

FeOOH-RGO气凝胶光催化苯制备苯酚探索性教学实验设计

蔡静宇^{1,2}, 苗晓雨¹, 赵玉来¹, 肖龙强^{1,*}

¹福州大学石油化工学院, 福州 350108

²清源创新实验室, 福建 泉州 362801

摘要: 针对苯到苯酚制备过程选择性低的问题, 介绍了新型探索性实验设计, 引导学生以光催化苯制苯酚作为研究对象, 通过溶胶-凝胶法制备FeOOH还原氧化石墨烯复合气凝胶, 并探究其在光催化苯羟基化制苯酚中的性能。本实验以实现温和条件下提高苯制苯酚选择性为目标, 对于培养学生创新思维、提高创新能力与实践能力具有积极的作用。

关键词: 还原氧化石墨烯; 气凝胶; 光催化; 芬顿反应; 探索性实验

中图分类号: G64; O6

Exploratory Teaching Experiment Design of FeOOH-RGO Aerogel for Photocatalytic Benzene to Phenol

Jingyu Cai^{1,2}, Xiaoyu Miao¹, Yulai Zhao¹, Longqiang Xiao^{1,*}

¹ College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China.

² Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, Fujian Province, China.

Abstract: To address the issue of low selectivity in the benzene to phenol preparation process, a novel exploratory experimental design is introduced. Students are guided to investigate the performance of FeOOH-reduced graphene oxide (RGO) composite aerogels prepared *via* the sol-gel method in the photocatalytic hydroxylation of benzene to phenol. The objective of this experiment is to achieve improved selectivity of benzene to phenol under mild conditions. This experiment plays a positive role in cultivating students' innovative thinking, enhancing their innovation and practical abilities.

Key Words: Reduced graphene oxide; Aerogel; Photocatalysis; Fenton reaction; Exploratory experiment

随着社会飞速发展, 科技不断进步, 人才已经成为制约我国经济发展的关键因素。高校毕业生是当今社会最主要的人力资源, 培养适应社会发展的高素质、创新型人才是教学设计的重要任务。设计性实验是一种结合教学又独立于教学的探索性实验, 可以使学生在综合掌握多门学科知识的基础上, 通过设计实验方案来更加深入地掌握实验原理, 了解仪器设备的性能并正确使用仪器, 提高学生发现问题和解决问题的能力。

苯酚又名羟基苯, 化学分子式为C₆H₅OH, 在工业上可用于生产双酚A、环己酮等化工产品及中间体^[1]。目前国际上约有90%的苯酚是通过异丙苯法制备, 但异丙苯法存在生产流程长和产量低等弊端, 生产中存在易爆的中间产物等隐患^[2,3]。与之相比, 用N₂O、H₂O₂以及O₂等氧化剂一步法羟基化

收稿: 2023-11-07; 录用: 2024-01-03; 网络发表: 2024-01-31

*通讯作者, Email: xiaolq@fzu.edu.cn

基金资助: 福建省自然科学基金项目(2022J05128); 福建省中青年教师教育科研项目(JAT200003)

制苯酚是人们所期望的绿色工艺。其中 H_2O_2 是苯羟基化制苯酚的主要氧化剂，反应副产物为 H_2O ，原子利用率高且对环境没有污染，反应式如图1所示^[4,5]。催化剂能够影响双氧水的转化率，含铁催化剂价格相对低廉，且苯转化率和苯酚的产率均较高。光催化技术具有能耗低、绿色环保等优势，在利用太阳光方面有着巨大的发展潜力，为实验设计提供了一个理想方案^[6]。秉承化工专业实验的新型教学理念，引导学生以光催化苯制苯酚作为研究对象，有利于提高学生的创新思维和运用知识的能力，培养符合社会需求的复合型人才。

