

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.05.004

碳层修饰 3DOM-TiO₂ 材料的可控合成 及光催化性能研究

周 满^{1,2}, 侯楚珺¹, 陈敬文¹, 张亚康¹, 李忠玉^{2,3}

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏 常州 213164; 3. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:通过不同碳前驱体量的调控,首次实现对于三维有序大孔 3DOM-TiO₂ 材料表面碳含量的可控修饰。通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、热重分析(TG)、X 射线衍射(XRD)、紫外可见漫反射(UV-Vis)、红外光谱(FT-IR)等手段对所合成的复合材料进行系统表征。研究表明,碳层修饰对吸附降解均有较大影响。质量分数过小(6.3%)或过大(62%)的碳负载量会限制材料光催化性能,质量分数 12% 负载量对应的吸附降解能力最强。

关键词:3DOM-TiO₂; 碳修饰; 光催化; 可控合成

中图分类号:TQ 426.8

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)05-0024-07

Controlled Synthesis of 3DOM-TiO₂ Modified by Carbon Layers for Photocatalytic Application

ZHOU Man^{1,2}, HOU Chujun¹, CHEN Jingwen¹, ZHANG Yakang¹, LI Zhongyu^{2,3}

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Advance Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou 213164, China; 3. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The novel composite of carbon modified 3DOM-TiO₂ was successfully synthesized by adjusting the amount of carbon precursor. The as-prepared samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), UV-Vis diffused reflectance spectra (UV-Vis) and Fourier transform infrared spectra (FT-IR). The results demonstrated that carbon played important roles in both adsorp-

收稿日期:2018-12-30。

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(21805015);江苏省自然科学基金资助项目(BK20180962)。

作者简介:周满(1987—),男,江苏常州人,博士,讲师。E-mail:zhouman@cczu.edu.cn

引用本文:周满,侯楚珺,陈敬文,等. 碳层修饰 3DOM-TiO₂ 材料的可控合成及光催化性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版),2019,31(5):24-30.

tion and degradation process. It caused an obvious impact on photocatalysis activities when loading too much (62%) or less (6.3%) carbon materials. However, 3DOM-TiO₂ with 12% carbon loading amount showed the highest degradation and adsorption rate.

Key words: 3DOM-TiO₂; carbon modification; photocatalysis; controlled synthesis

二氧化钛 TiO₂一直是光催化中研究最广泛、最深入的体系^[1-4]。自“本多-藤岛效应”发现以来,凭借化学性质稳定、光照不发生光腐蚀、无明显毒性、成本低等独特优势,TiO₂被认为是最有前景的光催化材料之一^[5-6]。光催化研究 40 多年以来,多种不同形态的多孔 TiO₂材料不断出现,如 TiO₂纳米管阵列^[7],TiO₂空心球^[8]等。近年来,三维有序大孔二氧化钛材料(3DOM-TiO₂)凭借稳定且高度有序的大孔结构,成功地拓宽了 TiO₂载体的形貌^[9-10]。3DOM-TiO₂中普遍存在 2 种孔道结构:一种是由微球模板去除后形成的“空腔型大孔”,另一种孔结构是由于 PS 微球在组装过程中的紧密接触,所形成的“连接窗口”(亦称“连接型孔道”)。2 种孔结构互相依存,共同构筑起规律、开放、互连的大孔体系,为半导体材料提供了丰富的反应位点。针对前一种“空腔型大孔”的调控相对容易实现,通过合成不同直径的微球模板即可得到从亚微米到几微米孔径不等的 3DOM-TiO₂材料^[11-13]。基于此,人们发现 3DOM-TiO₂中“空腔型大孔”的孔径变化对于锂离子电池电极材料^[14]、染料敏化太阳能电池的能量转换^[15]、光催化降解有机物^[16-17]的效率均有显著影响。然而,由于 TiO₂材料本身禁带宽度较大,与传统 TiO₂载体类似,3DOM-TiO₂材料可见光利用率低。同时,光生电子和光生空穴的大量复合极大地限制了 3DOM-TiO₂光催化剂的量子效率^[18]。因此,3DOM-TiO₂如何改性是目前研究的热点之一。

