

文章编号: 1000-7032(2014)12-1449-06

# Pt/TiO<sub>2</sub>复合纳米结构形貌控制及光催化动力学

杨 悦\*, 赵翠真, 于晨光, 黄 泉, 吕 威

(长春工业大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 制备了3种不同形貌的TiO<sub>2</sub>结构:纳米杯、(001)纳米片、(100)纳米片,并进一步与Pt纳米粒子复合以去除污水中的有机染料。透射电镜结果证实了3种TiO<sub>2</sub>纳米结构的形成,观察到了附着其上的Pt纳米粒子。使用XRD确定了3种TiO<sub>2</sub>纳米结构均为锐钛矿相。以罗丹明B作为有机染料,检测了不同形貌TiO<sub>2</sub>及其Pt复合物的光催化性能。结果表明:纳米杯状的Pt/TiO<sub>2</sub>在罗丹明B溶液中表现出最高降解率,在1.5 h内降解率可达99.1%。同时讨论了TiO<sub>2</sub>及其复合物的光降解机理。

**关键词:** Pt/TiO<sub>2</sub>; 光催化; 纳米杯; 纳米片

中图分类号: O439 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143512.1449

## Morphological Control of TiO<sub>2</sub> Nanostructures and Photocatalytic Dynamics

YANG Yue\*, ZHAO Cui-zhen, YU Chen-guang, HUANG Xiao, LYU Wei

(College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

\* Corresponding Author, E-mail: yangyue@mail.ccut.edu.cn

**Abstract:** Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with three different TiO<sub>2</sub> morphologies (nanocup, (001) nanosheet, (100) nanosheet) were prepared for removing dye from wastewater. Transmission electron microscopy results confirmed the formation of nanocup, (001) nanosheet, (100) nanosheet of TiO<sub>2</sub> and the presence of Pt nanoparticles attached on TiO<sub>2</sub> nanostructure. All TiO<sub>2</sub> samples are anatase indicated by X-ray diffraction. The as-prepared Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were used as adsorbent to remove dye from wastewater using the organic dye Rhodamine B as adsorbate. The nano-cup Pt/TiO<sub>2</sub> sample exhibited the best efficiency on the degradation rate of Rhodamine B, and the removal ratio of the dye gets to 99.1% less than 1.5 h. Adsorption kinetics and isotherm were investigated and the possible mechanism of the different photocatalytic efficiency was suggested.

**Key words:** Pt/TiO<sub>2</sub>; photocatalysis; nanocup; nanosheet

## 1 引 言

随着工业生产的迅速发展,大量的废物不断排入自然界,严重威胁着人类的健康和生命,废气、废水、固体废弃物成为人们亟待解决的问题<sup>[1]</sup>。由于半导体氧化物材料表面能在光照条

件下受激活化,所以利用光能可有效地氧化降解有机物、还原重金属离子、杀灭细菌和消除异味。此外,光催化技术还可在室温条件下利用太阳能发生反应,具有低成本的优势。因此,光催化技术作为绿色化学的一个代表成为处理废水污染的方法中最有前景的一种<sup>[1-2]</sup>。

收稿日期: 2014-09-22; 修订日期: 2014-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(61376020); 吉林省科技厅项目(20130101009JC, 20140414024GH); 吉林省教育厅项目(2014116)资助

TiO<sub>2</sub> 作为一种 n 型半导体光催化剂,具有良好的光学和电学性能,被广泛应用于环境治理、太阳能光伏电池、气敏传感器、光解水制氢气和氧气等方面<sup>[3]</sup>。用纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解有机物,不仅可以破坏染料分子中的芳香基,达到完全降解的目的,而且能有效破坏染料中的发色基<sup>[4]</sup>。但 TiO<sub>2</sub> 是宽禁带半导体(锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的  $E_g = 3.2$  eV)<sup>[5]</sup>,对可见光的吸收较差,因此,人们研制了大量的二元复合材料(TiO<sub>2</sub> 与贵金属 Au<sup>[6]</sup>、Ag<sup>[7]</sup>、Pt<sup>[8]</sup>的复合物,TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>、TiO<sub>2</sub>-石墨烯<sup>[9]</sup>等)以及一些三元复合材料(TiO<sub>2</sub>-CdS-Pt<sup>[10]</sup>、TiO<sub>2</sub>-C-Ag<sup>[11]</sup>、TiO<sub>2</sub>-石墨烯-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[12]</sup>等),增强了 TiO<sub>2</sub> 对可见光的利用并延长了电子-空穴对的复合周期。

