

Au 纳米粒子/双层 TiO₂ 周期结构的制备及其对乙醇的电催化性质

金 朝, 陈其汉, 郑梦佳, 赵 鹏, 李 倩, 崔小强

(吉林大学 材料科学系, 汽车材料教育部重点实验室, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘 要: 利用二次阳极氧化法成功制备了双层 TiO₂ 纳米管周期结构。通过改变氧化电压可以有效地调整双层 TiO₂ 纳米管的管径, 从而控制样品的形貌。通过实验优化确定双层 TiO₂ 周期结构的制备条件为一次氧化电压 60 V, 二次氧化电压 40 V。利用原位光还原法, 在 TiO₂ 周期结构表面负载了 Au 纳米粒子并研究了前驱体溶液浓度与光照时间对样品的影响。在 0.05 mmol/L HAuCl₄ 溶液中光照 90 min 后得到的 Au 纳米粒子具有最优的形貌与分布。这种绿色的原位光还原法因为避免使用保护剂与还原剂而有效提高了 Au 纳米粒子的催化活性。制备所得的 Au/TiO₂ 周期异质结构可以直接作为工作电极用于乙醇的电催化氧化, 并表现出了良好的催化活性与稳定性。除了 Au 纳米粒子, 其他金属纳米粒子如 Ag、Pd、Cu 等均可通过该方法成功负载于双层 TiO₂ 纳米管周期结构上。这种新型的异质结纳米结构作为燃料电池的阳极材料表现出了巨大的潜力。

关 键 词: TiO₂ 纳米管; Au 纳米粒子; 光还原; 乙醇; 电催化氧化

中图分类号: O646 文献标识码: A

Fabrication of Au Nanoparticles / Bilayer TiO₂ Nanotube Periodical Structure and Electrocatalytic Oxidation of Ethanol

JIN Zhao, CHEN Qi-Han, ZHENG Meng-Jia, ZHAO Peng, LI Qian, CUI Xiao-Qiang

(Department of Materials Science, Key Laboratory of Automobile Materials of MOE and State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The bilayer TiO₂ nanotube periodical structure was fabricated by a two-step anodization method. The morphology of this bilayer TiO₂ nanotube could be controlled by adjusting the tube diameter under different anodizing voltages. The optimized bilayer periodical nanostructure was obtained under a first voltage of 60 V and second voltage of 40 V. Au nanoparticles were then decorated onto the periodical TiO₂ nanotube surface by using *in-situ* photoreduction. The influences of precursor concentration and irradiation time were investigated. The best morphology and distribution of Au NPs on TiO₂ were obtained in 0.05 mmol/L HAuCl₄ solution accompanied by irradiation for 90 min. This green method of *in-situ* photoreduction greatly enhanced the catalytic activity of Au nanoparticles due to the fact of avoiding reducing and protective agents. As-prepared Au/TiO₂ periodical hetero-nanostructures could be directly used as working electrode and showed good catalytic activity and stability for electrocatalytic oxidation of ethanol. Except for Au nanoparticles, other metal nanoparticles such as Ag, Pd, and Cu could also be decorated onto the bilayer TiO₂ nanotube pe-

收稿日期: 2015-08-13; 收到修改稿日期: 2015-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(21275064, 51571100); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0433); 高等学校博士学科点专项科研基金(20130061110035)

National Natural Science Foundation of China (21275064, 51571100); Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-10-0433); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20130061110035)

作者简介: 金 朝(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: jinzhao11@mails.jlu.edu.cn

通讯作者: 崔小强, 教授. E-mail: xqcui@jlu.edu.cn

riodical structure by using this method. This novel hetero-nanostructure shows great potential in application for preparing high efficient anode materials for fuel cell.

Key words: TiO₂ nanotube; Au nanoparticle; photoreduction; ethanol; electrocatalytic oxidation

TiO₂ 作为一种廉价易得的半导体材料而一直备受关注, 其优异的化学稳定性以及易加工性, 使得 TiO₂ 经常作为载体而被应用于生物^[1-2]、化学^[3-4]、能源^[5-7]等领域。TiO₂ 纳米材料的制备正是其中的一个研究热点^[8-11]。对金属 Ti 片进行阳极氧化处理而得到的 TiO₂ 纳米管阵列^[12], 不仅具有规则的纳米周期结构, 还可直接作为工作电极使用, 这在电化学相关领域有着重要的应用价值^[2, 7, 13]。

