

负载 Pt 的透明 TiO₂ 纳米管薄膜的非对称性光电性能

王 辉^{1*}, 梁 伟²

(1. 太原科技大学应用科学学院, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:在 FTO 导电玻璃上采用磁控溅射法和阳极氧化法制备高度透明 TiO₂ 纳米管 (TNT) 阵列薄膜, 然后溅射沉积 Pt 纳米粒子, 退火后获得半透明负载 Pt 的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜 (TNT-Pt)。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱对薄膜的微观形貌和组成成分进行表征, 证实了 TNT-Pt 薄膜中 Pt 纳米粒子的存在。测试结果表明, 相对于纯 TNT 阵列薄膜, TNT-Pt 薄膜的光吸收边缘明显发生红移, 可见光照射下的光电转换效率提高到 35 倍。此外, 鉴于薄膜的半透明性, TNT-Pt 薄膜的正面和反面在可见光照射下均进行了光电流测试, 薄膜表现出非对称性光电性能, 即反面照射时的光电性能明显优于正面照射。

关键词:透明 TiO₂ 纳米管阵列薄膜; 磁控溅射法; 阳极氧化法; 负载 Pt; 非对称性光电性能

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0153-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.032

Asymmetric photoelectric property of transparent TiO₂ nanotube films loaded with Pt nanoparticles

WANG Hui^{1*}, LIANG Wei²

(1. Applied Science College, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Highly transparent TiO₂ nanotubes (TNT) array film is fabricated through the magnetron sputtering and anodization methods on the FTO glass. Then Pt nanoparticles are deposited on the surface of the as-prepared TNT film by sputtering. After annealing, a semi-transparent Pt-loading TiO₂ nanotubes array (TNT-Pt) film is attained. Field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy are used to characterize the microstructure and composition of the film, which reveals that Pt nanoparticles exist in the TNT-Pt film. Through performance tests, it is found that in comparison with pure TNT array film, the light absorption edge of TNT-Pt film shows significant redshift and the photoelectric conversion efficiency increases to 35 times under visible light irradiation. Moreover, the photocurrent tests are carried out on the front and back sides of TNT-Pt films under visible light irradiation owing to their semitransparency. It is found that the film exhibits asymmetric photoelectric properties, that is, the photoelectric property with back-side illumination is obviously superior to front-side illumination.

Key words: transparent TiO₂ nanotubes array film; magnetron sputtering; anodization; Pt-loading; asymmetric photoelectric property

透明 TiO₂ 薄膜由于具有高度的透明度和优良的光催化性能, 广泛应用于光电转换、光催化降解、分解水制氢、太阳能电池、生物医药等领域。如透明 TiO₂ 薄膜可以作为涂层用在窗玻璃和灯罩上^[1]。TiO₂ 纳米管 (TNT) 具有更高的比表面积和独特的三维空间结构, 使得电解液与电极间的接触面积增大, 更加有利于光生电子-空穴的分离^[2]。所以很多科学家致力于透明 TNT 阵列薄膜的制备与研究。

Liu 等^[3]利用物理和化学方法将 TNT 阵列薄膜从 Ti 基底上剥离, 然后转移到 FTO 玻璃上制成透明 TNT 阵列薄膜。这个过程操作复杂, 而且极易引起薄膜的断裂和卷曲。因此在透明基底上直接制备高度透明的 TNT 阵列薄膜是目前亟待解决的问题。

TiO₂ 的禁带宽度 (3.2 eV) 较宽^[4], 只对太阳光中的紫外光敏感, 在可见光照射下的效率极低。贵金属由于表面电子的集体激发, 在可见光区表现出

收稿日期: 2018-09-26; 修回日期: 2019-04-11

基金项目: 山西省面上青年基金项目 (201701D221066); 山西省高等学校科技创新项目 (2017163); 博士科研启动基金 (20182046)

作者简介: 王辉 (1981-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为半导体的改性和性能研究, 通讯联系人, 562877149@qq.com。

典型的表面等离子体共振效应,从而可以拓宽 TiO_2 的光谱响应范围^[5]。在 TiO_2 薄膜表面可负载贵金属 Au ^[6]、 Ag ^[7]、 Cu ^[8]、 Pt ^[9] 等。其中,贵金属 Pt 功函数最大,且在光催化条件下能够抗腐蚀。Xu 等^[10]采用水热法将 Pt 纳米颗粒沉积在 TiO_2 薄膜上,结果发现在光电化学过程中, Pt 纳米粒子不仅可以为载流子转移提供通道,而且其优良的催化性能还可以加速氧化反应。

