

TiO₂/石墨烯复合材料的光生电荷分离调控与光催化产氢性能研究

郭宇^a 李燕瑞^{*,b} 王成名^a 龙冉^{*,a} 熊宇杰^{*,a}

(^a 中国科学技术大学 化学与材料科学学院 合肥微尺度物质科学国家研究中心 合肥 230026)

(^b 西安交通大学 国际可再生能源研究中心 动力工程多相流国家重点实验室 西安 710049)

摘要 半导体光生电荷分离是光催化过程中的关键步骤之一,其效率极大地影响了最终光催化性能.将 TiO₂ 纳米片与石墨烯复合,能够促进 TiO₂ 中光生电子和空穴的分离,从而提高其光催化活性.为了研究光生电荷的分离对 TiO₂/石墨烯复合材料光催化性能的影响,通过调控 TiO₂ 纳米片的尺寸来调节 TiO₂/石墨烯复合材料中光生电荷分离的能力,然后研究其对 TiO₂/石墨烯复合材料光催化性能的影响.合成了一系列不同厚度的 TiO₂ 纳米片,将其与石墨烯复合,并通过光沉积负载 Pt 纳米颗粒作为助催化剂,用于光催化产氢.实验结果显示,随着 TiO₂ 纳米片厚度减小,其与石墨烯形成的复合结构的光催化性能显著提高.这主要是由于 TiO₂ 纳米片厚度减小时,光生电子沿厚度方向穿过 TiO₂ 纳米片迁移到石墨烯的距离缩短,从而减少了光生电子在迁移过程中与空穴的复合;同时 TiO₂ 纳米片厚度减小使其比表面积增大,使得 TiO₂/石墨烯界面面积增大,从而使石墨烯更好地分离出 TiO₂ 中的光生电子,有更多的光生电子到达石墨烯参与催化反应,提高 TiO₂/石墨烯复合材料的光催化性能.此研究表明通过控制 TiO₂ 纳米片的尺寸来调控 TiO₂/石墨烯复合材料中光生电子和空穴的分离,是显著提高其光催化性能的有效途径.

关键词 TiO₂ 纳米片/石墨烯; 光生电荷分离; 纳米片尺寸; 电子迁移; 界面

Photogenerated Charge Separation and Photocatalytic Hydrogen Production of TiO₂/Graphene Composite Materials

Guo, Yu^a Li, Yanrui^{*,b} Wang, Chengming^a Long, Ran^{*,a} Xiong, Yujie^{*,a}

(^a School of Chemistry and Materials Science, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(^b International Research Centre for Renewable Energy, State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract Separation of photogenerated charges is one of the key steps in photocatalysis, whose efficiency largely determines the overall photocatalytic performance in water splitting. It is known that the formation of hybrid nanostructures is a promising solution to improve photocatalytic performance. However, the chemical environment difference during the synthesis of hybrid nanostructures may bring additional influencing factors to material systems. In this case, the design and synthesis of well-defined and clean samples are highly important to fundamental investigations. Integrating TiO₂ nanosheets with graphene can enhance the photocatalytic activity of TiO₂ through the effective separation of the photogenerated electrons and holes across the interface formed by C—O bonds. To investigate the influence of photogenerated charge separation on the photocatalytic performance of TiO₂/graphene composites, we modulate the separation of the photogenerated charges by controlling the size and thickness of TiO₂ nanosheets with the same chemical environment, which helps investigate its effect on the photocatalytic performance of TiO₂/graphene composites. Specifically, a series of TiO₂ nanosheets with different thickness are synthesized by controlling the amount of hydrofluoric acid and combined with graphene for photocatalytic hydrogen production. The hybrid nanostructures are formed through a simple and clean process so as to possess a reliable platform for evaluating the relationship between structural parameters and performance in photocatalytic hydrogen production. The experiment results show that the photocatalytic activity of TiO₂/rGO composites increases with the reduction in the thickness of TiO₂ nanosheets. As the thickness of TiO₂ nanosheets decreases, the migration distance of the photo-excited electrons is reduced so as to effectively suppress the recombination of the photo-excited charges. In the meanwhile, the TiO₂/graphene interface is enlarged to promote the separation of the photogenerated charges in TiO₂. As a result, the utilization efficiency of the photogenerated charges has been substantially enhanced. This work demonstrates that modulating the separation of photogenerated charges in TiO₂/graphene composites by controlling the size of TiO₂ nanosheets is an effective strategy for improving the photocatalytic performance of TiO₂/graphene composites.