众所周知,TiO<sub>2</sub> 中锐钛矿相的活性高于金红石相,而(001)和(100)面为锐钛矿中活性较高的晶面。然而,据我们所知,目前尚没有针对活性面与结构对光催化活性的影响进行对比的文章发表。因此,本文除了合成(001)、(100)高活性面的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 外,还制备了比表面积较大的特殊形貌的杯状的 TiO<sub>2</sub> 结构与之进行对比实验,更进一步在 TiO<sub>2</sub> 表面沉积适量的贵金属 Pt,使其能带结构发生变化<sup>[13]</sup>,载流子重新分布,电子从费米能级高的 TiO<sub>2</sub> 向费米能级低的贵金属流动,构成微电池,达到分离光生电子和空穴的目的。最后,以对罗丹明 B (Rh. B) 的降解效率的差异说明催化剂活性的优劣。

## 2 实 验

### 2.1 半球空心的 TiO<sub>2</sub> 纳米杯的制备

将 28% 的硅酸四乙酯 0.15 mL、去离子水 2.2 mL、0.31 mL 26% 的浓氨水无水乙醇溶液室温下搅拌 4 h,离心分离沉淀 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,分散在 10 mL 乙醇中漂洗几次。然后,将 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分散在 0.1 g 羟丙基纤维素、0.1 mL 去离子水与 10 mL 无水乙醇的混合物中,搅拌 40 min。将 98% 的钛叔丁醇 0.5 mL 分散于 5 mL 乙醇中,再将混合溶液以 0.5 mL/min 的速率注入上述溶液。在 85 °C、900 r/min 条件下水浴搅拌 100 min,最后在 8 000 r/min 的速率下离心 10 min,乙醇洗涤数次,分散在 10 mL 乙醇中。在 500 °C 下,空气中煅烧 2 h(升温速率为 3 °C/min),超声分散于 20

mL 水中加热到 50 °C,然后添加 0.9 mL 的 NaOH 溶液(2.5 mol/L),加热到 70 °C,添加 0.9 mL 的 NaOH 水溶液(2.5 mol/L)保温 6 h<sup>[6-8]</sup>,离心,去离子水漂洗数次,在 50 °C 下真空干燥 12 h<sup>[6]</sup>。

### 2.2 (001) TiO<sub>2</sub> 纳米片的制备

将钛酸四丁酯(Ti(OBu)<sub>4</sub>) 6.25 mL 和氢氟酸 0.75 mL 混合,转移到 50 mL 的高压反应釜中,在 180 °C 下保温 24 h。自然冷却后,以 3 000 r/min 的速率离心 5 min,分别用乙醇和蒸馏水洗涤几次,最后在 60 °C 下真空干燥 6 h<sup>[13-16]</sup>。

### 2.3 (100) TiO<sub>2</sub> 纳米片的制备

将钛酸四丁酯 19 g 超声分散于 25 g 的 N,N-二甲基乙醇胺中,快速加入 32 g 的去离子水,转移到 50 mL 的高压反应釜中,于 150 °C 下保温 16 h。自然冷却后,以 3 000 r/min 的速率离心 5 min,分别用乙醇和蒸馏水洗涤几次,60 °C 下真空干燥 6 h<sup>[13,17]</sup>。

### 2.4 Pt-TiO<sub>2</sub> 复合制备

0.1 g 的 TiO<sub>2</sub> 粉末超声分散于 10 mL 的去离子水中,按一定重量比加入氯铂酸,室温搅拌 1 h,利用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH = 10,在 70 °C 时加入过量的水合肼,随后磁力搅拌 1 h。最后离心、漂洗至溶液呈中性,在 80 °C 下真空干燥 6 h<sup>[18]</sup>。

### 2.5 光催化性能的检测

吸附实验选择 Rh. B 作为被吸附物、TiO<sub>2</sub> 用作吸附剂在黑暗中进行。在每一个测试中,确定量的 TiO<sub>2</sub> 颗粒加入到 20 mL 浓度为 0.01 mg/mL 的罗丹明 B 溶液中。达到平衡后,经过离心,使用  $\lambda_{\max} = 554$  nm 的分光光度计分析溶液中剩余 Rh. B 的浓度。

