

担载 Rh 量子点三维石墨烯催化剂可见光催化制氢

甄文龙¹ 高海波^{1,2} 吕功煊^{*,1} 马建泰²

(¹ 中科院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

(² 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

摘要: 利用二维石墨烯易弯曲的特性制备了具有拓扑结构的三维石墨烯(3DGR), 并将 Rh 量子点(Rh QDs)负载于其上得到了三维石墨烯 Rh 量子点光催化剂, 用于光催化制氢反应。由于三维石墨烯具有特殊的拓扑结构, 消除了电子在石墨烯层中传递的各向异性, 促进了电子进行层间传递, 改变了光生电子传递路径, Rh QDs/3DGR 催化剂展现出较高的产氢活性和高的稳定性。120 min 内累积产氢量为 794.2 μmol , 在 520 nm 波长下, 表观量子效率达到 12.6%。该催化剂也具有较高的光电流、较低的过电位(-0.34 V)和较长的荧光寿命(1.37 ns)。

关键词: 三维石墨烯; 铑量子点; 光催化制氢; 拓扑结构

中图分类号: O614.82*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)01-0020-13

DOI: 10.11862/CJIC.2018.024

Photocatalytic Hydrogen Evolution over Rh Quantum Dots Loaded on 3D Graphene under Visible Light Irradiation

ZHEN Wen-Long¹ GAO Hai-Bo^{1,2} LÜ Gong-Xuan^{*,1} MA Jian-Tai

(¹State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Based on the two-dimensional graphene's flexible properties, we constructed the 3D graphene with topological structure, and loaded the Rh QDs on it to prepare the Rh QDs/3DGR catalyst, which was used for the photocatalytic hydrogen production reaction. The topological structure of 3D graphene could eliminate anisotropy of electrons and promote the electrons transfer in the graphene layers, which improved the electron transfer rate and the activity and stability of catalyst. The amount of H₂ reached 794.2 μmol in 120 min over EY-sensitized Rh/3DGR catalyst, and the corresponding AQE was 12.6% (520 nm). In addition, the Rh/3DGR catalyst showed the largest transient photocurrent, the lowest overpotential (-0.34 V) and the longest fluorescence lifetime (1.37 ns).

Keywords: 3D graphene; Rh QDs; photocatalytic hydrogen generation; topological structure

0 引言

近年来的研究发现, 石墨烯具有超高的室温载流子迁移率, 有可能成为替代硅的电子材料^[1-5]。石墨烯是碳的一种二维晶体, 每个原子通过共价键与

3 个邻近碳原子连接形成蜂巢晶格, 形成富勒烯, 纳米管和 3D 石墨等^[6]。与许多碳基纳米材料一样, 石墨烯展现出许多特殊的电子性质^[2-10], 可归因于石墨烯独特的电子云密度和电子结构, 良好的电子快速转移能力。此外二维石墨烯的拉伸平面结构具有高

收稿日期: 2017-08-25。收修改稿日期: 2017-11-20。

国家自然科学基金(No.21673262, 21173262)和国家自然科学基金重点项目(No.21433007)资助。

*通信联系人。E-mail: gxlu@lzb.ac.cn, Tel./fax: +86-931-4968178

的强度和刚度,但有非常低的弯曲刚度,这就容易在外部因素的影响下形成裂纹,皱纹和褶皱^[11-18]。

石墨烯性质的改变很大程度上也依赖于其表面拓扑结构,不同的拓扑结构会引起热学、电子传输和弹性性能的异常^[19]。很多种方法都可以得到拓扑结构的石墨烯^[20-21],其中 1 个是具有莫比乌斯环拓扑结构的石墨烯,它最突出的特征是只有 1 个边缘和 1 个表面,也就是石墨烯的上下表面是等效的^[22-24],因而电荷在层间的运移更为有效。三维石墨烯也是具有等效面拓扑结构的碳材料,而关于它作为光催化剂载体的研究还不多见。

太阳能是清洁的可再生能源,光驱动分解水催化制氢被认为是一种新的制氢途径^[25-26],这就要求催化剂具有低的析氢过电位^[27-31],快速电子转移能力^[32-35],和对可见光的良好吸收^[36]。石墨烯具有快速传导电子的性能,用于光催化分解水制氢催化剂载体可有效地分离催化剂上产生的电子和空穴,增强电荷的输运,减少复合的几率,显著提升催化剂的产氢性能^[37]。

在本文中,我们报道了一种由石墨烯和 Rh 量子点构成的高效产氢光催化剂,Rh 量子点(Rh QDs)是被锚定于具有拓扑结构的三维石墨烯上,由于三维石墨烯(3DGR)具有等效的拓扑结构,明显地增强了界面间的传递电子能力。相比二维石墨烯催化剂(Rh/GR),该催化剂表现出较大的瞬态光电流,较低的析氢过电位(-0.34 V)和较长荧光寿命(1.37 ns),促进了电子在层间传递,获得了优异的光催化产氢性能和较高的产氢表现量子效率(12.6%)。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