* E-mail: liyanrui91@mail.xjtu.edu.cn(李燕瑞), longran@ustc.edu.cn(龙冉), yjxiong@ustc.edu.cn(熊宇杰)

Received April 1, 2019; published April 30, 2019.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research & Development Program of China (Nos. 2017YFA0207301, 2017YFA0207302) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21725102, U1832156, 21601173, 21573212).

项目受国家重点研发计划(Nos. 2017YFA0207301, 2017YFA0207302)和国家自然科学基金(Nos. 21725102, U1832156, 21601173, 21573212)资助.

Keywords TiO_2 nanosheet/graphene; photogenerated charge separation; nanosheet size; electron migration; interface

1 引言

TiO_2 作为一种半导体, 在光催化领域得到了广泛的研究^[1-6]. TiO_2 价带中的电子被紫外光激发而跃迁至导带上, 产生光生电子-空穴对, 光生电子和空穴分离后可以分别参与不同类型的化学反应. 光生电子可以用于分解水产生氢气, 与此同时光生空穴也可以与水相互作用得到大量活性氧物种^[7,8]. 但同时光生电子和空穴也会发生复合, 与光生电子和空穴的分离产生竞争, 而削弱催化剂的催化性能^[9-10]. 为了减少 TiO_2 中光生电子和空穴的复合从而提高 TiO_2 的催化性能, 研究者们开发了诸多解决方法^[11-14], 例如在 TiO_2 中进行掺杂^[15-17]、负载量子点或金属助催化剂^[11]、与金属氧化物复合^[18]以及与碳材料复合等策略^[19].

将 TiO_2 与石墨烯复合时, 石墨烯可以捕获 TiO_2 上的光生电子, 提高 TiO_2 的光生电子-空穴分离效率. 近年来, 许多研究者对 TiO_2 /石墨烯复合材料进行了研究. Perera 等^[3]将 TiO_2 纳米线与石墨烯复合, 其复合结构在催化有机物降解方面表现出优异的性能; Zhang 等^[20]在石墨烯上直接生长 TiO_2 纳米颗粒, 用于催化光解水制氢. Wang 等^[21]发现 TiO_2 的 {001} 晶面能够与石墨烯形成新的 C—O 键, 这为复合结构中的界面电子传输提供了通道. 在这些研究中, TiO_2 的形貌通常是纳米线或纳米颗粒, 与石墨烯结合界面较小. 由于石墨烯需要通过 TiO_2 的结合界面来分离出 TiO_2 中的光生电子, 所以纳米线或纳米颗粒形貌的 TiO_2 与石墨烯复合时不利于石墨烯充分发挥分离光生电子的作用. 针对此情况, Gu 等^[22]选用 TiO_2 纳米片与石墨烯复合, 使复合材料的催化性能得到了极大的提高. 但目前还缺乏关于调控光生电荷分离对 TiO_2 /石墨烯复合结构光催化性能影响的研究.

本文通过控制 TiO_2 纳米片的尺寸来调控 TiO_2 /石墨烯复合材料中光生电荷的分离, 研究了其对复合结构光催化性能的影响, 证明了减小 TiO_2 纳米片的厚度可以促进 TiO_2 /石墨烯复合材料中光生电荷的分离, 从而使复合材料的光催化性能显著提高.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米片的形貌和尺寸

文献报道可以利用 F^- 选择性吸附在 TiO_2 {001} 晶面的特性, 在合成 TiO_2 时加入 HF, 获得了 {001} 晶面比例较高的 TiO_2 纳米片^[23]. 通过调整该方案, 在合成 TiO_2 纳米片时分别加入不同量的 HF 溶液 (2.5 mL、3.0 mL、4.0 mL 和 5.0 mL), 获得了不同尺寸的 TiO_2 纳米片, 分别命名为 $\text{TiO}_2(2.5)$ 、 $\text{TiO}_2(3.0)$ 、 $\text{TiO}_2(4.0)$ 和 $\text{TiO}_2(5.0)$. 从图 1 的 TEM 照片可以看出, 随着加入的 HF 增加, TiO_2

纳米片的横向尺寸变大, 即 {001} 晶面尺寸增大. 根据 TEM 照片统计得到的 $\text{TiO}_2(2.5)$ 、 $\text{TiO}_2(3.0)$ 、 $\text{TiO}_2(4.0)$ 和 $\text{TiO}_2(5.0)$ 纳米片的平均横向尺寸分别为 30.2 nm、68.8 nm、89.2 nm 和 189.0 nm. 在 $\text{TiO}_2(2.5)$ 和 $\text{TiO}_2(3.0)$ 纳米片的 TEM 照片中可以看到部分纳米片竖立, 其暴露的晶面为 {101} 晶面.