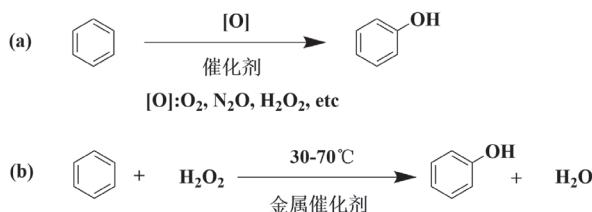


图1 苯氧化和 H_2O_2 催化氧化苯合成苯酚示意图

光芬顿技术将光与芬顿试剂联用，不仅可以提高氧化效率，缩短反应时间，还可以减少 H_2O_2 的消耗量，使反应在更宽的pH范围内进行^[7]。本实验通过溶胶-凝胶法制备出 FeOOH 还原氧化石墨烯(FeOOH-RGO)复合气凝胶，表征将RGO作为 FeOOH 载体后发生的变化并探讨其反应机理，发现RGO的加入有利于光吸收、提高导电性能； FeOOH-RGO 材料对苯光催化制苯酚具有良好的选择性。本教学实验拟引入到大三开设的“化工排除障碍型实验”和“化工综合型实验”中，引导学生了解认识光催化基本理论，基于学生前两年所学的物理化学、无机化学、仪器分析等基础课程，相关专业学生有望通过该实验深入了解 FeOOH-RGO 复合气凝胶在催化苯制备苯酚过程的应用。通过探索性的教学模式引导学生形成良好的科研思维，鼓励学生综合运用所学的理论知识，不仅能够使学生提前接触科学研究的前沿领域，开拓科研视野、培养创新思维，还有利于提高学生的动手能力和环保理念。

1 实验目的

- (1) 学习光催化技术发展历史并进一步理解光催化基本理论及工艺应用；
- (2) 探究 FeOOH-RGO 气凝胶结构对反应性能的影响，并进一步对反应机理做出解释；
- (3) 通过设计实验方案来更加深入地掌握实验原理，了解仪器设备的性能并正确使用仪器，提高学生发现问题和解决问题的能力；
- (4) 了解前沿课题的研究进展，培养创新思维，提高学生动手能力和环保理念。

2 实验原理

当能量大于或等于能隙的光照射到半导体纳米粒子上时，其价带中的电子将被激发跃迁到导带，在价带上留下相对稳定的空穴，从而形成电子-空穴对。本实验原理是利用可见光来激发 FeOOH 半导体，利用产生的电子和空穴与过氧化氢反应产生 $\cdot\text{OH}$ ，进一步与苯反应生成苯酚。还原氧化石墨烯气凝胶在能量储备与转化以及太阳光热转换等领域具有巨大的应用潜力^[8-10]。通过溶胶-凝胶法改良光催化剂，将 FeOOH 负载在RGO气凝胶上有望提高其导电性和光利用率，从而提高光催化性能。

3 试剂与仪器

试剂：石墨($\geq 99.85\%$)，硝酸钠($\geq 99.0\%$)，双氧水($\geq 30.0\%$)，浓氨水(25%–28%)，硝酸铁($\geq 98.5\%$)、乙醇($\geq 95.0\%$)、十八烷基三氯硅烷(95%)，浓硫酸(95.0%–98.0%)、高锰酸钾($\geq 99.5\%$)、盐酸(36.0%–38.0%)、半胱氨酸($\geq 98.5\%$)、水合肼($\geq 35\%$)、苯($\geq 99.8\%$)均购自国药集团化学试剂有限公司。

仪器: X'Pert 3 Powder型多功能粉末X射线衍射仪(荷兰PANalytical公司), Cary 7000型分光光度计(美国Agilent公司), 电化学工作站(美国Gamry公司), Alliance e2695型液相色谱仪(美国Waters公司), 5975C MSD型气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司)。

4 实验步骤

4.1 FeOOH-RGO气凝胶的制备

4.1.1 氧化石墨烯(GO)的制备

将160 mL浓硫酸加至盛有5 g石墨和8 g NaNO₃的烧杯中, 在250 r·min⁻¹转速下搅拌30 min。将烧杯放入冰浴(< 5 °C)中, 分批缓慢加入30 g高锰酸钾, 然后将混合后的溶液在40 °C下加热24 h。反应结束后, 在磁搅拌条件下加入200 mL去离子水, 并向悬浮液中加入150 mL H₂O₂。将悬浮液分批以10000 r·min⁻¹的转速进行离心, 收集固体并加入1000 mL稀HCl, 以500 r·min⁻¹的转速搅拌30 min。用去离子水多次洗涤、离心, 直至离子浓度小于10 mg·L⁻¹。通过制备流程, 学生可以通过动手操作详细地了解氧化石墨烯的制备过程, 便于后面对其表征数据的分析和总结。