笔者在 FTO 导电玻璃上采用磁控溅射法和阳极氧化法直接制备高度透明的 TNT 阵列薄膜,然后在薄膜表面沉积 Pt 纳米粒子,获得半透明负载 Pt 的 TNT 阵列薄膜(TNT-Pt 薄膜)。并对薄膜的微观形貌和组成成分分别进行了表征。

1 实验

1.1 高度透明 TNT 阵列薄膜的制备

首先,将 FTO 导电玻璃(30 mm×15 mm×2 mm)分别置于丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 30 min,空气中晾干后放入多功能磁控溅射仪(JGP560B)中,溅射沉积金属 Ti 膜。 Ti 靶(纯度 99.99%)和基底的距离约为 50 mm。直流溅射时,基底温度保持 400℃,腔内氩气气压为 6 Pa,直流电流为 0.4 A,溅射时间为 20 min。然后,在自制的双电极体系中,以制备好的 Ti 膜为工作电极, Pt 片为对电极,电解液采用 0.2 mol/L NH_4F 和体积分数为 2% 去离子水组成的乙二醇溶液。阳极氧化过程中,氧化电压为 30 V,氧化时间为 20 min(或发现薄膜有脱落立刻停止)。最后,将薄膜放入马弗炉中 450℃ 保温退火 2 h,即可获得高度透明的 TNT 阵列薄膜。

1.2 半透明 TNT-Pt 薄膜的制备

高度透明 TNT 薄膜上负载 Pt 纳米粒子在微型离子溅射设备(SBC-12)中完成。其中,靶材采用纯度为 99.95% 的 Pt 靶,沉积时间分别为 30、60 s。为了让 Pt 纳米粒子在 TiO_2 纳米管上负载牢固,薄膜再一次进行退火。根据溅射时间不同,制备好的半透明薄膜分别命名为 TNT-Pt30、TNT-Pt60。

1.3 表征和测试

利用扫描电子显微镜(SEM, Tescan MIRA3 LMH)观察薄膜的微观形貌;利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2700)分析薄膜的结晶相;利用 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250)研究样品表面元素的价态;利用紫外-可见光谱仪(HITACHI; U-3900)表征薄膜的光吸收特性曲线。

薄膜的光电性质在 CHI-660 电化学工作站上进行测试。采用三电极体系,制备好的薄膜为工作电极, Pt 片为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参考电极,0.5 mol/L NaSO_4 的水溶液为电解液。薄膜的光催化降解实验中,用亚甲基蓝溶液模拟污染物。可见光均用带有 420 nm 过滤片的 CHF-XM-500W 氙灯来模拟。而且光电性能测试过程中,可见光照射半透明 TNT-Pt 薄膜采用 2 种方式:正面照射和反面照射。