Au 纳米粒子是一种常用的催化材料, 经常负载于 TiO₂ 基底上进行如光催化降解^[14-15]和光解水制氢^[16-17]等催化反应。它还对乙醇具有电化学催化氧化特性, 是燃料电池领域的研究热点^[18-19]。但是, 利用 Au 纳米粒子对电极进行修饰时, 往往由于 Au 的脱落团聚, 或者制备时引入的保护剂与还原剂等杂质, 而影响 Au 纳米粒子的催化活性。因此, 通过绿色简便的方法, 在电极表面牢固地负载纯净 Au 纳米粒子, 能够提高电极材料对乙醇的电催化氧化性能, 具有重要意义。

本工作采用二次阳极氧化法制备形貌规则的双层 TiO₂ 纳米管周期结构作为基底, 通过原位光还原法, 在纳米管阵列表面负载均匀分散的 Au 纳米粒子。

1 实验方法

1.1 实验药品与器材

金属 Ti 片购于 Sigma-Aldrich(99.7%, 0.127 mm); 氯金酸(HAuCl₄)、氟化铵(NH₄F)、乙二醇(EG)、氢氧化钾、乙醇和丙酮等药品购于国药集团。实验所用水均为电阻率为 18.2 MΩ·cm 的去离子水。采用日本电子生产的 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征; 采用德国布鲁克公司生产的 D8 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试; 采用上海辰华公司生产的 CHI650D 型电化学工作站对样品进行电化学性质检测。

1.2 阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管结构

通过对金属 Ti 片进行阳极氧化处理制备 TiO₂ 纳米管结构^[10]。金属 Ti 片先被裁剪成 1.5 cm×2 cm 大小, 而后依次放入丙酮、乙醇与去离子水中超声清洗 15 min, 去除表面油污。使用传统的两电极体

系进行氧化, Ti 片作为阳极, Pt 网作为阴极, 二者间距为 3 cm。所用电解液为含有 0.3wt%氟化铵以及 2vol%去离子水的乙二醇溶液^[20], 反应溶液的温度保持在 25℃。

通过二次阳极氧化的方法制备具有双层结构的 TiO₂ 纳米管阵列。二次阳极氧化法是指对同一金属 Ti 片先后进行两次氧化处理的方法。对 Ti 片进行第一次氧化后, 所得样品为单层 TiO₂ 纳米管阵列。将该样品在去离子水中超声处理 15 min 去除表面生成的单层 TiO₂ 纳米管后, 对剩余金属 Ti 片进行第二次氧化, 即可得到具有双层 TiO₂ 纳米管阵列结构的样品。制备过程中通过调整氧化电压, 可有效控制双层纳米管的形貌。对在不同一次、二次氧化电压下制备所得样品进行了相应的表征与讨论, 制备条件如表 1 所示。将所得样品放入马弗炉, 在 480℃下退火 3 h, 得到最终样品。

1.3 负载 Au 等金属纳米粒子

在制备的双层 TiO₂ 纳米管周期结构表面, 利用原位光还原法负载 Au 纳米粒子^[13]。将 TiO₂ 基底浸入 HAuCl₄ 溶液中浸泡 30 min, 再使用 Xe 灯作为全波段光源, 对溶液中的样品进行原位光照还原处理, 光强为 300 mW/cm²。通过调整氯金酸溶液浓度和光照时间等实验参数(表 2), 可以控制 Au 纳米粒子的尺寸与负载量。

在相关文献报导中, 其他金属纳米粒子如 Ag^[21]、Pd^[22-23]以及 Cu^[24]等也常被负载于 TiO₂ 材料表面用于催化反应。在本体系中利用原位光还原法, 将氯金酸分别换为硝酸银、氯化钯以及氯化铜溶液, 可以在实验制备的双层 TiO₂ 纳米管周期结构表面分别负载上相应的金属纳米粒子。

表 1 制备 TiO₂ 纳米管所使用的氧化电压

Table 1 Anodization voltages for TiO₂ nanotube fabrication

First time/V	40		50		60	
Second time/V	10	20	30	40	50	60

表 2 负载 Au 纳米粒子时使用的溶液浓度与光照时间

Table 2 Concentration and irradiation time for Au nanoparticles decoration

HAuCl ₄ concentration/(mmol·L ⁻¹)	0.01	0.05	0.09
Irradiation time/min	30	90	150

1.4 乙醇电催化氧化活性表征

将制备的 Au/TiO₂ 材料直接作为工作电极, 应用于乙醇的电化学催化氧化研究。实验中采用标准的三电极体系, 对电极为 Pt 片, 参比电极为 Ag/AgCl。所用电解液为 1 mol/L 氢氧化钾与 1 mol/L 乙醇的混合溶液。电位窗口设置为-0.3~0.5 V。