4.1.2 FeOOH-RGO-X (X = 1、2、3)气凝胶的制备

将100、200、300 mg GO和200 mg半胱氨酸加至盛有100 mL去离子水的烧杯中, 搅拌至溶解后, 加入50 mg硝酸铁, 搅拌30 min。再加入4 mL水合肼和不同量的浓氨水(20、40、60 mL), 样品标注为FeOOH-RGO-1、FeOOH-RGO-2、FeOOH-RGO-3。将三个样品在95 °C下油浴3 h, 抽滤后烘干。在这部分实验教学中, 教师可引导学生充分理解不同含量的RGO对样品可见光的吸收和导电性能的影响, 以使學生更好地理解其对催化性能的影响。

4.1.3 光催化活性测试

苯羟基化反应通过PCX-50B Discover多通道光催化反应系统(北京泊菲莱公司)进行。首先在反应瓶中依次加入催化剂20 mg、去离子水25 mL和苯443 μL, 搅拌30 min; 再加入5 mmol H₂O₂ (30 wt%) (质量分数)反应8 h; 最后加入25 mL乙醇, 取部分溶液, 经过滤后用气相色谱和液相色谱对产物进行定量和定性分析。催化剂用乙醇洗涤、离心3遍后, 置于60 °C真空烘箱中干燥3 h以进行重复测试

4.2 本实验可能的危害及预案

本教学实验会使用强酸和强氧化剂并产生废液。在实验前需要给学生分发口罩、手套、实验服及护目镜等防护器具并督促学生全部佩戴, 实验过程中产生的废液需要严格按照废液管理办法进行收集处理。实验过程中应尤其注意: 加高锰酸钾时务必分批缓慢加入, 并控制温度在5 °C以下。浓硫酸是一种极强的腐蚀剂, 若实验过程中不小心沾到皮肤上, 应立即用大量清水冲洗至少20 min, 用碱性物质如碳酸氢钠中和后立即就医, 并在医生指导下进行消毒、包扎和观察。

5 实验结果与分析

5.1 FeOOH和FeOOH-RGO-X (X = 1、2、3)气凝胶的结构和光吸收表征

本实验通过对材料进行X射线衍射测试, 分析其衍射图谱来获得材料内部结构信息。图2a表明FeOOH衍射峰位置与γ-FeOOH的标准谱图(PDF#01-0136)基本相同, 说明合成出的FeOOH结构为γ相。FeOOH-RGO-1气凝胶图像中不仅出现了对应于FeOOH的衍射峰, 还在24.5°附近出现了宽而弱、对应于石墨的非晶散射峰, 证实了RGO的成功引入。实验过程中引导学生进行思考, FeOOH-RGO-2和FeOOH-RGO-3中FeOOH的主峰 $2\theta = 14.3^\circ$ 衍射峰强度下降, 可能是由于RGO含量增加、FeOOH含量减少所致。

为了让学生更直观了解光催化性能和光吸收能力具有非常紧密的关系, 本实验通过紫外-可见漫反射光谱测试(UV-Vis DRS)对FeOOH-RGO-X进行光吸收能力测试。图2b表明FeOOH的吸收带边约为568 nm, 根据半导体的带边波长(λ_g)与半导体的禁带宽度(E_g)两者存在 $E_g \approx 1240/\lambda_g$ 的关系可知, FeOOH的带宽约为2.18 eV。RGO的加入使FeOOH-RGO-1、FeOOH-RGO-2、FeOOH-RGO-3气凝胶的

吸收带边分别延长到571、580、589 nm，带宽约为2.17、2.14、2.11 eV。进一步增加RGO的含量，气凝胶显示出更高的可见光吸收强度，说明FeOOH-RGO-X气凝胶中RGO的引入有助于提高样品对可见光的吸收。实验过程中可以引导学生认识物质特征吸收峰的基本属性，并让学生课后通过查阅资料列举实例。

本部分教学主要涉及到XRD和UV-Vis DRS仪器分析，基于学生前两年所学的物理化学、无机化学、仪器分析等基础课程，本实验在这一部分主要侧重在仪器的操作以及对气凝胶XRD衍射峰和光谱吸收峰的分析，可能存在的问题是，部分学生在操作时压片不到位导致出峰完全或峰位置不正确，应在教学中突出这部分的讲授。