2 结果和讨论

2.1 SEM 分析

透明 TNT 阵列薄膜的光学图像和扫描电子显微镜图像如图 1 所示。

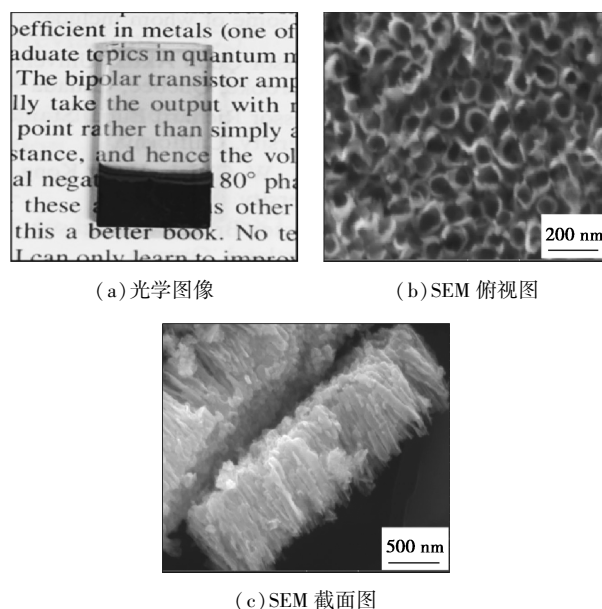
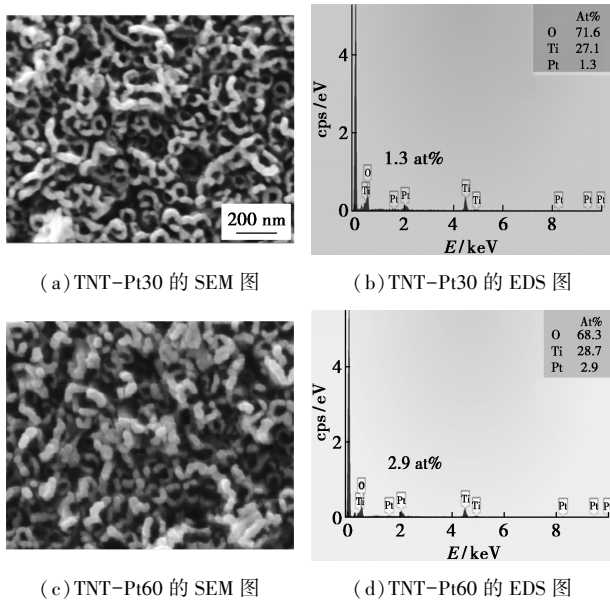


图 1 透明 TNT 阵列薄膜光学图像和扫描电子显微镜图像

从图 1(a)中可以看出,制备的透明薄膜覆盖的字迹非常清晰,可见薄膜的透明度较高。从图 1(b)和图 1(c)中可以看出,TNT 薄膜结构高度有序,纳米管垂直于基底,平均管径约为 80 nm,壁厚约为 10 nm,管长约为 1 μm 。

半透明 TNT-Pt 电极薄膜的 SEM 图和 EDS 元素分析如图 2 所示。

从图 2(a)中可以看出,TNT-Pt30 电极薄膜表面明显有 Pt 纳米粒子沉积,且是围绕着 TiO_2 纳米管管口均匀分布。 TiO_2 纳米管管口清晰可见,基本没有被覆盖。由图 2(b)可以看出,TNT-Pt30 电极薄膜中 Pt 纳米粒子的原子质量分数为 1.3%。从



(a) TNT-Pt30 的 SEM 图

(b) TNT-Pt30 的 EDS 图

(c) TNT-Pt60 的 SEM 图

(d) TNT-Pt60 的 EDS 图

图 2 TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜的 SEM 图像和 EDS 分析

图 2 (c) 中可以看出, TNT-Pt60 电极薄膜表面沉积的 Pt 纳米粒子显著增多, 尺寸明显增大, 且部分 TiO₂ 纳米管管口已经被尺寸较大的 Pt 颗粒覆盖。由图 2 (d) 可以看出, TNT-Pt60 电极薄膜中 Pt 纳米粒子的原子质量分数增加至 2.9%。

2.2 XRD 分析

透明 TNT 阵列薄膜和半透明 TNT-Pt30、TNT-Pt60 电极薄膜的 XRD 测试结果如图 3 所示。

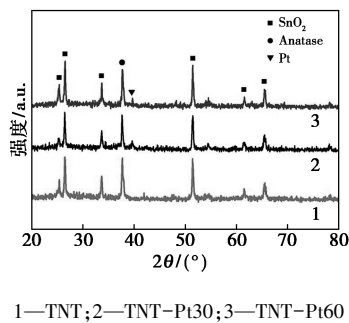


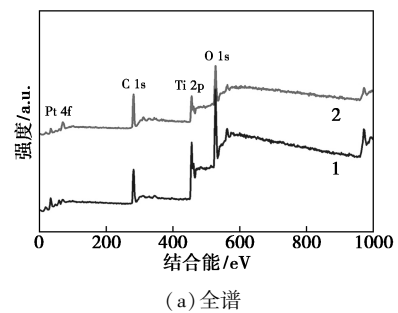
图 3 透明 TNT 和半透明 TNT-Pt 电极的 XRD 图谱

由图 3 中可以看出, 3 个样品在 $2\theta = 26.5^\circ$ 、 33.7° 、 51.6° 、 61.6° 和 65.7° 处均出现 XRD 特征峰^[11], 对应于 FTO 玻璃基底中 SnO₂ 成分的特征峰。除此之外, 3 个样品中对应于 TiO₂ 锐钛矿相 (101) 和 (004) 晶面的 2 个特征衍射峰分别出现在 $2\theta = 25.3^\circ$ 和 37.9° 处^[12], 说明纯 TNT 阵列薄膜和 TNT-Pt30、TNT-Pt60 电极薄膜 3 个样品中的 TiO₂ 是以锐钛矿相存在。虽然 TNT-Pt30、TNT-Pt60 电