根据以下公式计算降解率( $q_{\text{eq}}$ ):

$$q_{\text{eq}} = \frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{m} V, \quad (1)$$

式中, $C_0$  (mg/L) 表示 Rh. B 初始浓度; $C_{\text{eq}}$  (mg/L) 为每一个测试残留在溶液中的染料的平衡浓度; $V$  (L) 是该溶液的体积, $m$  (g) 表示样品 TiO<sub>2</sub> 的质量。

光催化实验采用 LSH-X150 的氙灯作为光源,在可见光照射下分解 Rh. B 水溶液。在室温条件下,设置光源距离反应器约 10 cm 处进行实验。照射前,将溶液在暗处搅拌以达到吸附-脱附平衡<sup>[19]</sup>。在不同的照射时间间隔,从反应悬浮液

取样并离心除去光催化剂, 分析溶液中残余的 Rh. B 浓度。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 XRD 结果分析

图 1 为样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, 样品在  $2\theta = 25.3^\circ$ 、 $36.9^\circ$ 、 $48.1^\circ$ 、 $53.9^\circ$ 、 $62.7^\circ$  处均有明显的衍射峰, 分别对应的是 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (204) 晶面, 为纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰, 样品的结晶良好。此外, Pt/(001)TiO<sub>2</sub> 和 Pt/(100)TiO<sub>2</sub> 在  $39.9^\circ$  和  $46.3^\circ$  还出现了不明显的 Pt (111)、(200) 晶面的衍射峰; 由于 Pt 含量较少, 在 Pt/纳米杯的 XRD 谱中没有观察到 Pt 相应的衍射峰。在 3 种 Pt/TiO<sub>2</sub> 的复合物的 XRD 谱中, TiO<sub>2</sub> 的衍射峰没有发生变化, 说明 Pt 只存在于 TiO<sub>2</sub> 表面, 没有进入晶格内部引起晶格畸变。

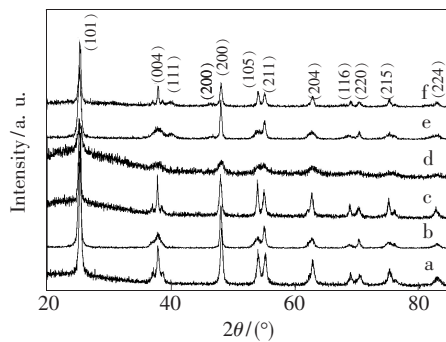


图 1 样品的 X 射线衍射图谱。(a, d) TiO<sub>2</sub> 纳米杯及 Pt/纳米杯; (b, e) (001) TiO<sub>2</sub> 和 Pt/(001) TiO<sub>2</sub>; (c, f) (100) TiO<sub>2</sub> 及 Pt/(100) TiO<sub>2</sub>。

Fig. 1 XRD patterns of the samples. (a, d) TiO<sub>2</sub> cup and Pt/cup. (b, e) (001) TiO<sub>2</sub> and Pt/(001) TiO<sub>2</sub>. (c, f) (100) TiO<sub>2</sub> and Pt/(100) TiO<sub>2</sub>.

#### 3.2 微观组织及形貌分析

图 2 所示为 TiO<sub>2</sub> 样品的扫描电子显微镜照片。由图 2(a) 可知, 所有的纳米颗粒基本都保持着较为完整的杯状型结构。从图 2(b)、(c) 可以看出, (001)-TiO<sub>2</sub> 和 (100)-TiO<sub>2</sub> 样品呈片状分布。

图 3 为 TiO<sub>2</sub> 与 Pt/TiO<sub>2</sub> 复合样品的透射电子显微镜图。由图 3(a)、(b)、(c) 可知, 纳米杯的粒径约为 150 nm, 开口孔径约为 100 nm。(001)-TiO<sub>2</sub> 的长约为 60 nm, 宽约为 40 nm。(100)-TiO<sub>2</sub> 呈针状, 长约为 100 nm, 宽为 40 nm。图 3(d) 是