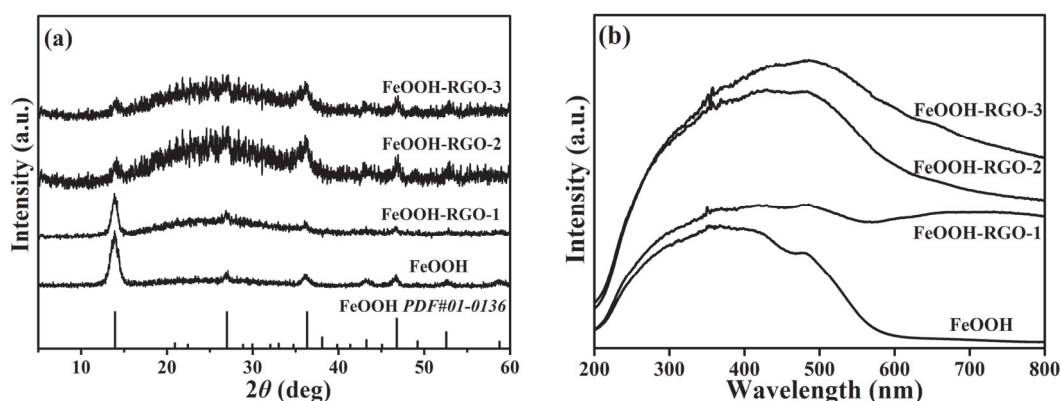


图2 FeOOH和FeOOH-RGO-X气凝胶的XRD (a)和UV-Vis DRS (b)

为了明确RGO含量的增加，我们对其进行了热重分析。如图3所示，在空气中记录FeOOH-RGO-X气凝胶50–700 °C失重曲线，结果表明FeOOH-RGO-1、FeOOH-RGO-2、FeOOH-RGO-3残重分别为14.9%、11.6%和6.8%，即FeOOH含量逐渐下降、RGO含量逐渐增加。所得到的气凝胶的电镜图像如图4所示，样品由相互连接的RGO纳米片形成三维多孔网络。从透射电镜图可以看出，尺寸约为200 nm的FeOOH纳米颗粒分布在RGO纳米片的表面。采用N₂吸附-脱附法研究了样品的BET比表面积和孔结构。如图5所示，原始FeOOH的BET比表面积仅为29 m²·g⁻¹，加入RGO后样品FeOOH-RGO-1、FeOOH-RGO-2和FeOOH-RGO-3的BET比表面积分别提高到66、82和121 m²·g⁻¹，等温线从III型向IV型转变可能是因为RGO的引入毛细凝聚现象产生。孔径分布图证实了RGO的引入可以增加复合材料在2–18 nm之间的介孔含量，且平均孔径随RGO加入量增加逐渐变大。