2 结果与讨论

2.1 双层 TiO₂ 纳米管周期结构的制备与表征

制备双层 TiO₂ 纳米管周期结构需要对 Ti 片进行两次氧化, 首先考察第一次氧化过程中电压对样品形貌的影响, 氧化时间均为 60 min。图 1 为在不同一次氧化电压下所得单层 TiO₂ 纳米管的 SEM 照片和 XRD 表征结果, 从图中可以看出, 在不同一次氧化电压下, 均可得到管径较为均一, 但形貌并不规整的单层 TiO₂ 纳米管结构。3 种样品的统计平均管径分别为 75、90 和 110 nm, 即管径随氧化电压的增大而增大。图 1(d)给出了金属 Ti 片以及经过一次阳极氧化并进行退火处理后所得 TiO₂ 样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出制备所得样品, 除了含有金属 Ti 的特征峰以外, 在

2 θ =25.3°、37.7°、47.8°等处出现了锐钛矿相的衍射峰, 表明样品经阳极氧化以及退火处理后, 形成了锐钛矿型的 TiO₂ 纳米管结构。

对一次氧化电压固定为 60 V, 氧化 60 min 所得样品进行超声处理, 并对剩余 Ti 片进行第二次氧化, 研究二次氧化电压对样品形貌的影响。图 2 为不同二次氧化电压下, 样品的 SEM 照片及其管径统计结果。与图 1 对比可知, 二次氧化所得的 TiO₂ 纳米管更加规则整齐。对比图 2 中的(a~f)可知, 当所选用的二次氧化电压低于一次氧化电压所用的 60 V 时, 可以得到明显的双层 TiO₂ 纳米管结构: 上层管口径成六边形, 并相互拼接形成非常规则的网状周期结构, 管径约 110 nm; 下层管口径为圆形, 直径则随着氧化电压的增大而增大, 如图 2(a~e)所示。而当二次氧化电压与一次氧化电压同为 60 V 时, 所得样品则不再具有双层纳米管结构, 而形成较为整齐的单层纳米管阵列结构^[10], 如图 2(f)所示。因此, 一、二次氧化电压的差值是影响双层 TiO₂ 纳米管周期结构形貌的关键。图 2(g)为不同二次氧化电压下的管径统计结果, 随着二次氧化电压从 10 V 增大到 60 V, 对应的下层管径分别为 18、25、32、55、60 和 109 nm。