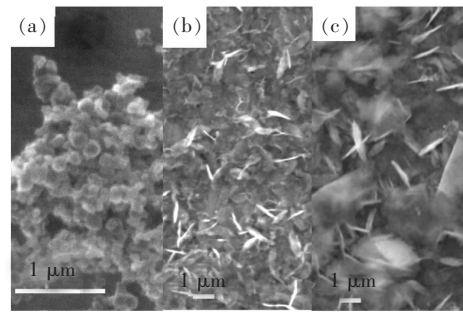


图 2 纳米杯(a)、(001)-TiO<sub>2</sub> 纳米片(b) 和(100)-TiO<sub>2</sub> (c) 纳米片的扫描电镜图。

Fig. 2 SEM images of TiO<sub>2</sub> cup (a), (001)-TiO<sub>2</sub> sheet (b), and (100)-TiO<sub>2</sub> sheet (c), respectively.

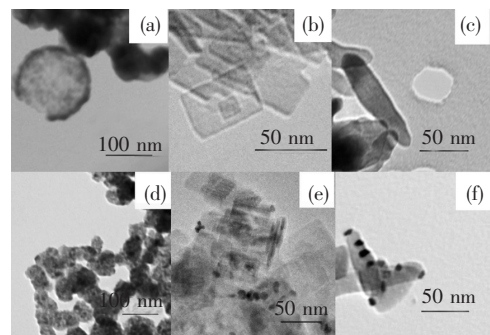


图 3 不同形貌的一元和二元 TiO<sub>2</sub> 样品的透射电镜图片。(a) TiO<sub>2</sub> 纳米杯; (b) (001)-TiO<sub>2</sub>; (c) (100)-TiO<sub>2</sub>; (d) Pt/TiO<sub>2</sub> 纳米杯; (e) Pt/(001)-TiO<sub>2</sub>; (f) Pt/(100)-TiO<sub>2</sub>。

Fig. 3 TEM images of different morphologies of TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>. (a) TiO<sub>2</sub> cup. (b) (001)-TiO<sub>2</sub>. (c) (100)-TiO<sub>2</sub>. (d) Pt/TiO<sub>2</sub> cup. (e) Pt/(001)-TiO<sub>2</sub>. (f) Pt/(100)-TiO<sub>2</sub>.

Pt 负载于纳米杯上的形貌图, 其形态发生了明显的变化, 由原来的杯状转变为粒径为  $(85 \pm 10)$  nm 的多孔的球状体。这与合成过程中加入的 NaOH 强碱溶液有关。TiO<sub>2</sub> 是一种耐酸性和耐腐蚀性的氧化物, 但耐强碱性相对较差, TiO<sub>2</sub> 与 OH<sup>-</sup> 较易反应生成不溶于水的钛酸盐<sup>[18]</sup>。因此在强碱性条件下, TiO<sub>2</sub> 遵循能量最低原理, 由能量较高的杯状态转化为稳定的球状体。在图 3(e)、(f) 中可清晰地看到 Pt 的复合, 其晶粒尺寸为 2~3 nm。

为了证明在 TiO<sub>2</sub> 样品上已经成功负载了 Pt, 我们进一步对 Pt/TiO<sub>2</sub> 二元样品进行了高分辨电子显微镜和能谱测试, 结果如图 4 所示。由 HETEM 图可知样品中存在两种晶相, 其晶面间距为 0.24 nm 和 0.23 nm, 分别对应于 TiO<sub>2</sub> 的 (103)

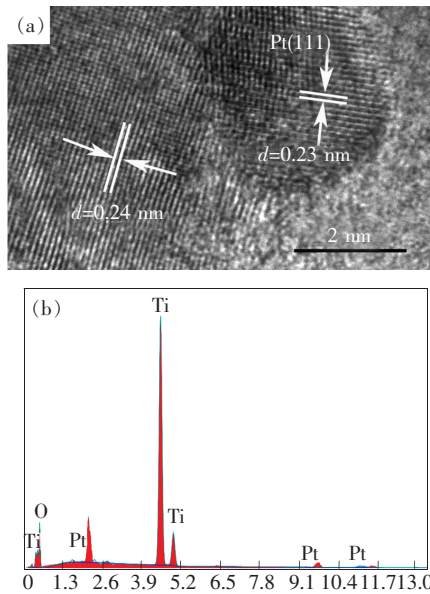


图 4 Pt/TiO<sub>2</sub> 的高分辨电子显微镜照片(a)和能谱图(b)