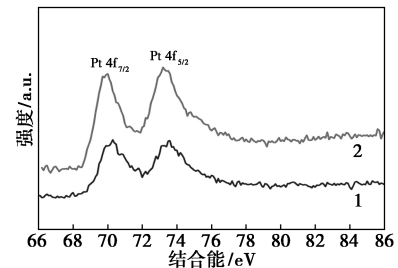
极薄膜在 450°C 下经过了 2 次退火, 但是在 2 个 TNT-Pt 样品的 XRD 曲线中并没有发现金红石相对应的衍射峰, 也就是说, 2 次退火并没有改变 TNT-Pt 样品中 TiO₂ 的结晶相。与纯 TNT 阵列薄膜不同的是, 在 TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜的 XRD 曲线上, $2\theta = 39.7^\circ$ 处还出现了对应于贵金属 Pt (111) 晶面的衍射峰^[13], 进一步证实 Pt 存在于 TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜中。

2.3 XPS 分析

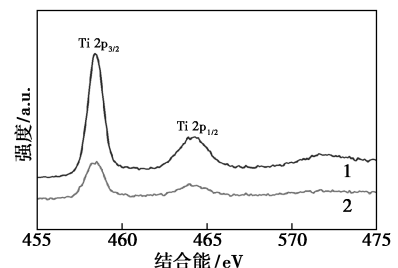
TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜的 XPS 图谱如图 4 所示。由图 4 (a) 可以看出, 图谱中明显出现



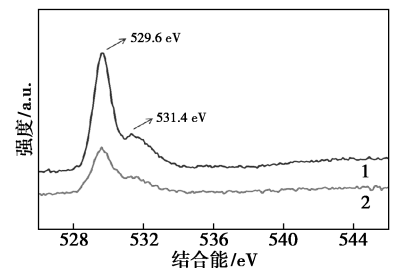
(a) 全谱



(b) Pt 4f



(c) Ti 2p



(d) O 1s

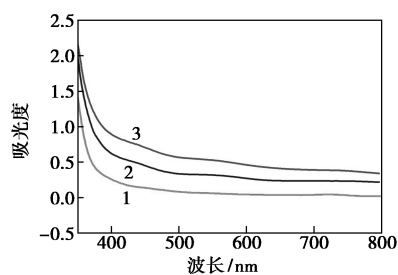
1—TNT-Pt30; 2—TNT-Pt60

图 4 TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 薄膜的 XPS 图谱

了 Ti、O、Pt 元素的衍射峰,除此之外,还观察到 C 元素。C 1s 信号的出现是因为样品在后续处理过程中不可避免地被仪器污染所致^[14]。从图 4(b)中可以看出,TNT-Pt30 薄膜中 Pt 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 的光电子峰分别位于 70.0 eV 和 73.3 eV,TNT-Pt60 薄膜中 Pt 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 光电子峰分别位于 70.3 eV 和 73.6 eV,均对应于单质 Pt^[15-16]。由图 4(c)中可以看出,2 个样品薄膜的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 结合能均分别为 458.4 eV 和 464.0 eV,对应的是 Ti⁴⁺^[17]。除了分别对应于 Ti—O 键和表面羟基(H—O 键)的 529.6 eV 和 531.4 eV 2 处的峰外^[18-19],没有其他峰。因此,经过退火后薄膜中的 Pt 没有被氧化,依然以单质形式存在。这是 TiO₂ 纳米管阵列薄膜成功负载 Pt 纳米颗粒的又一有力证据。

2.4 紫外-可见吸收光谱分析

TNT、TNT-Pt30、TNT-Pt60 样品薄膜的紫外-可见光漫反射吸收光谱如图 5 所示。



1—TNT;2—TNT-Pt30;3—TNT-Pt60

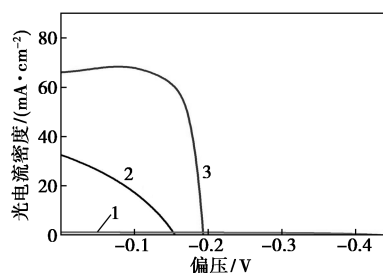
图 5 TNT、TNT-Pt30、TNT-Pt60 电极薄膜的紫外-可见光漫反射吸收光谱