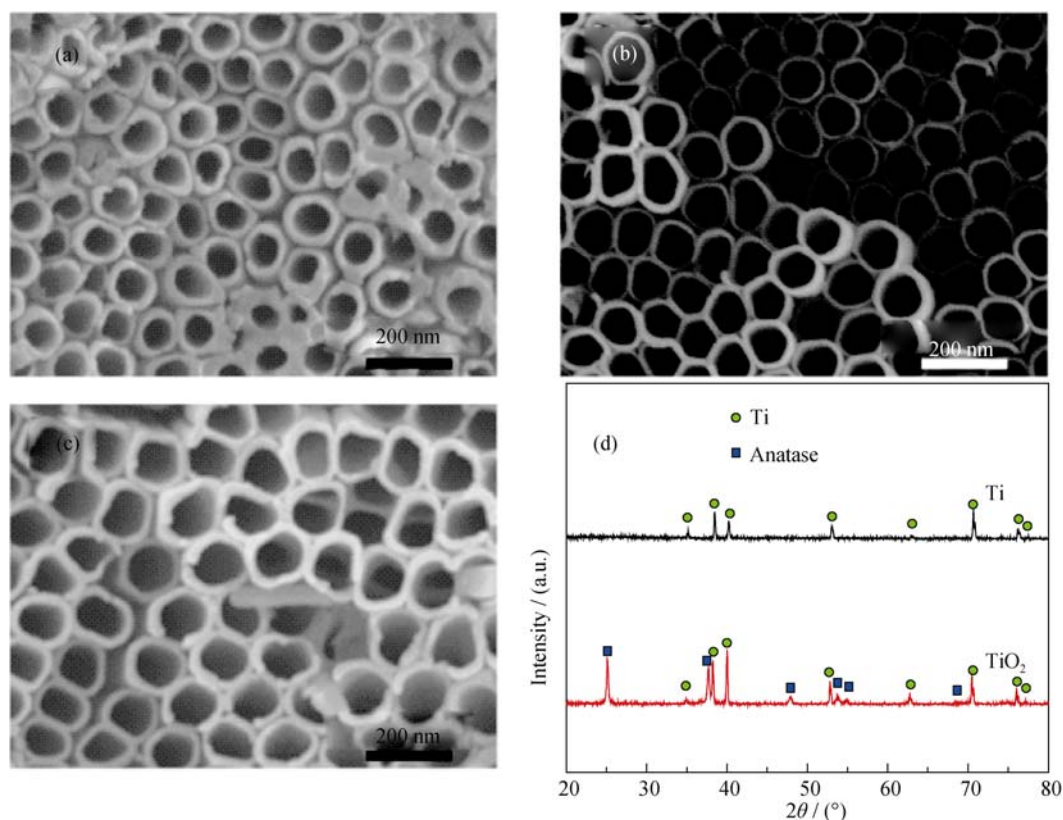


图 1 不同一次氧化电压下所得 TiO₂ 纳米管的 SEM 照片及 XRD 表征结果

Fig. 1 SEM images (a-c) of TiO₂ nanotubes after first anodizing under different voltages and corresponding XRD patterns (a) 40 V; (b) 50 V; (c) 60 V; (d) XRD pattern of Ti and TiO₂ nanotubes after annealing

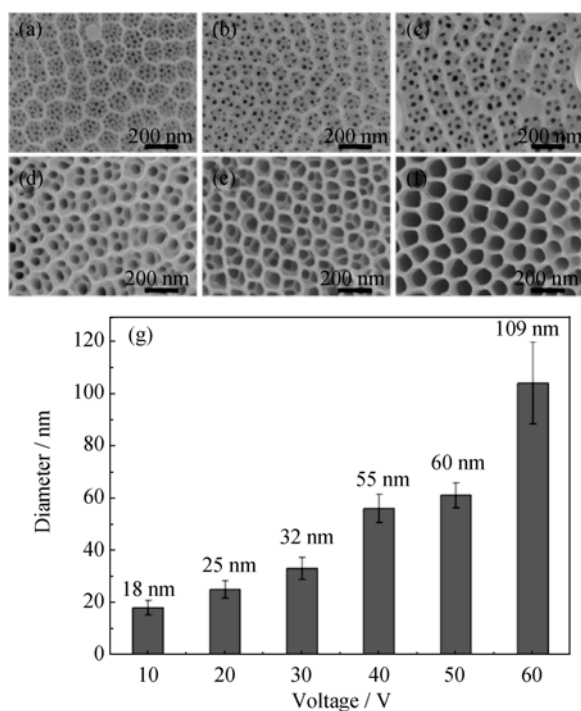


图2 不同二次氧化电压下, 所得 TiO_2 纳米管的 SEM 照片及管径统计结果

Fig. 2 SEM images (a-f) of TiO_2 nanotubes after second anodizing under different voltages and histogram of nanotube diameter (g)

(a) 10 V; (b) 20 V; (c) 30 V; (d) 40 V; (e) 50 V; (f) 60 V

2.2 Au 纳米粒子/双层 TiO_2 纳米管周期结构的制备及其电化学活性的表征

选用一次氧化电压 60 V, 二次氧化电压 40 V 制备的双层 TiO_2 纳米管样品作为基底(图 2 d), 通过原位光还原的方法, 在其表面负载 Au 纳米粒子。该方法利用 TiO_2 在光照下产生的光生电子, 将吸附在基底表面的 AuCl_4^- 还原为 Au 纳米粒子。图 3 为使用不同浓度的 HAuCl_4 水溶液进行光还原后所得样品的 SEM 照片(a~c)及其 XRD 图谱(d), 光照时间为 90 min。当 HAuCl_4 浓度为 0.01 mmol/L 时, 如图 3(a), 样品表面 Au 纳米粒子的负载量较低且尺寸较小。高倍插图显示 Au 纳米粒子的平均尺寸在 8 nm 左右; 当浓度提高到 0.05 mmol/L 时, 图 3(b)中样品表面 Au 纳米粒子的负载量明显增多, 从插图中可见其平均尺寸增大到 15 nm 左右。纳米粒子均匀地负载在上层纳米管壁上, 形成了由 Au 纳米粒子组成的规则周期结构; 继续增大 HAuCl_4 浓度到 0.09 mmol/L 后, 如图 3(c), 样品表面负载了大量团聚的 Au 纳米粒子, 形貌不均匀且插图中显示其尺寸一般在 70 nm 以上。作为 Au/ TiO_2 复合材料, 表面负载 Au 纳米粒子的数量与尺寸会对电极的性能产生很大的影响。同图 3(a)、(c)相比, (b)样品表面的 Au 纳米粒子, 尺