Fig. 4 HRTEM image (a) and EDS (b) of Pt/TiO<sub>2</sub>

晶面和 Pt 的 (111) 晶面的晶格间距, 与上述的 XRD、TEM 结果一致。

### 3.3 光催化活性

材料的光催化活性由罗丹明 B 溶液的光降解效果来评价。图 5 为不同催化剂样品的罗丹明 B 的光催化降解曲线。可以看到, TiO<sub>2</sub> 纳米杯的光催化活性优于 (001)、(100) 高活性面主导的 TiO<sub>2</sub>。这是由于纳米 TiO<sub>2</sub> 因表面能较大而易发生团聚现象<sup>[16]</sup>, 而 TiO<sub>2</sub> 纳米杯其特殊的形貌导致其比表面积增大且分散性好<sup>[19]</sup>, 使颗粒能够充分分散于水介质中, 减小了团聚现象的影响, 所以增强了催化活性。此外, TiO<sub>2</sub> 中 (001) 晶面是各种反应中活性位点的主要来源<sup>[20-21]</sup>, 因此催化活性顺序为 TiO<sub>2</sub> 纳米杯 > (001)-TiO<sub>2</sub> > (100)-TiO<sub>2</sub>。铂的负载进一步提高了催化剂的活性, 因为 TiO<sub>2</sub>

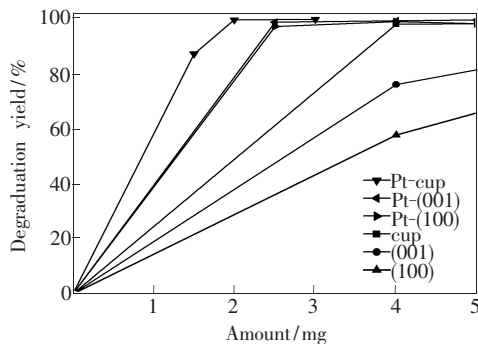


图 5 催化剂添加量对光降解的影响

Fig. 5 Effect of the loading amount of photocatalyst on the degradation yield of Rh. B

的费米能级高于贵金属 Pt 的费米能级, 光生电子遵循能量最低原理会立即转移到贵金属上, 形成肖特基势垒区, 从而避免了电子对的复合<sup>[22]</sup>。纳米杯状的 Pt/TiO<sub>2</sub> 在罗丹明 B 溶液中表现出最高降解率, 在 1.5 h 内降解率可达 99.1%。

为了更直观地确定氧化还原反应的反应速率, 我们对相同初始浓度的罗丹明 B 溶液进行了动力学表征。TiO<sub>2</sub> 对罗丹明的降解属于一级动力学<sup>[23]</sup>, 因此, 假设其在二元催化剂表面的降解也符合一级动力学过程。

速率表达式为:

$$-dc/dt = kc, \quad (2)$$

$$-\ln(C_t/C_0) = kt, \quad (3)$$

得到任意时刻浓度 ( $C_t$ ) 与时间 ( $t$ ) 的线性关系。通过计算得到其反应速率常数  $k$ , 如表 1 所示。显然, 动力学拟合的  $R^2 > 0.99$ , 说明 Pt/TiO<sub>2</sub> 对有机染料的降解确实属于一级动力学过程。光触媒与罗丹明 B 反应主要集中在 1.5 h 内, 催化效率达 99.1%。原因为 1.5 h 后反应产物覆盖于催化剂表面, 阻隔了与染料分子的接触。

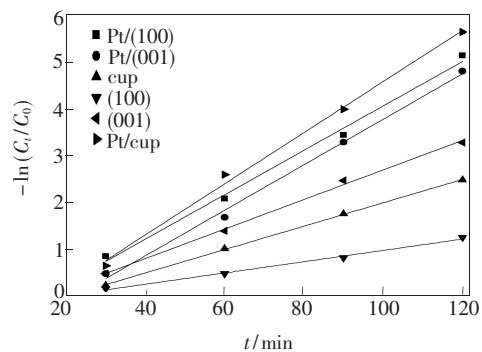


图 6 罗丹明 B 的动力学模型

Fig. 6 Kinetic linear fitting curves of the degradation yield of Rh. B

表 1 不同样品的一级反应动力学方程参数 ( $C_0 = 0.01$  g/L)  
Table 1 Parameters of the first order kinetic equation on different samples ( $C_0 = 0.01$  g/L)