由图 5 可以看出,宽禁带半导体 TNT 阵列薄膜的光吸收边缘约为 375 nm^[20-21],在可见光区(>420 nm)的光吸收率几乎接近于 0,而在紫外光区(<420 nm)的光吸收率显著提升。而 TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 薄膜的光吸收率无论在紫外光区还是可见光区,相比透明 TNT 阵列薄膜都有所提高,说明在 TNT 阵列薄膜上负载 Pt 纳米颗粒有助于薄膜的吸收边缘发生红移。同时,TNT-Pt60 电极薄膜的光吸收率高于 TNT-Pt30,这应归因于 TNT-Pt60 电极薄膜中 Pt 纳米颗粒含量的增加,从而在薄膜表面产生的等离子体共振效应也会增加。同时,TNT-Pt 2 个薄膜的光吸收曲线均在 500~600 nm 之间都有个微弱的峰值,这是由于 Pt 纳米粒子的等离子体共振效应引起^[22]。

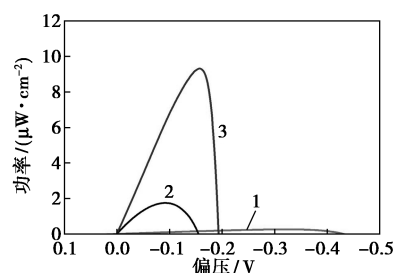
2.5 光电性能测试

2.5.1 $J-V$ 和 $P-V$ 特性曲线

纯 TNT、TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜的 $J-V$ 和 $P-V$ 特性曲线如图 6 所示。由图 6(a)可以看出,外加偏压为 0 时,纯 TNT、TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜的短路光电流密度(J_{sc})分别为 1.12、32.56、65.92 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。其中 TNT-Pt60 电极薄膜的光电流密度最大,约是纯 TNT 阵列薄膜的 66 倍。而电流为 0 时,TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜的开路电压(V_{oc})明显小于纯 TNT 阵列薄膜,这是由于薄膜表面的暗电流不为零不利于光生电子-空穴对的转移和分离而导致^[20]。由图 6(b)可以看出,纯 TNT、TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜的最大功率(P_{max})分别为 0.27、1.75、9.32 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,由此可知,TNT-Pt60 薄膜的光电转换效率($\eta = P_{max}/P_{light} \times 100\%$)最高,约是纯 TNT 阵列薄膜的 35 倍。



(a) $J-V$ 特性曲线



(b) $P-V$ 特性曲线

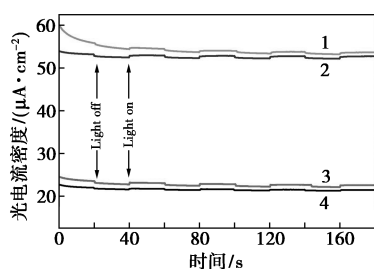
1—TNT;2—TNT-Pt30;3—TNT-Pt60

图 6 纯 TNT、TNT-Pt30、TNT-Pt60 薄膜的 $J-V$ 和 $P-V$ 特性曲线

2.5.2 光电流响应

半透明 TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 电极薄膜在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下的光电流响应曲线如图 7 所示。

由图 7 可以看出,光源脉冲开关时间为 20 s,暗态时,2 个薄膜上的电流(暗电流)立刻减小;光照时,薄膜上的光电流立刻增加。并且薄膜的光电流



1—反面照射 TNT-Pt60; 2—正面照射 TNT-Pt60;
3—反面照射 TNT-Pt30; 4—正面照射 TNT-Pt30

图7 TNT-Pt 电极薄膜在可见光照射下的
光电流响应

值和图6中测得的结果基本相等。虽然 TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 薄膜的暗电流值均不为 0,但是 2 个薄膜在可见光正面照射和反面照射时均表现出快速的光电流响应。同时, TNT-Pt30 和 TNT-Pt60 2 个薄膜在可见光反面照射时的光电流值均大于正面照射。