为了解决上述问题,研究者在光催化材料研究的早期就开始利用其他无机材料与半导体的复合进行改性研究。近年来,碳材料的快速发展赋予了光催化研究新的活力^[19]。特别是碳基材料与半导体所形成的异质结被证明具有较好的光催化应用前景^[20-23]。碳基材料不仅能够作为光解水催化剂的载体,还能起到增加吸附及反应活性位点、电子受体和传输通道的作用,从而使碳组分在其中具有光敏剂和助催化剂的作用。研究者利用石墨烯^[24]、碳纤维^[25]、富勒烯^[26]、碳量子点^[27]对 TiO₂载体进行表面修饰,碳材料良好的电子传输性质以及较强的化学催化能力是整体光催化活性提高的主要原因。值得一提的是,唐波课题组^[28]对表面碳物种的分布状态做了对比研究,结果表明,TiO₂纳米颗粒表面修饰少量碳点后的可见光催化活性明显优于碳层完全包覆 TiO₂的光催化活性。碳点的分布方式对复合催化体系中电子和空穴分离效率起到关键影响。因此,对于半导体复合光催化材料而言,表面碳层的可控构筑具有重要的意义。

每种特定的材料都具有某方面独特的优势:半导体在光生电子-空穴分离方面的特性、贵金属纳米粒子在表面等离子体激元与活化的性能、碳基材料在电子传输和空间限域方面的优势等。然而不同材料间的复合往往难以实现各自性能的优势互补。其中关键的瓶颈问题是:实现材料复合的同时,很难做到组成单元各自的表面调控。本文围绕 3DOM-TiO₂材料表面碳层负载及可控合成方法,并考察了其在可见光辐照下降解亚甲基蓝(MB)的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂:聚乙烯基吡咯烷酮,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;钛酸四丁酯(TBOT),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;苯乙烯(St),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓盐酸,国药集团化学

试剂有限公司;冰醋酸,分析纯,上海申博化工有限公司;甲阶段酚醛树脂,广东信成化工助剂有限公司。

所用仪器:D/max2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学);SUPRA55 场发射扫描电镜(SEM,德国蔡司);JEM-2100 透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社);UV-3600 紫外-可见光谱(UV-Vis,日本岛津);FTS-3000 红外光谱(FT-IR,美国 Digilab)。

1.2 聚苯乙烯球模板(PS 小球)的合成

采用传统的分散聚合法合成了单分散的 PS 微球悬浮液:电子天平称取 8 g 苯乙烯,溶于 100 mL 无水乙醇中,得溶液 A。电子天平称取 0.06 g 聚乙烯吡咯烷酮 K-30(PVP,相对分子质量 40 000)和 0.15 g 过硫酸铵(APS),溶于 12 mL 去离子水中,得溶液 B。将溶液 A 与溶液 B 混合,转移至 250 mL 三口烧瓶中,鼓氮排氧 40 min,将三口烧瓶放入油浴锅中预热至 70 °C,反应时间为 15 h。反应完毕后,将白色乳液产物自然冷却至室温,用 8 000 r/min 的转速离心,离心产物置于 40 °C 油浴中风干 72 h,得到直径 1 μm 致密堆积的 PS 晶胶模板。

1.3 3DOM-TiO₂ 的制备

分别量取 10 mL 钛酸四丁酯、17 mL 乙醇、17 mL 浓盐酸、1 mL 去离子水和 1 mL 冰醋酸混合以配成透明的钛酸四丁酯前驱体溶液。将制备的 PS 模板浸渍于钛酸四丁酯(TBOT)前驱体溶液中,形成 TBOT/PS 复合材料,然后进行真空抽滤,以压缩多余的 TiO₂ 前驱体。最后,在 500 °C 空气中煅烧去除硬模板得到 3DOM-TiO₂。