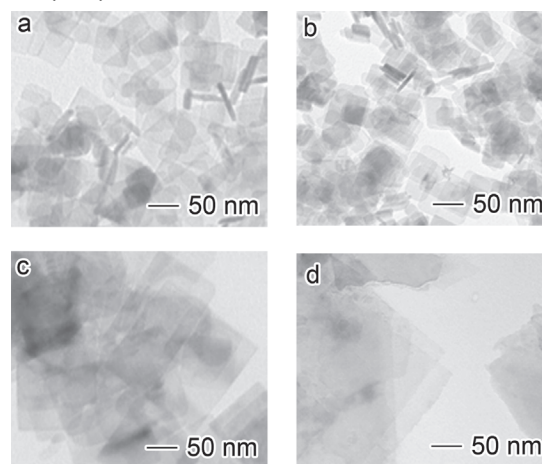


图 1 (a) $\text{TiO}_2(2.5)$, (b) $\text{TiO}_2(3.0)$, (c) $\text{TiO}_2(4.0)$, (d) $\text{TiO}_2(5.0)$ 纳米片的 TEM 照片

Figure 1 TEM images of (a) $\text{TiO}_2(2.5)$, (b) $\text{TiO}_2(3.0)$, (c) $\text{TiO}_2(4.0)$ and (d) $\text{TiO}_2(5.0)$ nanosheets

由于 $\text{TiO}_2(2.5)$ 纳米片比较厚, 在其 TEM 表征中找到大量竖立的纳米片, 如图 2a 所示. 因此, 可以直接通过其 TEM 照片统计出其平均厚度为 7.0 nm. 而 $\text{TiO}_2(3.0)$ 、 $\text{TiO}_2(4.0)$ 和 $\text{TiO}_2(5.0)$ 纳米片的厚度需要利用原子力显微镜 (AFM) 来表征, 如图 2b、2c 和 2d 所示, 其厚度分别为 6.3 nm、3.9 nm 和 2.1 nm. 这表明在合成 TiO_2 纳米片时, 增加 HF 的用量可以减小 TiO_2 纳米片厚

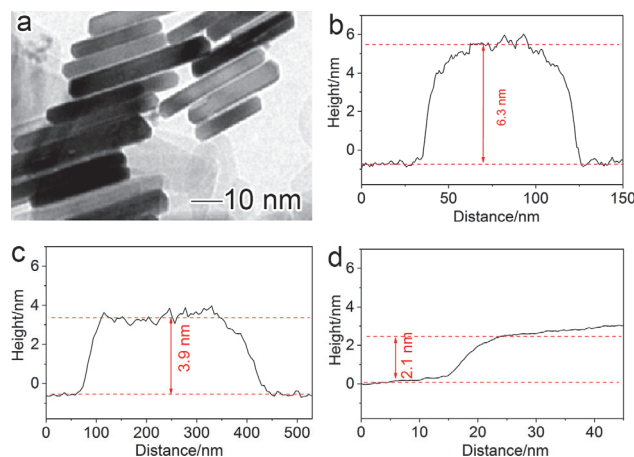


图 2 (a) $\text{TiO}_2(2.5)$ 纳米片的 TEM 照片; (b) $\text{TiO}_2(3.0)$, (c) $\text{TiO}_2(4.0)$ 和 (d) $\text{TiO}_2(5.0)$ 纳米片的原子力显微镜 (AFM) 高度曲线

Figure 2 (a) TEM images of $\text{TiO}_2(2.5)$ nanosheets. AFM height profiles of (b) $\text{TiO}_2(3.0)$, (c) $\text{TiO}_2(4.0)$ and (d) $\text{TiO}_2(5.0)$ nanosheets

度, 增大{001}晶面尺寸.

经过计算(见 Supporting Information), 可以得到四种 TiO_2 纳米片的{001}晶面所占比例、比表面积以及{001}晶面面积. 如表 1 所示, 四种 TiO_2 纳米片的{001}晶面面积分别为 59.9、76.2、123.1 和 231.3 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 比例约为 1 : 1.3 : 2.1 : 3.8.