2.6 讨论

TNT-Pt 电极薄膜产生光电流的示意图如图 8 所示。

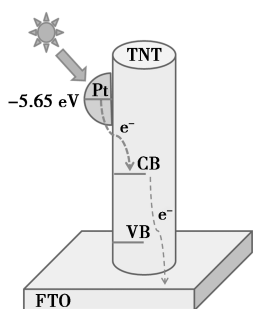
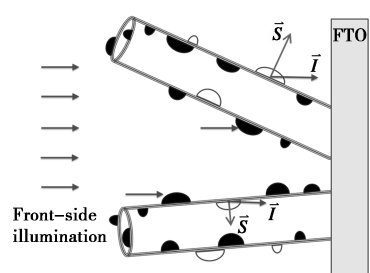


图8 TNT-Pt 电极薄膜产生光电流的示意图

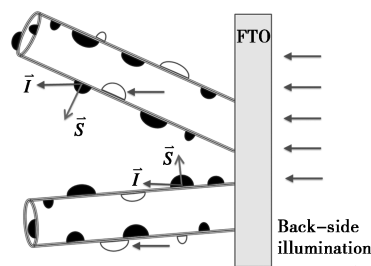
由图8可以看出, Pt 纳米粒子在可见光激发下会产生光生电子。因为 Pt 的费米能级 (-5.65 eV) 低于 TiO₂ 导带^[23], 所以光生电子会自发的从 Pt 纳米粒子上转移到 TiO₂ 导带上, 然后沿着 TiO₂ 纳米管管壁到达 FTO 导电薄膜, 最后通过外电路到达对电极, 光电流由此产生。光生电子随着 Pt 纳米粒子含量的增加而增多, 因此 TNT-Pt60 电极薄膜的光电流值大于 TNT-Pt30。

关于半透明 TNT-Pt 电极薄膜表现出的不对称的光电性能, 笔者从界面效应的角度阐明原因。可见光正面照射和反面照射 TNT-Pt 电极薄膜的示意图如图 9 所示。由图 9 可以看出, Pt 纳米粒子负载在有梯度的 TiO₂ 纳米管上会有 2 种复合顺序, 分别用“黑色”和“白色”来区分。若可见光直接照射到

TiO₂ 上, 光会穿透 TiO₂ 到达 TiO₂/Pt 的界面, 从而产生界面效应; 若可见光直接照射到 Pt 纳米粒子上, 光会被 Pt 阻断不能到达 TiO₂/Pt 的界面, 没有界面效应产生。因此, 可见光正面照射薄膜时, 只有“白色”颗粒模型上会产生界面效应; 可见光反面照射薄膜时, 只有“黑色”颗粒模型上会产生界面效应。实验中 Pt 纳米粒子被沉积到 TNT 薄膜的正面, 因此, TNT-Pt 薄膜中“黑色”颗粒模型多于“白色”模型。所以, 可见光反面照射 TNT-Pt 薄膜时产生的界面效应多于正面照射, 这就是半透明 TNT-Pt 薄膜正反面表现出不对称光电性能的原因。



(a) 正面照射



(b) 反面照射

图9 可见光照射到 TNT-Pt 电极薄膜上的示意图

3 结论

通过磁控溅射法和阳极氧化法在 FTO 导电玻璃上制备出高度透明的 TNT 阵列薄膜, 然后把 Pt 纳米粒子溅射负载到 TNT 薄膜, 获得半透明 TNT-Pt 薄膜。SEM 表征发现, TNT 阵列薄膜的表面有大小不一的 Pt 纳米粒子存在。通过 XRD 和 XPS 分析进一步证实了 Pt 纳米粒子成功沉积到 TNT 阵列薄膜上。通过光电性能测试发现, TNT-Pt 薄膜相对于纯 TNT 阵列薄膜, 在可见光照射下的光电转换效率提高到 35 倍, 主要归因于贵金属 Pt 纳米粒子的等离子体共振效应, 有利于降低薄膜光生电子和空穴的复合率。同时还发现半透明 TNT-Pt 薄膜的正反面表现出不对称的光电性能, 这是因为薄膜在可见光反面照射时产生的界面效应多于正面照射, 这一