1.4 3DOM-TiO₂@C 的制备

首先,称取 1 g 酚醛树脂和 19 g 乙醇于 50 mL 小烧杯内,用玻璃棒搅拌均匀配置成质量分数为 5% 的酚醛树脂溶液 20 g。同理分别称取 2,4,8,16 g 酚醛树脂和 18,16,12,4 g 乙醇对应混合搅拌配置成质量分数分别为 10%,20%,40% 和 80% 的酚醛树脂溶液 20 g。然后分 5 次称取 0.3 g 块状 3DOM-TiO₂ 分别倒入上述不同质量分数酚醛树脂溶液中浸泡 30 min,确保酚醛树脂充分渗入达到饱和浸渍吸附平衡,取出后。最后,将一系列吸附有树脂的 3DOM-TiO₂ 材料在氩气氛围 400 °C 下煅烧 3 h 以完成碳化,得到 5 种含碳量不同的 3DOM-TiO₂@C 按照吸附酚醛树脂质量分数的不同,依次标记为 3DOM-TiO₂@C-5,3DOM-TiO₂@C-10,3DOM-TiO₂@C-20,3DOM-TiO₂@C-40 和 3DOM-TiO₂@C-80。

1.5 3DOM-TiO₂@C 光催化性能测试

称取 25 mg 光催化剂,加入 25 mg/L 亚甲基蓝(MB)溶液,暗反应 60 min 达到吸附解吸平衡后,在带有滤光片的 1 000 W 汞灯照射下进行光催化反应,每隔 5 min 用滴管抽取 3 mL 反应液,放入高速离心机离心 4 min,利用紫外可见分光光度计检测 MB 光降解后浓度。根据标准曲线方程计算 MB 的浓度和降解率: $X = (C_0 - C_t) / C_0$,其中 C_0 和 C_t 分别表示 MB 溶液的初始浓度和光照时间 t 的溶液浓度。

2 结果与讨论

图 1 是不同碳前驱体质量分数下制备 3DOM-TiO₂@C 样品的扫描电镜(SEM)图像。为了便于研究样品中碳层厚度与复合材料三维结构之间的规律,SEM 图像测试过程选取了两种固定放大倍率下横向比较,通过扫描电子显微镜(SEM)图像观察。首先,未浸渍碳前驱体溶液的空白 3DOM-TiO₂ 呈现规整排列的骨架结构,且内表面较为光滑(如图 1(a)所示)证明骨架为微小晶粒紧密排布而成,与文献报道一致。细箭头所示空白 3DOM-TiO₂ 内部连接窗口平均直径大于 400 nm,其控制机理在本课题组前

期发表的论文中已有阐述^[29]。其次,如图 1(b)所示,当样品浸渍 5% 酚醛树脂溶液时,可以观察到 3DOM-TiO₂ 出现层状、粗糙的内表面形貌,且连接窗口出现失圆,这可能是由于碳化层在窗口边缘外延生长造成的(窗口平均直径为 300 nm 左右)。随着前驱体质量分数增加到 10% 和 20%,3DOM-TiO₂ 表面碳层厚度逐渐增加,层状结构更为明显(图 1(c)细箭头所示),并由此造成 3DOM-TiO₂ 连接窗口的平均直径减小为 100~200 nm(图 1(d)细箭头所示),甚至局部区域的碳层已将连接窗口完全覆盖(图 1(e)细箭头所示)。当浸渍高质量分数酚醛树脂溶液时(80%),所得的 3DOM-TiO₂@C-80 在 SEM 下已经无法观察到完整的三维有序大孔结构(如图 1(f)),推测主要原因是高质量分数的酚醛树脂在碳化过程中不仅覆盖了连接窗口,而且填充了内部空腔体积,因而破坏了三维骨架整体形貌。综合上述扫描电镜结果,我们可以得出如下结论,通过酚醛树脂的碳化过程能够在 3DOM-TiO₂ 内表面成功实现碳层修饰,基于对前驱体质量分数的调控,完成了对 3DOM-TiO₂@C 碳层厚度以及连接窗口大小的调控。