表 1 四种 TiO_2 纳米片的结构信息

Table 1 Structural information of TiO_2 nanosheets

TiO_2 纳米片	横向尺寸 (nm)	厚度 (nm)	比表面积 ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	{001}晶面 比例(%)	{001}晶面 面积($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
$\text{TiO}_2(2.5)$	30.2	7.0	95.1	63	59.9
$\text{TiO}_2(3.0)$	68.8	6.3	108.6	70	76.2
$\text{TiO}_2(4.0)$	89.2	3.9	139.9	88	123.1
$\text{TiO}_2(5.0)$	189.0	2.1	246.1	94	231.3

2.2 TiO_2 /石墨烯复合结构的合成与表征

基于上述合成, 将不同尺寸的 TiO_2 纳米片与氧化石墨烯(GO)复合. 在本研究中, 四种不同 TiO_2 纳米片的复合材料中 TiO_2 质量相同. 由于四种 TiO_2 纳米片的{001}晶面面积不同, 而石墨烯主要与 TiO_2 纳米片的{001}晶面结合, 所以需要调整氧化石墨烯的用量使其分别与四种 TiO_2 纳米片的{001}晶面面积成相同比例, 从而使得四种 TiO_2 纳米片与氧化石墨烯接触程度相同. 由前面结果可知, 四种 TiO_2 纳米片的{001}晶面面积之比为 1 : 1.3 : 2.1 : 3.8. 因此, 对于相同质量的四种 TiO_2 纳米片, 与之复合的氧化石墨烯的质量之比为 1 : 1.3 : 2.1 : 3.8. 四种 TiO_2/GO 的形貌如图 3 所示, 可以看出 TiO_2 纳米片基本都与石墨烯结合, 而很少有孤立的 TiO_2 纳米片.

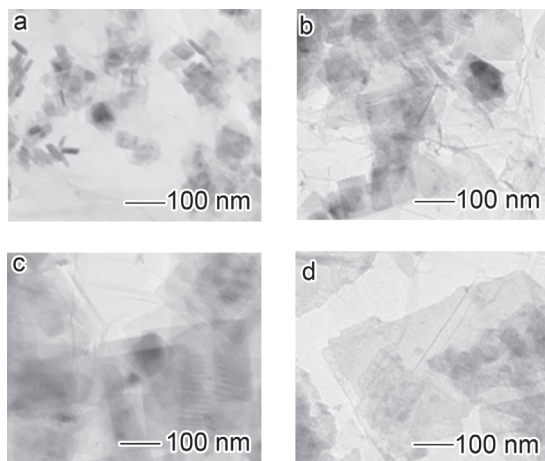


图 3 (a) $\text{TiO}_2(2.5)/\text{GO}$, (b) $\text{TiO}_2(3.0)/\text{GO}$, (c) $\text{TiO}_2(4.0)/\text{GO}$ 和 (d) $\text{TiO}_2(5.0)/\text{GO}$ 的 TEM 照片

Figure 3 TEM images of (a) $\text{TiO}_2(2.5)/\text{GO}$, (b) $\text{TiO}_2(3.0)/\text{GO}$, (c) $\text{TiO}_2(4.0)/\text{GO}$ and (d) $\text{TiO}_2(5.0)/\text{GO}$

该合成过程先将 TiO_2 纳米片与氧化石墨烯复合, 再进行氧化石墨烯的还原. 这是因为氧化石墨烯在水中的分散性较好, 有利于其与 TiO_2 在水中充分混合, 同时氧化石墨烯上的大量含氧基团能够促进氧化石墨烯与

TiO_2 之间的结合. 图 4a 为 TiO_2/GO 的傅里叶变换红外光谱(FTIR), 3407 cm^{-1} 处的峰为 O—H 键的伸缩振动峰, 1633 cm^{-1} 处的峰为石墨烯的特有 C=C 键振动信号, 457 cm^{-1} 处为 TiO_2 的 Ti—O—Ti 键的振动信号, 1233 cm^{-1} 处为 Ti—O—C 键的振动信号, 表明 TiO_2 与 GO 之间形成了化学键^[24–26], 这有利于 TiO_2 和后续还原石墨烯之间的电子转移. 图 4b 为 TiO_2/GO 复合材料的拉曼光谱, 图中 D 峰(1340 cm^{-1})和 G 峰(1581 cm^{-1})为氧化石墨烯的两个特征峰, G 峰为 sp^2 杂化的碳原子的面内振动信号, D 峰是 sp^3 杂化的碳原子信号^[27], E_g 、 B_{1g} 、 A_{1g} 和 E_{1g} 峰为 TiO_2 的特征峰^[28]. 由于氧化石墨烯的电子迁移率较低, 不利于催化剂催化时的电子迁移, 所以利用 NaBH_4 将 TiO_2/GO 中的氧化石墨烯进行还原^[29], 得到 TiO_2 /还原石墨烯(rGO)样品.