实验中所用的化学试剂均为分析纯,石墨粉,五氧化二磷(P_2O_5),硝酸钠($NaNO_3$),高锰酸钾($KMnO_4$),水合三氯化铑($RhCl_3 \cdot xH_2O$),曙红 Y 可溶性钠盐(EY),过硫酸钾($K_2S_2O_8$),过氧化氢(H_2O_2),盐酸(HCl),三乙醇胺(TEOA),无水硫酸钠(Na_2SO_4)。试剂均未进一步纯化,直接使用。

1.2 仪器和设备

氢气在 Agilent 6820(TCD)分析,载气为 Ar 气,催化剂的比表面积是在 0.05~0.3 的相对压力下利用 BET 方法测定,孔容是根据相对压力为 0.990 的吸附曲线计算得到。采用日本 Rigaku B/Max-RB 型 X 射线粉末衍射仪进行测试晶体结构,Cu $K\alpha$ 靶($\lambda =$

1.540 6 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA, $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$)。在美国 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪表征催化剂表面化学组成和化学状态(Mg 靶,C1s 284.8 eV 校正)。透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)表征在 Tecnai-G2-F30 型场发射透射电镜上进行(FEI 公司,美国),加速电压为 300 kV。FT-IR 分析在美国 Nexus 870 红外光谱仪上进行,测试波长范围是 4 000 到 400 cm^{-1} 。采用法国 Horiba Scientific 公司的 FluoroMax-4 型荧光光谱仪测定稳态荧光光谱。Raman 分析在美国 Raman 950 傅里叶变换激光拉曼光谱仪上进行,最高分辨率: $<2 cm^{-1}$,中心波长:1 064 nm,波数范围 100~3 600 cm^{-1} 。在吉时利 4200 SCS 上通过双探针法测量样品的电子传输性质。载体浓度,迁移率和电阻率通过霍尔效应室温下用 Van der Pauw 两点探针法(Quantum Technology Corp.,Blaine WA,USA)进行测试。

1.3 催化剂的制备

1.3.1 氧化石墨(GO)的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO)^[38-39]。具体过程如下:在搅拌条件下,将 20 g 石墨粉,10 g $K_2S_2O_8$ 和 10 g P_2O_5 依次加入到 30 mL 80 $^\circ C$ 的浓硫酸中,反应 5 h,待混合物温度冷却到室温后加 1 500 mL H_2O 稀释,然后抽滤,洗涤直到滤液呈中性,并在室温下干燥 1 d,得到预氧化石墨。在不断地搅拌及冰浴条件下,将 10 g 预氧化石墨和 5 g $NaNO_3$ 加入到 230 mL 预冷至 0 $^\circ C$ 的浓 H_2SO_4 中,然后再按照少量多次的办法加入 30 g $KMnO_4$,使得反应温度不超过 20 $^\circ C$ 。再移去冰水浴,待温度升高到 35 $^\circ C$ 时持续反应 2 h,再加 460 mL H_2O 稀释,15 min 后,再加 1 400 mL 热 H_2O 稀释,同时为了去除未反应的 $KMnO_4$,加入 25 mL 双氧水(30%,w/w)。最后,过滤混合物,并用 HCl(1:10,V/V)溶液反复洗涤以除去残留的金属离子及酸根离子,然后真空干燥 1 d,得到氧化石墨(GO)。

1.3.2 三维石墨烯(3DGR)的制备

如图 1 中(a~b)所示,将 GO 配制成 3 $mg \cdot mL^{-1}$ 的分散液,在 30 mL 的 GO 分散液中加入 120 μL 的乙二胺(EDA),超声分散 5 min 后,将悬浮液转移至 50 mL 水热反应釜中。加热至 120 $^\circ C$ 并保持 6 h 得到三维石墨烯水凝胶。然后通过冷冻干燥,得到三维石墨烯气凝胶^[40]。得到的三维石墨烯经过充分地研磨后待进一步使用。

1.3.3 催化剂 Rh/GR 和 Rh/3DGR 的制备

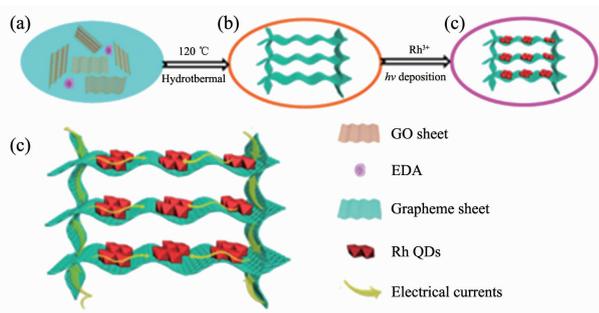


图 1 合成催化剂 Rh/3DGR 的具体过程示意图

Fig.1 Schematic Illustration of Rh QDs/3DGR photocatalyst synthesis

在 3DGR 表面担载 Rh 纳米粒子的具体制备过程如图 1(b~c)所示,在 200 mL 的石英反应瓶中,加入 100 mL 三乙醇胺-水溶液 (10%, V/V, pH=9),再依次加入 7 mg GO 或 3DGR, 1 mL RhCl_3 (Rh 含量: $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 70 mg EY, 超声分散 10 min, 反应瓶口用硅橡胶密封, 反应前用 Ar 进行鼓泡置换反应瓶除去氧气 40 min, 使用 300 W 的氙灯作为反应光源, 并配有 420 nm 的截止滤光片, 在光照原位还原 2 h, 有效的光照面积大约为 10.2 cm^2 , 而后抽滤并用无水乙醇和蒸馏水洗涤, 产物在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下真空干燥 12 h 待用。