结果为 TNT 薄膜应用时如何选择入射光的照射方向提供了可参考依据。

参考文献

- [1] Bandara H M N, Rajapakse R M G, Murakami K, *et al.* Dye-sensitized solar cell based on optically transparent TiO₂ nanocrystalline electrode prepared by atomized spray pyrolysis technique [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(25): 9159–9161.
- [2] 王理明, 姚秉华, 乐爱山, 等. 钛基 TiO₂ 纳米管光电极制备及性能研究 [J]. *西安理工大学学报*, 2010, 26: 165–169.
- [3] Liu G, Hoivik N, Wang X, *et al.* Photoconductive, free-standing crystallized TiO₂ nanotube membranes [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 93: 80–86.
- [4] Wang H, Liang W, Liu Y, *et al.* Asymmetric photoelectric property of transparent TiO₂ nanotube films loaded with Au nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 386: 255–261.
- [5] Lin W, Zheng H, Zhang P, *et al.* Pt deposited TiO₂ films with exposed {001} facets for photocatalytic degradation of a pharmaceutical pollutant [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 10: 608–616.
- [6] Lu Y, Chen S, Quan X, *et al.* Fabrication of a TiO₂/Au nanorod array for enhanced photocatalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(11–12): 1838–1843.
- [7] 廖海达, 梁沁沁, 程龙, 等. 银掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的制备及可见光光电催化性能研究 [J]. *广西民族大学学报(自然科学版)*, 2010, 16: 75–79.
- [8] Kim S H, Choi S Y. Fabrication of Cu-coated TiO₂ nanotubes and enhanced electrochemical performance of lithium ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 744: 45–52.
- [9] Wang H, Liang W, Zhang W, *et al.* Preparation and photoelectric properties of Pt/TiO₂ nanotube electrodes by a pre-doping method [J]. *Thin Solid Films*, 2018, 653: 101–106.
- [10] Xu G, Liu H, Wang J, *et al.* Photoelectrochemical performances and potential applications of TiO₂ nanotube arrays modified with Ag and Pt nanoparticles [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 121: 194–202.
- [11] Kathirvel S, Su C, Yang C Y, *et al.* The growth of TiO₂ nanotubes from sputter-deposited Ti film on transparent conducting glass for photovoltaic applications [J]. *Vacuum*, 2015, 118: 17–25.
- [12] Rawal S B, Sung S D, Lee W I. Novel Ag₃PO₄/TiO₂ composites for efficient decomposition of gaseous 2-propanol under visible-light irradiation [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 17: 131–135.
- [13] Yue X, Yang W, Xu M, *et al.* High performance of electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine based on Pt nanoparticles/TiO₂ nanosheets [J]. *Talanta*, 2015, 144: 1296–300.
- [14] Kruse N, Chenakin S. XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 391(1–2): 367–376.
- [15] Zhu X, Cheng B, Yu J, *et al.* Halogen poisoning effect of Pt-TiO₂ for formaldehyde catalytic oxidation performance at room temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364: 808–814.
- [16] Zhang M, Ji X, Li Z, *et al.* Adverse effects on Pt/TiO₂ lambda oxygen sensor contaminated with sulfur [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 119–123.
- [17] Xiong Z, Lei Z, Chen X, *et al.* CO₂ photocatalytic reduction over Pt deposited TiO₂ nanocrystals with coexposed {101} and {001} facets: Effect of deposition method and Pt precursors [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 96: 1–5.
- [18] Luo J, Chen J, Wang H, *et al.* Ligand-exchange assisted preparation of plasmonic Au/TiO₂ nanotube arrays photoanodes for visible-light-driven photoelectrochemical water splitting [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 287–293.
- [19] Zhang S, Li X S, Zhu B, *et al.* Atmospheric-pressure O₂ plasma treatment of Au/TiO₂ catalysts for CO oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2015, 256: 142–147.
- [20] Xue J, Shen Q, Liang W, *et al.* Photosensitization of TiO₂ nanotube arrays with CdSe nanoparticles and their photoelectrochemical performance under visible light [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 97: 10–16.
- [21] Lin J D, Yan S, Huang Q D, *et al.* TiO₂ promoted by two different non-noble metal cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 309: 188–193.
- [22] Lv J, Gao H, Wang H, *et al.* Controlled deposition and enhanced visible light photocatalytic performance of Pt-modified TiO₂ nanotube arrays [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 225–231.
- [23] Antony R P, Mathews T, Ramesh C, *et al.* Efficient photocatalytic hydrogen generation by Pt modified TiO₂ nanotubes fabricated by rapid breakdown anodization [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(10): 8268–8276. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。