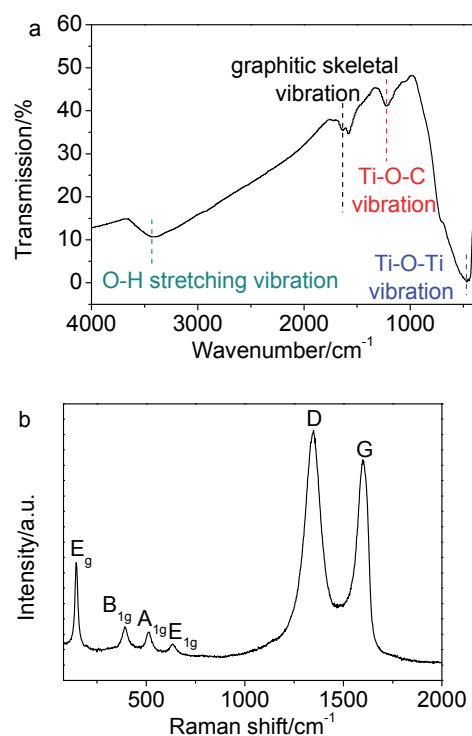


图 4 TiO_2/GO 的(a)傅里叶变换红外光谱和(b)拉曼光谱

Figure 4 (a) FT-IR spectrum and (b) Raman spectrum of TiO_2/GO

2.3 TiO_2 /石墨烯的光催化产氢性能以及反应机理

基于上述所得材料, 进而研究了四种 TiO_2/rGO 复合材料的光催化产氢性能, 使用三乙醇胺(TEOA)为牺牲剂. 在对催化剂进行定量时, 先确定四种 TiO_2 纳米片质量相同(10 mg), 对应的 $\text{TiO}_2(2.5)/\text{rGO}$ 、 $\text{TiO}_2(3.0)/\text{rGO}$ 、 $\text{TiO}_2(4.0)/\text{rGO}$ 和 $\text{TiO}_2(5.0)/\text{rGO}$ 的质量分别为 11.0 mg、11.3 mg、12.1 mg 和 13.8 mg. 图 5a 展示了四种 TiO_2/rGO 样品的光催化产氢速率, 可以看出 $\text{TiO}_2(2.5)/\text{rGO}$ 、 $\text{TiO}_2(3.0)/\text{rGO}$ 、 $\text{TiO}_2(4.0)/\text{rGO}$ 和 $\text{TiO}_2(5.0)/\text{rGO}$ 样品的光催化产氢活性依次增加, TiO_2 厚度最小的 $\text{TiO}_2(5.0)/\text{rGO}$ 样品的光催化产氢速率为 664.3

$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是 TiO_2 厚度最大的 $\text{TiO}_2(2.5)/\text{rGO}$ 样品的 13 倍. 基于以上研究, 进而分别在四种 TiO_2/rGO 上利用光沉积负载 Pt 纳米颗粒, 得到 $\text{TiO}_2/\text{rGO}-\text{Pt}$, 用于光催化产氢, 其催化活性也体现了相同的变化规律(如图 S2 所示).

为了研究 TiO_2/rGO 复合材料的光催化反应机理, 四种 TiO_2 被分别用于光催化产氢实验, 不同于 TiO_2/rGO 的催化活性变化规律, $\text{TiO}_2(2.5)$ 、 $\text{TiO}_2(3.0)$ 、 $\text{TiO}_2(4.0)$ 和 $\text{TiO}_2(5.0)$ 的光催化产氢速率呈现出先增后减的变化趋势(如图 5b), 其中 $\text{TiO}_2(3.0)$ 的光催化产氢速率最高, 为 $47.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 这主要是由于单一 TiO_2 进行光催化产氢时, 其光生电子迁移路径不同, TiO_2 纳米片上的 $\{001\}$ 晶面和 $\{101\}$ 晶面可构成晶面异质结^[30~32], 驱动光生电子从 $\{001\}$ 晶面向 $\{101\}$ 晶面迁移. 在此情况下, 其中某一晶面比例过高或过低时都会降低晶面异质结的驱动力; 只有当两种晶面比例适中时, TiO_2 纳米片的催化活性达到最高^[33]. 进而在 TiO_2/rGO 复合结构中, 通过 TiO_2 与石墨烯界面处 C—O 键^[21], 光生电子能够传递给石墨烯, 形成电子与空穴的有效分离. 与单纯的 TiO_2 相比, TiO_2/rGO 复合结构的光电流得到了明显的提升(如图 S3 所示), 这表明了复合结构中电子空穴对的分离效率确实得到了有效提升.