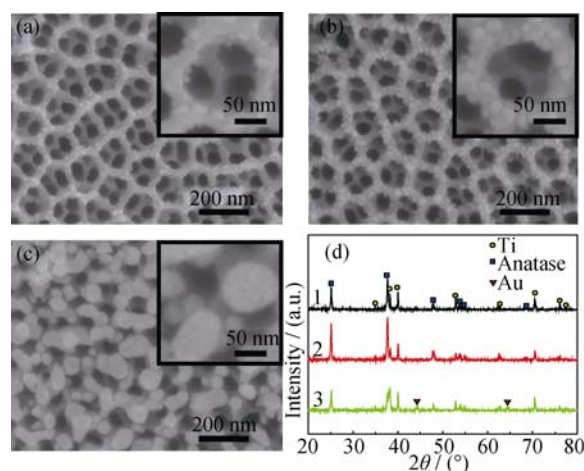


图3 使用不同浓度 HAuCl_4 溶液所得样品的 SEM 照片及其 XRD 表征结果

Fig. 3 SEM images (a-c) of TiO_2 nanotubes photo-reduced in different concentrations of HAuCl_4 and corresponding XRD patterns (d) (1) 0.01 mmol/L; (2) 0.05 mmol/L; (3) 0.09 mmol/L

寸适中、负载量大、分布均匀且没有团聚, 因此选用浓度为 0.05 mmol/L 的 HAuCl_4 作为反应溶液。从图 3(d)可见, 样品(1)和(2)中只有金属 Ti 以及锐钛矿相的衍射峰, 而样品(3)则可以明显看出 Au 对应的衍射峰。结合 SEM 表征结果可知, 样品(1)与(2)中由于 Au 纳米粒子的尺寸较小(不足 20 nm), 因此没有得到可以分辨的 XRD 衍射峰; 而样品(3)中的 Au 纳米粒子平均尺寸超过 70 nm, 因此可以得到较为明显的 Au 的 XRD 衍射峰。

光照时间同样对还原后的 Au 纳米粒子的形貌有明显影响。图 4(a~c)显示了在浓度为 0.05 mmol/L HAuCl_4 溶液中光照不同时间所得样品的 SEM 表征结果, 当光照时间为 30 min 时, 如图 4(a), 样品表面基本没有 Au 纳米粒子生成, 表明还原过程还没有发生; 当光照时间为 90 min 时, 图 4(b)中的样品表面形成了数量较多的 Au 纳米粒子且均匀地分散在上层纳米管壁上, 尺寸均一, 高倍插图显示粒子的平均直径在 15 nm 左右; 继续延长光照时间至 150 min 如图 4(c)所示, 样品表面的 Au 纳米粒子继续长大, 平均直径可以达到 30 nm 以上, 且部分粒子开始发生团聚。由此可见, 通过调整光照时间, 可以有效地控制样品表面生成 Au 纳米粒子的尺寸。

通过样品的 SEM 表征分析可以看出, 负载的 Au 纳米粒子几乎全部均匀分布在双层 TiO_2 纳米管周期结构的上层管壁。这说明, 双层纳米管结构中的上层网状周期结构可以为 Au 纳米粒子提供有效形核位点, 有利于均匀可控的 Au 纳米粒子的负载, 最终在表面形成由 Au 纳米粒子规则排列而组成的周期结构。同时, 上层 TiO_2 周期结构对入射光