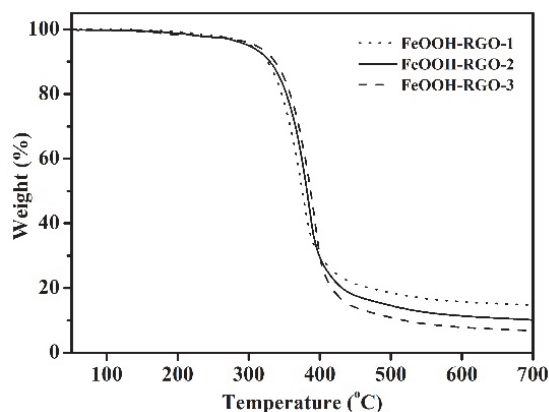


图3 50–700 °C空气中FeOOH-RGO-X复合气凝胶的热重图

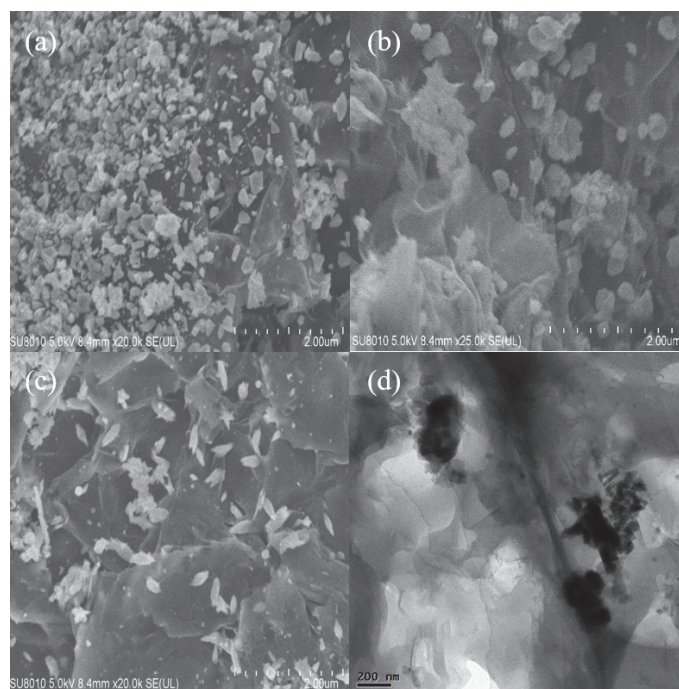


图4 (a) FeOOH-RGO-1、(b) FeOOH-RGO-2、(c) FeOOH-RGO-3气凝胶的扫描电镜图；
(d) FeOOH-RGO-2气凝胶的透射电镜图

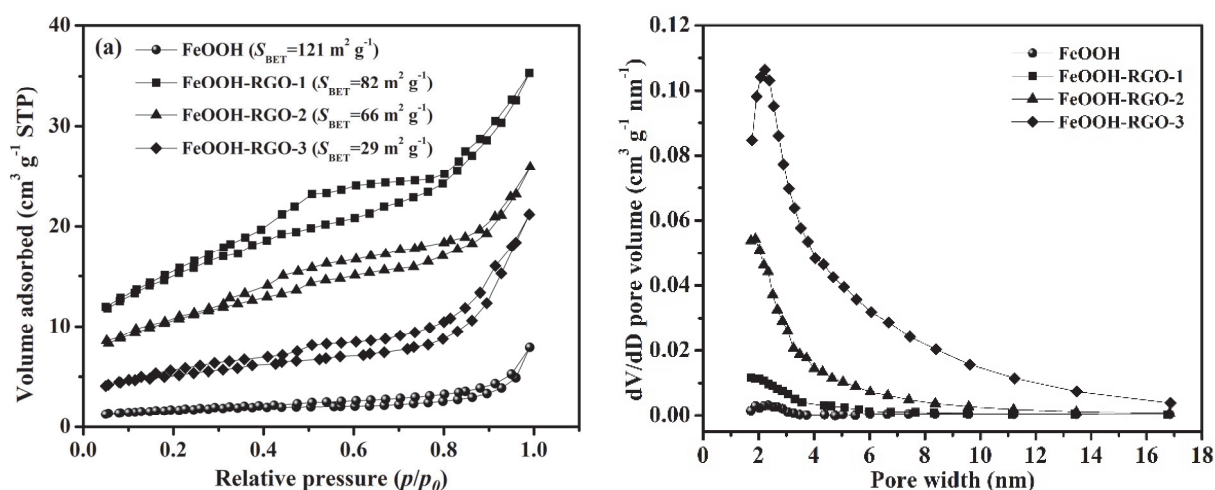


图5 FeOOH和FeOOH-RGO-X气凝胶的N₂吸附-脱附等温线(a)和BJH孔径分布曲线(b)

5.2 FeOOH和FeOOH-RGO-X气凝胶的电化学测试

为了进一步理解光催化技术中电子-空穴分离与能带位置关系，引导学生对其进行电化学阻抗和莫特-肖特基(Mott-Schottky)测试。图6a表明FeOOH的阻抗大于FeOOH-RGO-X，可能是因为RGO的加入降低了催化剂的电化学阻抗，提高了导电性能。为了使更深入了解莫特-肖特基测试的意义，可以在课前讲授测试原理和曲线的分析方法，也有利于学生后期更好地分析实验数据，根据实验数据思考实验优化方案。从图6b可以看出样品的莫特-肖特基曲线的斜率均为正值，说明所测样品为n型半导体。FeOOH曲线外延与横轴交于-0.29 V (vs. Ag/AgCl)，此值即为FeOOH的平带电位。一般对于n型半导体，导带底电势(E_{CB})位置与平带电势一致，可认为平带电势为导带底位置^[11,12]，因此

FeOOH的 $E_{\text{NHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\ominus} = -0.29 \text{ eV} + 0.2 \text{ eV} = -0.09 \text{ eV}$ ，通过UV-Vis DRS分析得知FeOOH带隙宽度为2.18 eV，根据公式 $E_g = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}}$ 可得，其价带电势(E_{VB})为2.09 eV (vs. NHE)。同理可得，FeOOH-RGO-1、FeOOH-RGO-2、FeOOH-RGO-3的导带电势分别为-0.11、-0.13、-0.27 eV，价带电势分别为2.06、2.01、1.84 eV。这部分是本实验教学的重点，电化学阻抗变化可以让学生对光催化性能和导电性关系有直观的感受，同时通过莫特-肖特基让学生了解导带、价带等专有名词的含义，初步理解能带位置的意义。