Sample	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$
TiO <sub>2</sub> cup	0.024 89	0.999 58
(001)-TiO <sub>2</sub>	0.031 46	0.996 12
(100)-TiO <sub>2</sub>	0.012 01	0.991 94
Pt/TiO <sub>2</sub> cup	0.054 4	0.994 02
Pt/(001)-TiO <sub>2</sub>	0.048 41	0.994 81
Pt/(100)-TiO <sub>2</sub>	0.047 26	0.991 64

### 3.4 罗丹明降解机理

罗丹明 B 的光催化降解过程发生主要通过两个途径<sup>[24]</sup>: N-去甲基化过程和共轭结构的破坏。

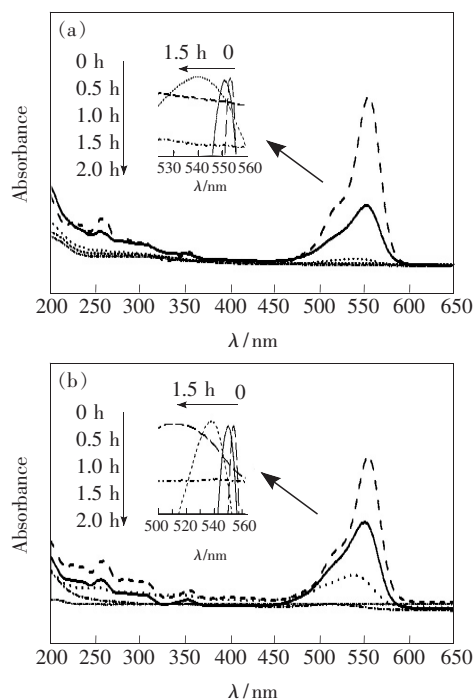


图 7 (001)-TiO<sub>2</sub> (a) 和 Pt/(001)-TiO<sub>2</sub> (b) 随反应时间变化的紫外-可见吸收光谱

Fig. 7 UV-visible spectra of (001)-TiO<sub>2</sub> (a) and Pt/(001)-TiO<sub>2</sub> (b) varying with reaction time

图 7(a)、(b) 分别为纯 TiO<sub>2</sub> 和二元复合光触媒光降解的 Rh. B 随时间变化的紫外-可见光光谱, 其中的插图分别为最大峰值的横向对比图。图 7 (a) 中, 最大吸收峰波长随反应时间的增加从 554 nm 蓝移至 538, 538, 538 nm; 图 7(b) 中, 最大吸收峰波长则由 554 nm 蓝移至 550, 538, 510 nm。同时, 反应悬浮液的颜色从红色逐渐变化为淡红色。538, 510 nm 处的吸收峰被确定归属于 N, N, N-三乙基罗丹明 (TER) 和 N-乙基罗丹明 (MER)<sup>[7]</sup>。这表明 Pt 的掺入同时改变了罗丹明 B 的降解速率和路径。与此同时, 在可见光范围内的最大吸收峰逐渐降低说明伴随有罗丹明 B 的共轭结构的破坏。

## 4 结 论

制备了不同形貌的 TiO<sub>2</sub> 光触媒, 样品具有较高的结晶质量, 为纯锐钛矿相。纳米杯的粒径为 150 nm, 开口孔径约为 100 nm。(001) 晶面主导的 TiO<sub>2</sub> 的长约为 60 nm、宽约为 40 nm。(100)-TiO<sub>2</sub> 呈针状, 长为 100 nm 左右, 宽为 40 nm。铂的负载进一步提高了催化剂的活性, 纳米杯状的 Pt/TiO<sub>2</sub> 在罗丹明 B 溶液中表现出最高降解率, 在 1.5 h 内降解率达到了 99.1%。