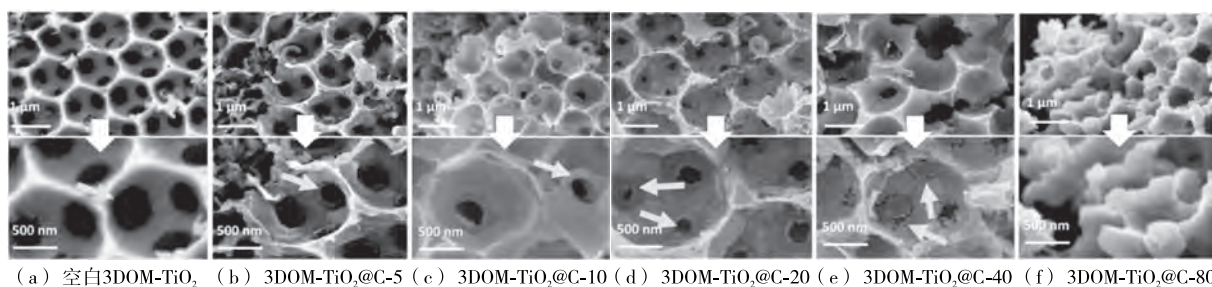


图 1 不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 扫描电镜图

图 2 为不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 透射电子显微镜(TEM)图像。首先,低质量分数 5% 和 10% 负载时(如图 2(a)所示),分别在 3DOM-TiO₂@C-5 和 3DOM-TiO₂@C-10 表面出现到一薄层(厚度< 5 nm)的物质(如箭头所示区域),且部分区域能观察到层状的碳结构,推测为石墨化碳层。在图 2(c)和图 2(d)中,样品 3DOM-TiO₂@C-20,3DOM-TiO₂@C-40 表面碳层厚度明显增加,厚度分别对应于 10 nm 和 20 nm,说明在这一阶段中的碳层厚度增幅与预期结果一致。值得注意的是,当 3DOM-TiO₂@C-80 时,虽然能够观察到有序孔道结构以及其表面碳层,但是碳层分布不够均匀,几十甚至几百纳米厚度的碳层均能电镜图像中观察到。TEM 表征结果与 SEM 结果基本一致,说明在前驱体溶液质量分数在 5%~40% 范围内时,TiO₂ 表面碳层厚度能够实现线性可控。

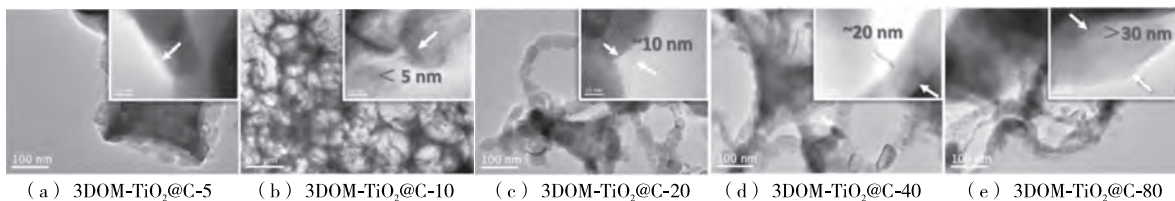


图 2 不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 透射电镜图

图 3 为负载前后 X 射线衍射(XRD)谱图对比,由图中可以看出,在负载碳层之前,空白 3DOM-TiO₂ 呈现的基本都为锐钛矿晶型,而负载后,一系列 3DOM-TiO₂@C 的 XRD 图均显示明显的锐钛矿晶相(Anatase)和金红石晶相(Rutile)的混合晶相。这表明,3DOM-TiO₂ 碳层修饰伴随着显著的晶相转变过程(锐钛矿晶相转变为金红石晶相)。这个过程可以解释为金红石较锐钛矿是更为稳定的晶相。