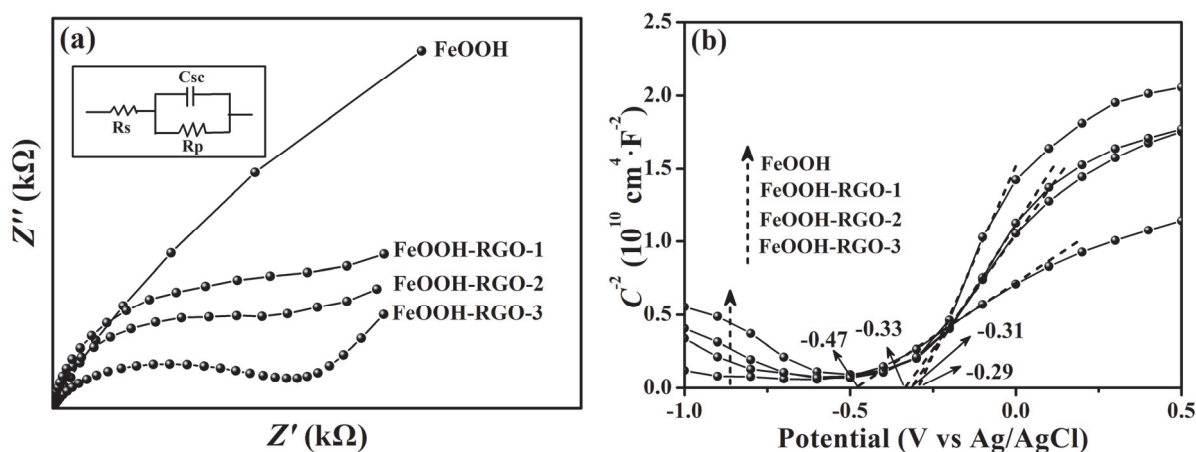


图6 FeOOH和FeOOH-RGO-X气凝胶的电化学阻抗(a)和莫特-肖特基测试图(b)

5.3 FeOOH和FeOOH-RGO-X气凝胶的催化性能

催化性能好是本实验要分析的关键要素，从表1可以看出，光照后FeOOH催化苯的转化率为28.2%，苯酚选择性为33.8%，产率仅为9.5%，比文献报道的铁基催化剂Fe-CN/TS-1和Fe-g-C₃N₄-LUS-1苯酚产率都低。随着RGO含量增加，FeOOH-RGO-1、FeOOH-RGO-2、FeOOH-RGO-3对苯酚的转化率逐渐降低，因为FeOOH还是苯转化的主要活性位点。而选择性逐渐升高是因为参与该反应的羟基自由基是非选择性的，可以进一步与苯酚反应形成不需要的过度氧化产物，只有控制FeOOH在合适的含量才能达到最好的选择性和产率。从表1可以看出FeOOH-RGO-2的苯酚产率最好，达到14.7%。FeOOH-RGO-2气凝胶的光催化活性在循环使用3次后仅有些微降低，苯酚产率从14.7%降低到13.7%，这可能是由于催化剂回收过程中部分残留导致。循环实验进一步证明了体系的优越性，即在光照、水以及廉价的碳基材料上实现高选择性的苯羟基化。引导学生结合前面的表征分析，了解RGO的加入提高了样品对可见光的吸收和导电性能，因此提高了电子-空穴对的分离能力。

表1 FeOOH、FeOOH-RGO-X和文献性能对比

样品	转化率(%)	选择性(%)	产率(%)
FeOOH	28.2	33.8	9.5
FeOOH-RGO-1	21.4	64.3	13.8
FeOOH-RGO-2 (第一次)	18.9	77.8	14.7
FeOOH-RGO-3	16.3	82.5	13.4
Fe-CN/TS-1 [13]	54.3	18.4	10.0
Fe-g-C ₃ N ₄ -LUS-1 [14]	11.7	82.0	9.6
FeOOH-RGO-2 (第二次)	18.2	76.8	14.0
FeOOH-RGO-2 (第三次)	18.5	74.3	13.7