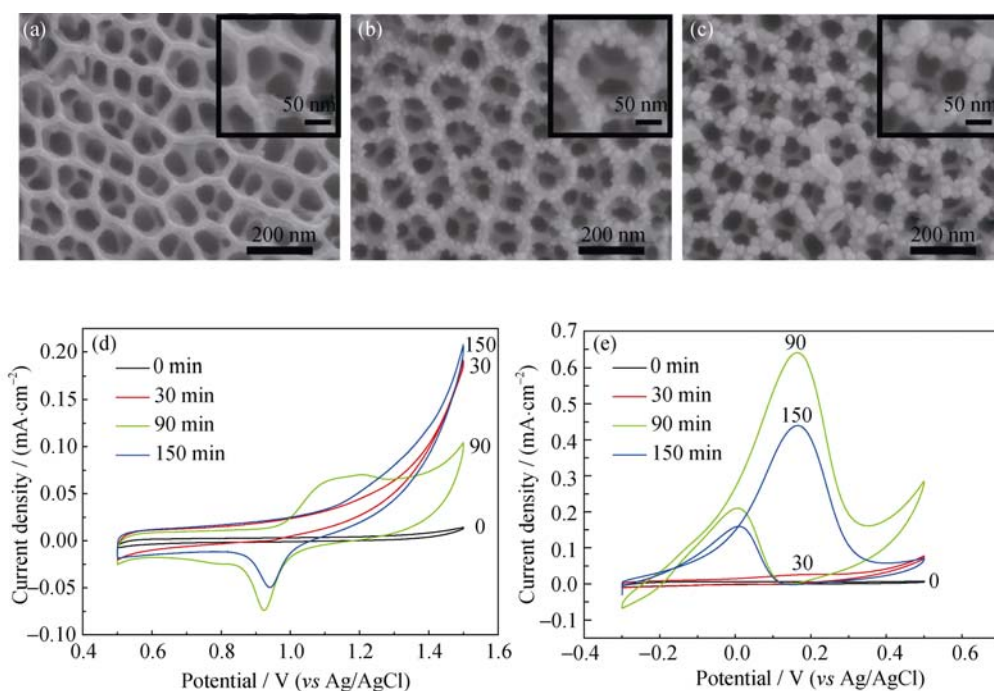


图4 不同光照时间所得样品的 SEM 照片及 CV 表征结果

Fig. 4 SEM images (a-c) of TiO₂ nanotubes photoreduced in different time and the corresponding CV characterization (a) 30 min; (b) 90 min; (c) 150 min; (d) CV measured in 0.5 mol/L H₂SO₄; (e) CV measured in KOH and ethanol

的多次散射与反射,提高了还原过程中对光的利用效率,有利于大量的 Au 纳米粒子的还原。另外,这种原位的光还原法,是一种简便廉价的绿色还原方法。利用半导体自身的光学特性,可以有效地避免引入化学还原试剂与保护剂,从而在基底上得到纯净的 Au 纳米粒子,这对电极材料的催化性质有着非常重要的意义。

图4(d)与(e)给出了双层 TiO₂ 纳米管在 0.05 mmol/L HAuCl₄ 溶液中光照不同时间后样品的循环伏安曲线(CV)对比^[25-26]。图 4(d)为 4 种光照时间样品在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的 CV 曲线,用于计算电极表面 Au 纳米粒子的电化学活性面积(EASA)。由图可知,光照 0 和 30 min 样品都没有出现明显的氧化还原峰;而光照 90 和 150 min 样品的 CV 曲线均明显出现 Au 在 H₂SO₄ 中的氧化还原峰。利用公式 $EASA = S/V \times Q$ 计算可得(S 为积分面积, V 为曲线扫速, $Q = 440 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 为 Au 的电荷密度),光照 0 和 30 min 样品的电化学活性面积几乎为 0;光照 90 min 样品的活性面积最大,为 0.17 cm^2 ;光照 150 min 样品的活性面积略小,为 0.12 cm^2 ,约为光照 90 min 样品的 70%。图 4(e)为 4 种样品在 1 mol/L 氢氧化钾与 1 mol/L 乙醇的混合溶液中测得的 CV 曲线。其中,光照 0 和 30 min 样品几乎没有出现乙醇的氧化峰,表明样品对乙醇几乎没有电催化活性。光照 90 min 样品的峰电流值最大,达到 $0.65 \text{ mA}/\text{cm}^2$,表明该样品具有

良好的乙醇电催化氧化活性;而光照 150 min 样品的峰电流则略有降低,达到 $0.44 \text{ mA}/\text{cm}^2$,约为光照 90 min 样品的 68%,与二者电化学活性面积的比值保持一致。结合 SEM 结果可知,光照 0 和 30 min 样品表面都没有负载 Au 纳米粒子,因此没有对乙醇表现出电化学活性;而相比于光照 150 min 样品,光照 90 min 样品表面的 Au 纳米粒子尺寸更小且分散更均匀,没有明显的团聚发生,因此具有更大的电化学活性面积,对乙醇也表现出更好的电催化活性。

通过电化学循环伏安曲线研究了光照 90 min 样品对乙醇电催化的稳定性,如图 5 所示。对样品在 $-0.3 \sim 0.5 \text{ V}$ 的电位窗口下进行连续 50 圈的 CV 扫描。插图中给出了乙醇氧化峰强度随扫描圈数的变化曲线。从图 5 可以看出,随着扫描圈数的增加,峰电流强度呈现先增加后减小的变化趋势。在扫描圈数为 10~12 时峰电流强度达到最大值,约为 $0.69 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。而后随着扫描圈数的增加,峰电流强度开始缓慢下降。到反应结束时,峰电流强度降低到 $0.56 \text{ mA}/\text{cm}^2$,约为最大峰电流强度的 81.2%。由此可以看出,该 Au/TiO₂ 纳米材料电极在乙醇溶液中经过 50 圈循环伏安的稳定性检测后,依然可以保留 80% 以上的电催化活性,显示出较好的稳定性。