采用文献通用的计算公式可得出混晶中的锐钛矿所占比值： $\Gamma_A(\%) = \frac{I_A(101)}{I_A(101)+1.4\times I_R(110)} \times 100$ ，计算结果列在表 1 中。对比发现，酚醛树脂加入量与金红石/锐钛矿晶型间比例无严格线性关系。但总体而言，碳负载量越大，对晶相转变的抑制越明显，此部分的内在规律值得后续深入研究。

图 4 为系列碳层修饰样品在 0.5 V 外加电压、紫外光照射下进行光电流响应图。对比不同碳负载量 3DOM-TiO₂@C 的瞬态光电流响应情况易发现，3DOM-TiO₂ 的瞬时光电流与碳负载量有关，在相同条件下的对材料光电流响应强度进行对比，显示出由强至弱的相对强弱顺序如下：3DOM-TiO₂@C-20，3DOM-TiO₂@C-40，3DOM-TiO₂@C-10，3DOM-TiO₂@C-5，3DOM-TiO₂@C-80，3DOM-TiO₂。由图中可以看出，随着辐照时间的增加，包覆有碳层的 TiO₂ 不同程度地出现了光生电流减弱的现象，这可能是因为在辐照过程中，TiO₂ 表面电场及载流子移动在长时间辐照过程中可能会发生变化^[30]，因此出现衰减或者增加是在可接受范围内的，且 5 种样品之间的相对强弱顺序清晰，与光催化性能强弱顺序之间能够吻合。由此可以得出结论：①碳层修饰可以增强 3DOM-TiO₂ 的光电流响应强度；②适当的碳层厚度(3DOM-TiO₂@C-20)能提供较高的光能利用效率。

表 1 不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 中锐钛矿和金红石的比例

样品名	3DOM-TiO ₂ @C-5	3DOM-TiO ₂ @C-10	3DOM-TiO ₂ @C-20	3DOM-TiO ₂ @C-40	3DOM-TiO ₂ @C-80
$m(\text{锐钛矿}):m(\text{金红石})$	26:73	29:71	23:77	69:31	56:44
$\Gamma_A/\%$	0.26	0.29	0.23	0.69	0.56

光降解测试分为吸附平衡测试阶段和光照降解阶段。暗反应 60 min 达到吸附解吸平衡后，在带有滤光片的 1 000 W 汞灯照射下进行光催化反应。从降解速率曲线图(如图 5 所示)中可以看出，负载碳层后的 3DOM-TiO₂ 对亚甲蓝(MB)的吸附能力明显增强，特别是 3DOM-TiO₂@C-20 催化剂在吸附染料溶液 60 min 后将染料溶液浓度降低至原溶液质量分数的 20%，显示出吸附富集污染物的良好能力，同时光降解反应 10 min 后，最先完成 MB 的降解过程，显示出最优的吸附降解性能。图 6 为不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 对 MB 的吸附一级动力学图。由图可以看出 3DOM-TiO₂@C-20 对 MB 的吸附效果最好，速度最快，而 3DOM-TiO₂@C-80 对 MB 的吸附效果最差速度最慢，说明 3DOM-TiO₂@C 对染料溶液的吸附能力不随 3DOM-TiO₂ 外的碳层厚度呈线性关系。

3 结 论

基于具有三维互通孔道的新型骨架材料 3DOM-TiO₂，从构筑 C-TiO₂ 二元异质结角度出发，首次提出了在三维有序大孔 TiO₂ 表面实现碳层负载及调控。在对一系列 3DOM-TiO₂@C 材料的物化性质的