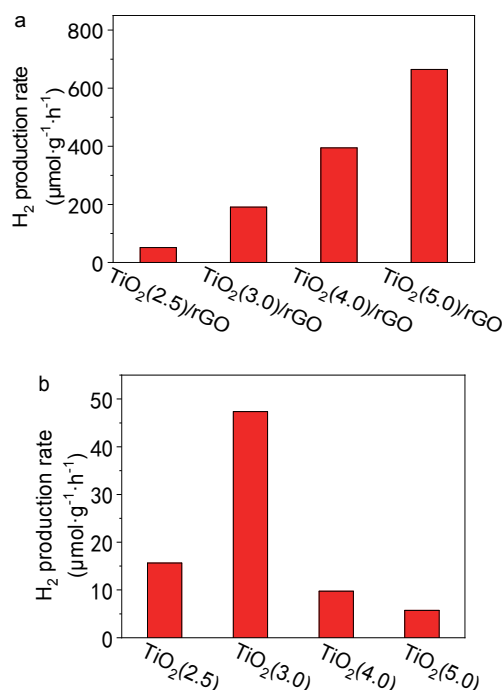


图 5 (a) TiO_2/rGO 和 (b) TiO_2 在全谱光照下的光催化产氢速率
Figure 5 Photocatalytic H_2 production rates of (a) TiO_2/rGO composites and (b) TiO_2 nanosheets under full-spectrum irradiation

通过将 TiO_2/rGO 与单一 TiO_2 的催化活性变化规律进行比较, 可以推断出相应的光催化机制. TiO_2/rGO 进行光催化时, 其中的光生电子不需要从 $\{001\}$ 晶面迁移到 $\{101\}$ 晶面, 而是沿片层厚度方向穿过 TiO_2 到达石墨

烯上参与催化反应(如图 6 所示). 基于此机制, TiO_2 纳米片的厚度会直接影响其复合结构的光催化性能. 由于 TiO_2 纳米片的厚度差异, 四种 TiO_2/rGO 样品具有不同的比表面积和 TiO_2/rGO 界面面积, 对光生电荷产生与分离都会产生影响.

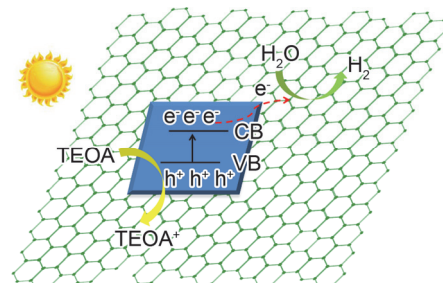


图 6 TiO_2/rGO 在光催化过程中的反应机理示意图
Figure 6 Schematic for the photocatalytic reaction mechanism on TiO_2/rGO

对于相同质量的 TiO_2 纳米片, 厚度越小时, 比表面积越大, TiO_2 与 rGO 之间的界面面积也越大. TiO_2 纳米片的比表面积越大, 其光响应面积越大, 产生的光生电子-空穴对越多. TiO_2 纳米片与石墨烯接触的表面产生的光生电子可以直接通过界面到达石墨烯上, 但其另一表面产生的光生电子则需沿纳米片厚度方向穿过纳米片才能到达石墨烯. TiO_2 纳米片越薄, 此过程中光生电子和空穴复合的几率越低, 即光生电子和空穴能够更有效地分离. 对于界面面积更大的 TiO_2/rGO 复合材料, 电子迁移到石墨烯上的效率更高, 有利于石墨烯从 TiO_2 纳米片分离出光生电子. 因此, 厚度更小的 TiO_2 纳米片与石墨烯复合时, 光生电荷能够更有效地分离, 因而其光催化活性更高. 此研究结果表明, 可以通过控制 TiO_2 纳米片的尺寸来调控 TiO_2/rGO 复合材料中光生电荷的分离, 从而提高 TiO_2/rGO 复合材料的光催化性能.