5.4 FeOOH-RGO-X气凝胶光催化苯合成苯酚机理探究

从电化学测试结果可知FeOOH-RGO-X的导带位置在 $-0.27 \sim -0.09$ eV (vs. NHE)，价带位置在 $1.84 \sim 2.09$ eV (vs. NHE)，图7列出了FeOOH-RGO-X的能带位置和 H_2O_2 氧化还原电位。FeOOH-RGO-X气凝胶光催化苯合成苯酚的可能机理为：首先，FeOOH-RGO-X气凝胶在可见光照射下可以产生电子和空穴，由于FeOOH-RGO-X的导带位置小于 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ 反应需要的电势，即FeOOH-RGO-X导带上的电子可以还原 H_2O_2 为 $\cdot\text{OH}$ 。FeOOH-RGO-X的导带位置小于 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ (0.77 eV, vs. NHE)，而 $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ 为 -0.45 eV (vs. NHE)，因此FeOOH导带的电子能够将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 而不会进一步还原为Fe，这也使得 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 离子可以在反应中进行循环。FeOOH-RGO-X的价带位置大于 $\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ 反应需要的电势。因此，在可见光的照射下FeOOH-RGO表面发生反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ ，产生的 $\cdot\text{OH}$ 能与苯反应生成苯酚。同时， Fe^{2+} 在空气中重新氧化为 Fe^{3+} 使反应继续进行^[15]。在分析过程中，教师可以引导学生理解FeOOH-RGO-X气凝胶光催化苯合成苯酚的机理，并在实验基础上分析催化效果。

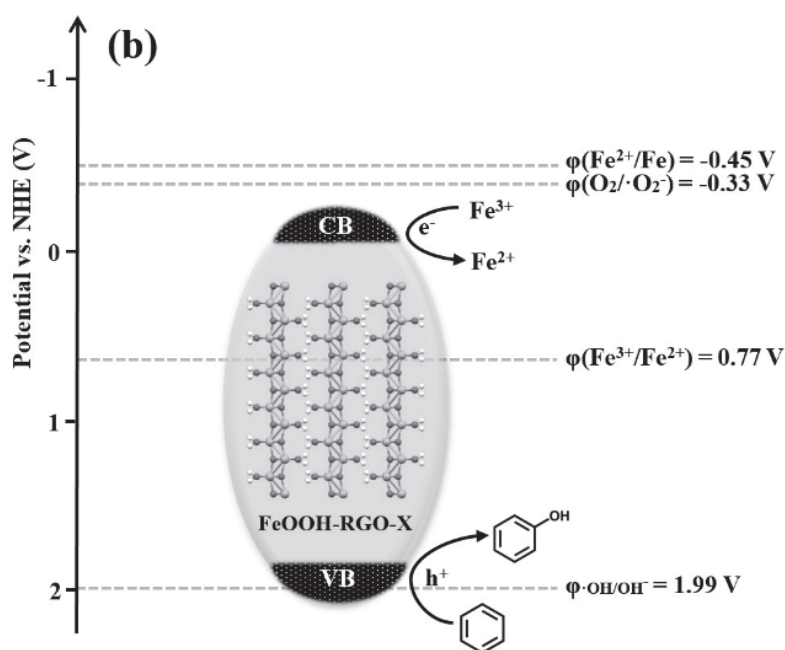


图7 FeOOH-RGO-X的能带位置示意图

6 实验教学安排与组织形式

本实验拟作为大三学年的“化工排除障碍型实验”和“化工综合型实验”课程中的探索性教学实验设计，计划教学为16个学时，共计4天完成，授课教师提前一周告知学生实验内容并要求学生阅读相关文献。实验过程中，学生5-6人一组，具体实验的进程安排如表2所示。

7 教学效果评价

通过对该实验过程与实验效果分析，我们认为该综合实验达到如下效果：

(1) 实验内容以光催化苯制苯酚作为研究对象，光催化技术具有低能耗、绿色环保等优势，有利于提高学生的创新思维和运用知识的能力，培养符合社会需求的复合型人才。

(2) 通过光芬顿技术将光与芬顿试剂联用，使得学生充分了解光催化科技前沿，实验过程中学生参与度高，激发了学生探究性学习的兴趣，教学效果较好。

表2 探索性教学实验设计学时安排

序号	实验内容	学时	实验组数	每组人数
1	氧化石墨烯(GO)的制备	4 (2 + 2且相距24 h以上)	4	5-6
2	FeOOH-RGO-X气凝胶(X = 1、2、3)气凝胶的制备	4	4	5-6
3	FeOOH和FeOOH-RGO-X (X = 1、2、3)气凝胶的结构和光吸收表征	4	4	5-6
4	FeOOH和FeOOH-RGO-X气凝胶的电化学测试	1	4	5-6
5	FeOOH和FeOOH-RGO-X气凝胶的催化性能	1	4	5-6
6	FeOOH-RGO-X气凝胶光催化苯合成苯酚机理探究	2 (与实验内容5相距8 h以上)	4	5-6