## 参 考 文 献:

- [1] Xu J H. Studies on The Synthesis and Reaction of Novel Nano-scale TiO<sub>2</sub> Photocatalysts [D]. Shanghai: Fudan University, 2007 (in Chinese).
- [2] Zhang M. Study of Photocatalytic Property of Modified Nano-structured Titanium Dioxide [D]. Shanghai: East China Normal University, 2009 (in Chinese).
- [3] Zhang A B, Ma X Y, Jin L, et al. Electroluminescence of heterostructures formed by p<sup>+</sup>-Si and TiO<sub>2</sub> films derived from oxidation of sputtered Ti films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(5):471-475 (in Chinese).
- [4] Jiang H, Dai C A. Study of photocatalytic degradation from pollutant water by using nanometer TiO<sub>2</sub> [J]. *J. Northern Jiaotong Univ.* (北方交通大学学报), 2003, 27(6):101-105 (in Chinese).
- [5] Yang X, Qu Y, Fan Y, et al. Y-branched TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by electrochemical anodization [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(3):269-274 (in Chinese).
- [6] Joo J B, Zhang Q, Dahl M, et al. Control of the nanoscale crystallinity in mesoporous TiO<sub>2</sub> shells for enhanced photocatalytic activity [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5(4):6321-6327.
- [7] Liu C, Yang D, Yang J, et al. Biomimetic synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *J. Appl. Mater.*, 2013, 5(9):3824-3832.
- [8] Chen S F, Li J P, Qian K, et al. Large scale photochemical synthesis of M@TiO<sub>2</sub> nanocomposites (M = Ag, Pd, Au, Pt) and their optical properties, CO oxidation performance, and antibacterial effect [J]. *Nano. Res.*, 2010, 3(4):244-255.
- [9] Liang Y Y, Wang H L, Sanchez C H, et al. TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials [J]. *Nano Res.*, 2010, 3(10):701-705.

- [10] Vasileia M D, Maria A, Gianluca L P, *et al.* Solar light-responsive Pt/CdS/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(19):7200-7205.
- [11] Zhang P, Shao C, Zhang Z, *et al.* Core/shell nanofibers of TiO<sub>2</sub>@ carbon embedded by Ag nanoparticles with enhanced visible photocatalytic activity [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(44):17746-17753.
- [12] Lin Y, Geng Z, Cai H, *et al.* Ternary grapheme-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a recyclable photocatalyst with enhanced durability [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2012(28):4439-4444.
- [13] You T, Jiang L, Han K L, *et al.* Improving the performance of quantum dot-sensitized solar cells by using TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed highly reactive facets [J]. *Nanotechnol.*, 2013, 24(24):245401-1-7.
- [14] Yu J G, Qi L F, Jaroniec M, *et al.* Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(30):13118-13125.
- [15] Han X G, Qin K, Jin M, *et al.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(9):3152-3153.
- [16] Wang W, Lu C H, Su M X, *et al.* Synthesis, characterization, and nitrogen concentration depended visible-light photoactivity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanosheets with dominant (001) facets [J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2012, 33(4):629-636 (in English).
- [17] Wei X F, Liu J H, Chua Y Z, *et al.* Fabrication of O (dye)-terminated anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets for dye sensitized solar cells [J]. *Energy. Environ. Sci.*, 2011, 4(6):2054-2057.
- [18] Liu G, Yu J C, Lu G Q, *et al.* Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: Motivations, advances and unique properties [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(24):6763-6783.
- [19] Lü W, Wu Y, Chen J, *et al.* Facile preparation of grapheme-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for extraction of dye from aqueous solution [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, 16(4):609-615.
- [20] Wang H Q, Miyauchi M, Ishikawa Y, *et al.* Single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> hollow spheres: Room-temperature synthesis, tailored visible-light-extinction, and effective scattering layer for quantum dot-sensitized solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(47):19102-19111.
- [21] Gong X Q, Selloni A. Reactivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles: The role of the minority (001) surface [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(42):19560-19562.
- [22] Zhang H, Fan X, Quan X, *et al.* Graphene sheets grafted Ag@ AgCl hybrid with enhanced plasmonic photocatalytic activity under visible light [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(13):5731-5736.
- [23] Wang P, Huang B, Dai Y, *et al.* Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metalnanoparticles [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14(28):9813-9825.
- [24] Chen C, Zhao W, Li J, *et al.* Formation and identification of intermediates in the visible light-assisted photodegradation of sulforhodamine-B dye in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersion [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(16):3604-3611.



杨悦(1974 - )女,吉林松原人,教授,2006年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米材料合成技术及其应用的研究。

E-mail: yangyue@mail.ccut.edu.cn