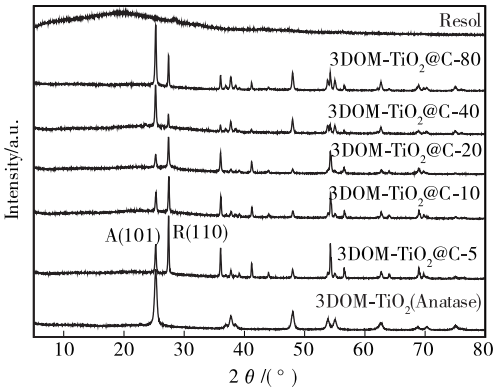


图 3 不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 的 XRD 谱图

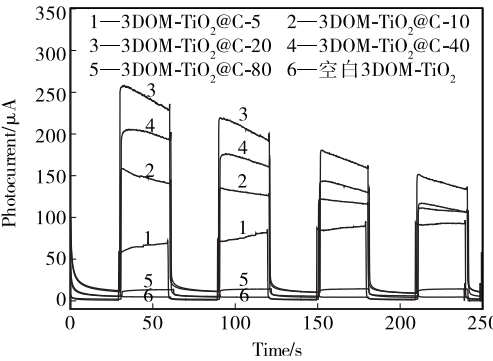


图 4 不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 瞬态光电流响应图

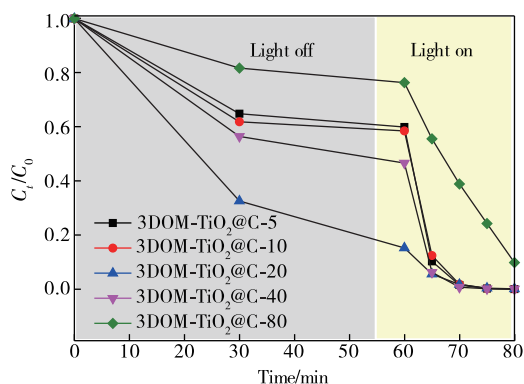


图5 不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 对 MB 的光催化
吸附降解速率图

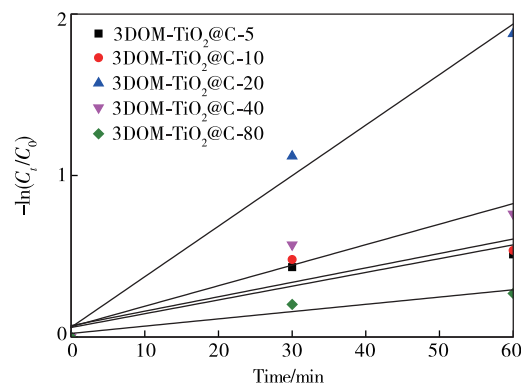


图6 不同碳负载量 3DOM-TiO₂ 对 MB 的吸附
一级动力学图

表征结果,特别是围绕碳层厚度与催化性能之间的关系这一科学问题进行了最优化初步研究,为非颗粒形貌的三维 TiO₂ 骨架的表面碳层修饰提供了可供参考的实验依据。

参考文献:

- [1]YU J G, QI L F, JARONIEC M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(30): 13118-13125.
- [2]ZHOU X M, HAUBLEIN V, LIU N, et al. TiO₂ nanotubes: nitrogen-ion implantation at low dose provides noble-metal-free photocatalytic H₂-evolution activity[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2016, 55: 3763-3767.
- [3]WANG X N, LONG R, LIU D, et al. Enhanced full-spectrum water splitting by confining plasmonic Au nanoparticles in N-doped TiO₂ bowl nanoarrays[J]. Nano Energy, 2016, 24: 87-93.
- [4]DHANALAKSHMI K B, LATHA S, ANANDAN S, et al. Dye sensitized hydrogen evolution from water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 669-674.
- [5]HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44: 8269-8285.
- [6]HERNANDEZ-ALONSO M D, FRESNO F, SUAREZ S, et al. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: challenges and opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(12): 1231-1257.
- [7]ZHOU X, LIU N, SCHMUKI P. Photocatalysis with TiO₂ nanotubes: "colorful" reactivity and designing site-specific photocatalytic centers into TiO₂ nanotubes[J]. ACS Catalysis, 2017, 7: 3210-3235.
- [8]HWANG S H, YUN J, JANG J. Multi-shell porous TiO₂ hollow nanoparticles for enhanced light harvesting in dye-sensitized solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(48): 7619-7626.
- [9]LIU W F, WANG A J, TANG J J, et al. Preparation and photocatalytic activity of hierarchically 3D ordered macro/mesoporous titania inverse opal films[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 204: 143-148.
- [10]JIAO J Q, WEI Y C, ZHAO Y L, et al. AuPd/3DOM-TiO₂ catalysts for photocatalytic reduction of CO₂: high efficient separation of photogenerated charge carriers[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 228-239.
- [11]STEIN A, WILSON B E, RUDISILL S G. Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials-chemical applications of inverse opals[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 2763-2803.
- [12]WANG X H, BAIYILA D, LI S T. Macroporous TiO₂ encapsulated Au@Pd bimetal nanoparticles for the photocatalytic oxidation of alcohols in water under visible-light[J]. RSC Advances, 2016, 6(109): 107233-107238.
- [13]ZHANG W J, ZHANG X Z, ZHANG Z X, et al. A nitrogen-doped carbon dot-sensitized TiO₂ inverse opal film: prep-