(3) 实验内容涉及材料性能的分析, 如XRD、紫外-可见吸收、电化学阻抗、光催化氧化性能等, 将理论结合实践, 有利于提高学生的动手能力和环保理念。

8 思考题

- (1) 传统光催化剂合成方法有哪些? 各有什么优缺点? 溶胶-凝胶法的原理是什么?
- (2) 能够光催化苯羟基化的催化剂能带结构具有什么特征? 已报道哪几类材料, 各有什么优缺点?
- (3) 液相色谱分析产物的原理是什么, 如何提高产率?
- (4) 如何设计实验方案使反应转化率和选择性提高(重点阐述催化剂改性、反应条件优化)?

9 结语

本实验以光催化苯羟基化制苯酚作为研究对象, 设计了一个面向化学化工专业本科生的新型教学实验。该实验通过溶胶-凝胶法制备FeOOH-RGO铁基气凝胶催化剂, 探究其在光催化苯羟基化制苯酚中的性能。学生通过检测样品内部结构和产物催化性能等信息, 能够加深对仪器分析原理的认识, 提高实验操作水平。本实验设计紧密结合行业热点问题, 注重对重要有机中间体的高选择性合成, 符合可持续发展原则。同时, 也向学生传输环保节能的理念, 为提升学生发现问题、分析问题和解决问题的能力提供了有力支撑。

参 考 文 献

- [1] 杨丽华, 刘经纬, 徐骏, 李泽壮. 石油化工, **2022**, *51* (6), 684.
- [2] 张明珏, 凡长坡, 王龙, 吴雪静, 周瑜, 王军. 化学进展, **2022**, *34* (5), 1026.
- [3] 陈福山, 杨涛, 胡华南. 精细化工, **2018**, *35* (9), 1535.
- [4] Liu, J.; Cao, C. Y.; Liu, X. Z.; Zheng, L. R.; Yu, X. H.; Zhang, Q. H.; Gu, L.; Qi, R. L.; Song, W. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (28), 15248.
- [5] 赵新红, 杨志刚, 苏娜, 张晓晓. 工业催化, **2021**, *29* (3), 16.
- [6] 王旭, 萨嘎拉. 工业催化, **2015**, *23* (4), 251.
- [7] 李航, 杨鸿辉, 石博方, 延卫. 化工进展, **2022**, *41* (11), 5811.
- [8] 赵虎虎, 周玉敬, 胡晓兰, 朱祥东, 任明伟. 复合材料学报, **2023**, *40* (3), 1512.
- [9] 朱世东, 赵乾臻, 王星海, 李金灵, 戚东涛, 孔鲁诗. 复合材料学报, **2022**, *39* (2), 489.
- [10] Mao, J. J.; Iocozzia, J.; Huang, J. Y.; Meng, K.; Lai, Y. K.; Lin, Z. Q. *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11* (4), 772.

- [11] Kazuhiro, S.; Atsushi, N.; Takeo, A.; Tsuyoshi, S.; Ryu, A.; Masatoshi, Y.; Takashi, O.; Yasukazu, I.; Yoshimoto, A.; Hideki, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (23), 11352.
- [12] Kazuhiro, S.; Atsushi, N.; Zou, Z. G.; Ryu, A.; Yoshimoto, A.; Hironori, A. *Chem. Commun.* **2003**, 23, 2908.
- [13] Ye, X. J.; Cui, Y. J.; Qiu, X. Q.; Wang, X. C. *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *152*, 383.
- [14] Ghasem, S.; Alireza, B.; Ghodsi, M. Z.; Morteza, J.; Majid, H. *Chinese J. Catal.* **2012**, *33* (7–8), 1347.
- [15] Wu, Q. S.; Yang, H. P.; Zhao, L. K.; Gao, Z.; Ren, F. F. *Appl. Catal. B-Environ.* **2020**, *263*, 118282.