3 结论

本文发展了一种通过 TiO_2 纳米片与石墨烯复合来调控光生电荷分离的思路. TiO_2 纳米片上的光生电子需要穿过 TiO_2 片层到达石墨烯, 所以随着 TiO_2 纳米片厚度减小, TiO_2 的光生电子在迁移过程中与光生空穴复合的概率降低, 即光生电子和空穴能够更有效地分离, 使到达石墨烯的光生电子增加. 与此同时, 当 TiO_2 厚度减小时, 其比表面积和光响应面积增大, 从而能够产生更多的光生电子-空穴对, TiO_2 与石墨烯之间的界面面积也增大, 使石墨烯从 TiO_2 纳米片中分离出光生电子的效率更高. 因此, 当 TiO_2 纳米片厚度减小时, 其与石墨烯复合形成的催化剂的光催化性能显著提高. 此研究表明通过控制 TiO_2 纳米片的尺寸, 可以调控 TiO_2/rGO 复合材料中光生电荷的分离效率, 是显著提高其光催化性能的有效途径.

4 实验部分

4.1 材料制备

4.1.1 不同厚度的 TiO₂ 纳米片的制备

在 50 mL 的聚四氟乙烯瓶中加入 25 mL 钛酸异丙酯, 然后分别加入 2.5 mL、3 mL、4 mL 和 5 mL 氢氟酸, 搅拌 30 min, 用不锈钢水热釜壳封装, 移入烘箱, 180 °C 保持 24 h, 合成的 TiO₂ 分别命名为 TiO₂(2.5)、TiO₂(3.0)、TiO₂(4.0) 和 TiO₂(5.0)。冷却后, 将样品离心, 用去离子水和乙醇多次洗涤, 放置于真空干燥箱 60 °C 过夜干燥。将干燥的样品在空气中, 550 °C 热处理 2 h, 以去除合成过程中吸附在 TiO₂ 表面的氟离子。

4.1.2 TiO₂ 纳米片/还原石墨烯(rGO)的制备

分别称取 10 mg 四种 TiO₂ 纳米片, 加入到 20 mL 去离子水中, 超声使其分散均匀。分别加入 1.0 mg、1.3 mg、2.1 mg 和 3.8 mg 氧化石墨烯, 超声 1 h, 使 TiO₂ 纳米片与氧化石墨烯充分接触, 然后移入聚四氟乙烯水热釜中, 置于烘箱, 120 °C 保持 2 h, 得到 TiO₂/GO 样品。待样品冷却至室温后, 将其离心, 水洗多次, 然后加入 10 mL NaBH₄ 水溶液(0.5 mol/L)将氧化石墨烯还原, 得到还原的氧化石墨烯(rGO)。

4.2 光催化产氢性能测试

进行光催化产氢性能测试时, 分别称取 11.0 mg、11.3 mg、12.1 mg 和 13.8 mg 的 TiO₂(2.5)/rGO、TiO₂(3.0)/rGO、TiO₂(4.0)/rGO 和 TiO₂(5.0)/rGO。将催化剂分散在三乙醇胺的水溶液(5 mL, 10 vol%三乙醇胺)中, 测试之前向溶液中通 Ar 0.5 h 以除去溶液中溶解的氧。用氙灯(柏菲莱 Solaredge 700)全谱光照射 4 h, 利用气相色谱(GC, 7890A, Agilent, TCD 检测器, Ar 作为载气)确定氢气产量。