- aration, enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(9): 638-644.
- [14] LIU G, LI G, WANG X L, et al. Flexible, three-dimensional ordered macroporous TiO_2 electrode with enhanced electrode-electrolyte interaction in high-power Li-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 24: 72-77.
- [15] ZHAO Z X, LIU G C, LI B, et al. Dye-sensitized solar cells based on hierarchically structured porous TiO_2 filled with nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11320-11329.
- [16] SRINIVASAN M, WHITE T. Degradation of methylene blue by three-dimensionally ordered macroporous titania[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 4405-4409.
- [17] ZHENG X Z, MENG S G, CHEN J, et al. Titanium dioxide photonic crystals with enhanced photocatalytic activity: Matching photonic band gaps of TiO_2 to the absorption peaks of dyes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(21): 21263-21273.
- [18] NI M, LEUNG M, LEUNG D, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11: 401-425.
- [19] CAO S W, YU J G. Carbon-based H_2 -production photocatalytic materials[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2016, 27: 72-99.
- [20] AN G, MA W H, SUN Z Y, et al. Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation[J]. *Carbon*, 2007, 45(9): 1795-1801.
- [21] ZHANG H, LYU X J, LI Y M, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 380-386.
- [22] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Graphene-based semiconductor photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 782-796.
- [23] NAGARAJU G, EBELING G, GONALVES R V, et al. Controlled growth of TiO_2 and TiO_2 -RGO composite nanoparticles in ionic liquids for enhanced photocatalytic H_2 generation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 378: 231-220.
- [24] ZHANG X Y, LI H P, CUI X L, et al. Graphene/ TiO_2 nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(41): 2801-2806.
- [25] YU Z M, MENG J L, LI Y, et al. Efficient photocatalytic hydrogen production from water over a CuO and carbon fiber comodified TiO_2 nanocomposite photocatalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(36), 16649-16655.
- [26] LIAN Z C, XU P P, WANG W C, et al. C_{60} -decorated CdS/ TiO_2 mesoporous architectures with enhanced photostability and photocatalytic activity for H_2 evolution[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*[J]. 2015, 7, 4533-4540.
- [27] LIU J, LIU Y, LIU N Y, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. *Science*, 2015, 347: 970-974.
- [28] CUI G W, WANG W L, MA M Y, et al. Rational design of carbon and TiO_2 assembly materials: covered or strewn, which is better for photocatalysis[J]. *Chemical Communications*[J]. 2013, 49(57): 6415-6417.
- [29] ZHOU M, HOU C J, CHEN J W, et al. Controlling the size of connecting windows in three-dimensionally ordered macroporous TiO_2 for enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science-materials in Electronics*[J]. 2018, 29: 11972-11981.
- [30] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9919-9986.

(责任编辑:殷丽莉)