20) Yang, G. R.; Yan, W.; Wang, J. N.; Zhang, Q.; Yang, H. H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2014**, *71*, 159. doi: 10.1007/s10971-014-3346-0
- (21) Jiao, Z. B.; Chen, T.; Yu, H. C.; Wang, T.; Lu, G. X.; Bi, Y. P. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *419*, 95. doi: 10.1016/j.jcis.2013.12.056
- (22) Lu, P. W. *Fundamentals of Inorganic Materials Science*; Wuhan University of Technology Press: Wuhan, 2006. [陆佩文. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2006.]
- (23) Chen, J. Z. *Modern Crystal Chemistry*; Science Press: Beijing, 2010. [陈敬中. 现代晶体化学. 北京: 科学出版社, 2010.]
- (24) Feng, X. L.; Wang, G. Y. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)* **2005**, *28*, 76. [冯秀丽, 王公应. 长春理工大学学报(自然科学版), **2005**, *28*, 76.]
- (25) Gao, Y. F.; Masuda, Y.; Yonezawa, T.; Koumoto, K. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 5006. doi: 10.1021/cm020358p
- (26) Huang, S. T.; Lee, W. W.; Chang, J. L.; Huang, W. S.; Chou, S. Y.; Chen, C. C. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2014**, *45*, 1927. doi: 10.1016/j.jtice.2014.02.003
- (27) Yuvaraj, S.; Lin, F. Y.; Chang, T. H.; Yeh, C. T. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 1044. doi: 10.1021/jp026961c
- (28) Cai, S.; Xu, Y. D.; Cai, S.; Li, X. S.; Huang, J. S.; Guo, X. X. *Chinese Journal of Catalysis* **1996**, *17*, 22. [余林, 徐奕德, 蔡晟, 李新生, 黄家生, 郭燮贤. 催化学报, **1996**, *17*, 22.]
- (29) Yu, C.; Fan, C.; Yu, J. C.; Zhou, W.; Yang, K. *Materials Research Bulletin* **2011**, *46*, 140. doi: 10.1016/j.materresbull.2010.08.013
- (30) Tennakone, K.; Ileperuma, O. A.; Bandara, J. M. S.; Kiridena, W. C. B. *Semiconductor Science and Technology* **1992**, *7*, 423
- (31) Yang, L. B.; Jing, L. Q.; Li, S. D.; Jiang, B. J.; Fu, W.; Fu, H. G. *Chemical Journal of Chinese Universities* **2007**, *28*, 415. [杨立滨, 井立强, 李姝丹, 蒋保江, 付薇, 付宏刚. 高等学校化学学报, **2007**, *28*, 415.]
- (32) Xu, Y. L. *Fundamentals of Oxide and Compound Semiconductor*; Xidian University Press: Xian, 1991. [徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991.]
- (33) Lee, K. H.; Ishizaki, A.; Kim, S. W.; Ohta, H.; Koumoto, K. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 033702.