References

- [1] Chiu, W. H.; Lee, K. M.; Hsieh, W. F. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3683.
- [2] Zhang, Y. H.; Tang, Z. R.; Fu, X. Z.; Xu, Y. J. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7303.
- [3] Perera, S. D.; Mariano, R. G.; Vu, K.; Nour, N.; Seitz, O.; Chabal, Y.; Balkus, K. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 949.
- [4] Wang, G. M.; Wang, H. Y.; Ling, Y. C.; Tang, Y. C.; Yang, X. Y.; Fitzmorris, R. C.; Wang, C. C.; Zhang, J. Z.; Li, Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3026.
- [5] Wang, D. H.; Choi, D. W.; Li, J.; Yang, Z. G.; Nie, Z. M.; Kou, R.; Hu, D. H.; Wang, C. M.; Saraf, L. V.; Zhang, J. G.; Aksay, I. A.; Liu, J. *ACS Nano* **2009**, *3*, 907.
- [6] Chu, W. Y.; Tang, X.; Li, Z.; Lin, J. C.; Qian, J. S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 549 (in Chinese). (楚婉怡, 唐笑, 李振, 林景诚, 钱觉时, 化学学报, **2018**, *76*, 549.)
- [7] Konaka, R.; Kasahara, E.; Dunlap, W. C.; Yamamoto, Y.; Chien, K. C.; Inoue, M. *Free Radical Bio. Med.* **1999**, *27*, 294.
- [8] Miljevic, M.; Geiseler, B.; Bergfeldt, T.; Bockstaller, P.; Fruk, L. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 907.
- [9] Shang, L.; Tong, B. A.; Yu, H. J.; Waterhouse, G. I. N.; Zhou, C.; Zhao, Y. F.; Tahir, M.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Zhang, T. R. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501241.
- [10] An, X. H.; Wang, Y.; Lin, J. J.; Shen, J. N.; Zhang, Z. Z.; Wang, X. X. *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 599.
- [11] Jin, Q. L.; Fujishima, M.; Tada, H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6478.
- [12] Ratanatawanate, C.; Xiong, C. R.; Balkus, K. J. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1682.
- [13] Lee, H.; Leventis, H. C.; Moon, S. J.; Chen, P.; Ito, S.; Haque, S. A.; Torres, T.; Nuesch, F.; Geiger, T.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2735.
- [14] Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269.
- [15] Hirakawa, T.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3928.
- [16] Xu, C. Y.; Lin, J. Y.; Pan, F. Q.; Deng, B. W.; Wang, Z. H.; Zhou, J. H.; Chen, Y.; Ma, J. C.; Gu, Z. E.; Zhang, Y. W. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 699 (in Chinese). (许辰宇, 林伽毅, 潘富强, 邓博文, 王智化, 周俊虎, 陈云, 马京程, 顾志恩, 张彦威, 化学学报, **2017**, *75*, 699.)
- [17] Du, P. J.; Su, T. M.; Luo, X.; Zhou, X. T.; Qin, Z. Z.; Ji, H. B.; Chen, J. H. *Chinese J. Chem.* **2018**, *36*, 538.
- [18] Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11439.
- [19] Yen, C. Y.; Lin, Y. F.; Hung, C. H.; Tseng, Y. H.; Ma, C. C.; Chang, M. C.; Shao, H. *Nanotechnology* **2008**, *19*.
- [20] Zhang, X. Y.; Li, H. P.; Cui, X. L.; Lin, Y. H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2801.
- [21] Yang, N.; Liu, Y.; Wen, H.; Tang, Z.; Zhao, H.; Li, Y.; Wang, D. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1504.
- [22] Gu, L. A.; Wang, J. Y.; Cheng, H.; Zhao, Y. Z.; Liu, L. F.; Han, X. J. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2013**, *5*, 3085.
- [23] Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. *Nature* **2008**, *453*, 638.
- [24] Sun, L.; Zhao, Z. L.; Zhou, Y. C.; Liu, L. *Nanoscale* **2012**, *4*, 613.
- [25] Shah, M. S. A. S.; Park, A. R.; Zhang, K.; Park, J. H.; Yoo, P. J. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2012**, *4*, 3893.
- [26] Zhu, C. Z.; Guo, S. J.; Wang, P.; Xing, L.; Fang, Y. X.; Zhai, Y. M.; Dong, S. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7148.
- [27] Zhang, W. X.; Cui, J. C.; Tao, C. A.; Wu, Y. G.; Li, Z. P.; Ma, L.; Wen, Y. Q.; Li, G. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5864.
- [28] Ni, Z. H.; Wang, Y. Y.; Yu, T.; Shen, Z. X. *Nano Res.* **2008**, *1*, 273.
- [29] Liang, Y. Y.; Wang, H. L.; Casalongue, H. S.; Chen, Z.; Dai, H. J. *Nano Res.* **2010**, *3*, 701.
- [30] Pan, J.; Liu, G.; Lu, G. M.; Cheng, H. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2133.
- [31] Selloni, A. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 613.
- [32] Liu, S. W.; Yu, J. G.; Jaroniec, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4085.
- [33] Klepser, B. M.; Bartlett, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1694.

(Cheng, B.)