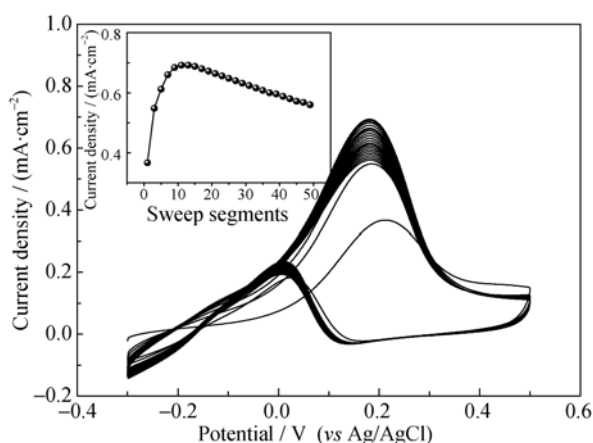


图 5 光照 90 min 样品的 CV 稳定性表征, 循环圈数为 50
Fig. 5 Stability characterization of CV with cycle number of 50
The inset shows the change of peak current vs. the cycle number

2.3 其他金属/双层 TiO₂ 纳米管周期结构的制备

图 6 中给出了使用不同金属盐溶液进行光照处理后样品的 SEM 表征结果, 光照时间全部为 90 min, 其中(a)为在 0.05 mmol/L 的 AgNO₃ 溶液中光照处理所得样品, 高倍插图显示表面负载了尺寸在 50 nm 左右的 Ag 纳米粒子; (b)为在 0.05 mmol/L 的 PdCl₂ 溶液中光照处理所得样品, 由插图可知表面负载了较多的尺寸在 50~80 nm 的 Pd 纳米粒子; (c)为在 0.05 mmol/L 的 CuCl₂ 溶液中光照处理所得样品, 表面负载的 Cu 纳米粒子尺寸在 150 nm 左右。从以上结果可以看出, 以双层 TiO₂ 纳米管周期结构为基底, 通过简便绿色的原位光还原法, 可以在表面负载多种不同的金属纳米粒子, 是一种制备金属/TiO₂ 纳米复合材料的普适方法。

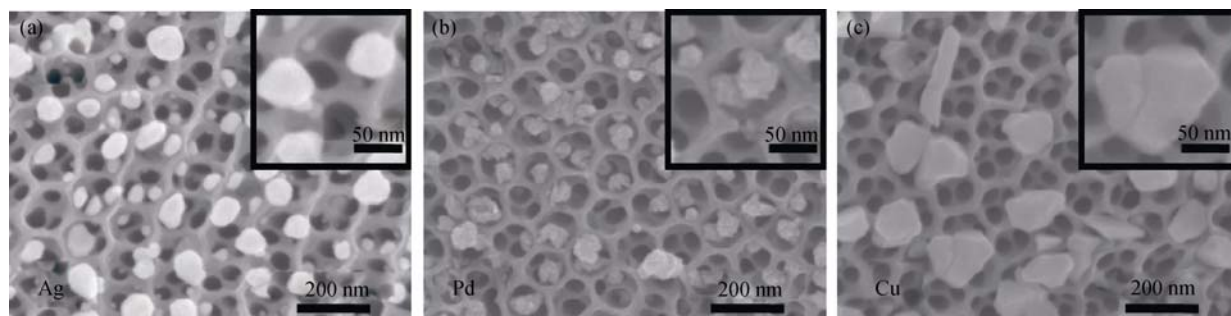


图 6 TiO₂ 在不同金属盐溶液中进行光还原后的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of TiO₂ nanotubes photoreduced in different solutions
(a) AgNO₃; (b) PdCl₂; (c) CuCl₂

3 结论

利用二次阳极氧化的方法制备了双层 TiO₂ 纳米管周期结构。纳米管管径随氧化电压的增大而增大。优化后的样品, 一次氧化电压为 60 V, 所得上层纳米管直径约 110 nm; 二次氧化电压 40 V, 所得下层纳米管直径约 55 nm。之后通过绿色的原位光还原法在双层 TiO₂ 纳米管表面负载无表面覆盖剂的 Au 纳米粒子, 经优化后将纳米粒子的尺寸控制在 15 nm 左右, 负载量较高且分散较为均匀。将所得的 Au/TiO₂ 周期异质结构直接用作工作电极, 对乙醇进行电催化氧化活性与稳定性检测。结果表明, 材料对乙醇的催化氧化峰电流可以达到 0.65 mA/cm², 且在 50 圈循环伏安检测后峰电流依然可以保持最大值的 80% 以上, 具有优异的乙醇催化活性与稳定性。除 Au 纳米粒子以外, 该方法还对其他金属的负载具有普适性, Ag、Pd、Cu 等纳米粒子均可以通过该原位光还原法负载于 TiO₂ 结构表面。

参考文献:

- [1] MUN K S, ALVAREZ S D, CHOI W Y, *et al.* A stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO₂ nanotube arrays. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 2070–2076.
- [2] FAN L, ZHAO G, SHI H, *et al.* A femtomolar level and highly selective 17 beta-estradiol photoelectrochemical aptasensor applied in environmental water samples analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**(10): 5754–5761.
- [3] XIANG Q, YU J, JARONIEC M. Synergetic effect of mos₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of tio₂ nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(15): 6575–6578.
- [4] BASAHEL S N, LEE K, HAHN R, *et al.* Self-decoration of Pt metal particles on TiO₂ nanotubes used for highly efficient photocatalytic H₂ production. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(46): 6123–6125.
- [5] NEATU S, ANTONIO MACIA-AGULLO, CONCEPCION J P, *et al.* Gold-copper nanoalloys supported on TiO₂ as photocatalysts for

- CO₂ reduction by water. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(45): 15969–15976.
- [6] LUO H M, LIU Z Y, BAI C Y, *et al.* TiO₂ nanotube based dye-sensitized photoanode. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28**(5): 521–526.
- [7] RAJA R, SUDHAGAR P, DEVADOSS A, *et al.* Pt-free solar driven photoelectrochemical hydrogen fuel generation using 1T MoS₂ co-catalyst assembled CdS QDs/TiO₂ photoelectrode. *Chem. Commun.*, 2015, **51**(3): 522–525.
- [8] ALBU S P, GHICOV A, ALDABERGENOVA S, *et al.* Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(21): 4135–4139.
- [9] KIM K, THIYAGARAJAN P, AHN H J, *et al.* Optimization for visible light photocatalytic water splitting: gold-coated and surface-textured TiO₂ inverse opal nano-networks. *Nanoscale*, 2013, **5**(14): 6254–6260.
- [10] ZHANG Z, WANG P. Optimization of photoelectrochemical water splitting performance on hierarchical TiO₂ nanotube arrays. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(4): 6506–6512.
- [11] YU W W, ZHANG Q H, SHI G Y, *et al.* Preparation of Pt-loaded TiO₂ nanotubes/nanocrystals composite photocatalysts and their photocatalytic properties. *J. Inorg. Mater.*, 2011, **26**(7): 747–752.
- [12] KOWALSKI D, KIM D, SCHMUKI P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: self-organized formation and applications. *Nano Today*, 2013, **8**(3): 235–264.
- [13] ZHANG Z, ZHANG L, HEDHILI M N, *et al.* Plasmonic gold nanocrystals coupled with photonic crystal seamlessly on TiO₂ nanotube photoelectrodes for efficient visible light photoelectrochemical water splitting. *Nano Letters*, 2013, **13**(1): 14–20.
- [14] ARABATZIS I M, STERGIOPOULOS T, ANDREEVA D, *et al.* Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation. *J. Catal.*, 2003, **220**(1): 127–135.
- [15] PRIMO A, CORMA A, GARCIA H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(3): 886–910.
- [16] SU R, TIRUVALAM R, LOGSDAIL A J, *et al.* Designer titania-supported au-pd nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen production. *ACS Nano*, 2014, **8**(4): 3490–3497.
- [17] MURDOCH M, WATERHOUSE G I N, NADEEM M A, *et al.* The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles. *Nature Chemistry*, 2011, **3**(6): 489–492.
- [18] ZOPE B N, HIBBITTS D D, NEUROCK M, *et al.* Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis. *Science*, 2010, **330**(6000): 74–78.
- [19] TIAN Y, TATSUMA T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(20): 7632–7637.
- [20] GHICOV A, SCHMUKI P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures. *Chem. Commun.*, 2009, (20): 2791–2808.
- [21] LU Q, ZHANG Z B, DONG C Q, *et al.* Improved visible-light photocatalytic activity of bi-crystalline mesoporous titania codoped with carbon and silver. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29**(12): 1333–1338.
- [22] YE M, GONG J, LAI Y, *et al.* High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by palladium quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube arrays. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(38): 15720–15723.
- [23] TANAKA A, FUKU K, NISHI T, *et al.* Functionalization of Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts with Pd by formation of a core-shell structure for effective dechlorination of chlorobenzene under irradiation of visible light. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(33): 16983–16989.
- [24] ZHANG S, ZHANG S, PENG F, *et al.* Electrodeposition of polyhedral Cu₂O on TiO₂ nanotube arrays for enhancing visible light photocatalytic performance. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(8): 861–864.
- [25] XU Z, YU J, LIU G. Enhancement of ethanol electrooxidation on plasmonic Au/TiO₂ nanotube arrays. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(11): 1260–1263.
- [26] WANG Y Q, WEI Z D, GAO B, *et al.* The electrochemical oxidation of methanol on a Pt/TNTs/Ti electrode enhanced by illumination. *J. Power Sources*, 2011, **196**(3): 1132–1135.