1.4 光催化活性测试

光催化分解水制氢反应的活性测试实验在 200 mL 的石英反应瓶中进行。加入 7 mg GO 或 3DGR, 1 mL RhCl_3 (Rh 含量: $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 70 mg EY 到 100 mL 三乙醇胺-水 (TEOA- H_2O) 溶液中 (10%, V/V, pH=9), 超声分散 10 min 后, 反应瓶用 Ar 进行鼓泡置换反应瓶内空气 40 min。光催化反应的光源为 300 W 的氙灯 (HSX-UV300), 配备有 420 nm 的截止滤光片。光催化制氢的反应活性测试是通过一定光照时间内产生的 H_2 的量来计算的, 用气相色谱对氢气进行分析, 检测器为热导检测器 (TCD), 载气为 Ar 气, 分离柱为 13X 分子筛填充柱, 用外标法定量。每隔 20 min 用进样针抽取 0.5 mL 气体注入 GC 进行检测。

测定产氢表观量子效率 AQE 时, 使用 430、460、490、520 和 550 nm 带通滤光片。并用标定过的 FU100 型辐射测量仪测定入射光子数, 每个滤光片、不同波长下平行测定多次后取平均值。测量光照射到反应瓶上平面窗口的有效面积, 然后通过公式 (1) 计算出一定时间内反应体系所接受的相应光子数, t 为光照时间 (s), S 为反应瓶的有效光照面积

(m^2), Q 为辐射测量仪测定的入射光子数 ($\mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

$$n_p = tSQ \quad (1)$$

当计算表观量子效率时, 假定入射的光子全部被体系吸收, 并且不做任何的折射散射校正, 按照公式 (2) 计算产氢反应的表观量子效率 (AQE), 其中 n_{H_2} 为氢气的产量 (μmol), n_p 为入射光子数。

$$\text{AQE} = \frac{2n_{\text{H}_2}}{n_p} \times 100\% \quad (2)$$

1.5 光电化学性能测试

线性扫描伏安 (LSV) 和瞬态光电流测试在 CHI 660A 电化学工作站进行, 实验采用三电极体系, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电解质溶液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 和 10% (V/V) TEOA 的混合溶液。将 $50 \mu\text{L}$ 的 5% Nafion 和 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 催化剂 (EY 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的分散液, 经过超声分散均匀后滴涂在洁净的导电玻璃 (ITO) 表面上形成薄层, 待样品干燥后得到工作电极, 其有效面积约为 0.95 cm^2 。LSV 测量在电势范围是 $-1 \sim 0 \text{ V}$ 进行, 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。瞬态光电流测试光源为 300 W 氙灯且配有 420 nm 的截止滤光片。

2 结果与讨论

2.1 GO 与 3DGR 结构与性能对比

催化剂拉曼光谱如图 2(a)所示, 位于 1350 和 1594 cm^{-1} 峰可归属为石墨烯的 D 峰和 G 峰, 分别反映 sp^3 碳原子和 sp^2 杂化石墨碳原子表面的缺陷程度^[41-43]。3DGR 的拉曼光谱在 1322 和 1595 cm^{-1} 处有两个特征峰, D 峰发生位移反映了由于 C-C 和 C-N 键距离改变引起的石墨烯片结构变形。从 Tuinstra-Koenig (TK) 方程得知, D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 可用于估算石墨烯的无序化程度^[37]。3DGR 的 I_D/I_G (1.23) 要大于 GR 的 I_D/I_G (0.90), 这表明与 GO 相比, 由于 EDA 的还原引起了 3DGR 的缺陷, 无序度增加。为了证明通过 EDA 水热还原形成了三维石墨烯, 作者测试了样品的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR), 结果如图 2(b)所示。在氧化石墨样品中观察到 OH 伸缩振动峰 ($3500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$), CH 伸缩振动峰 ($2980 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$), C=O 从羰基和羧基伸缩振动峰 ($\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$), 芳族 C=C 伸缩振动峰 ($\sim 1619 \text{ cm}^{-1}$), 羧基 CO ($\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$) 峰, 环氧基 ($\sim 1258 \text{ cm}^{-1}$) 和烷基基 ($\sim 1062 \text{ cm}^{-1}$) 的 CO 伸缩振动峰^[43-46]。位于 2358 cm^{-1} 处的强吸收峰可能来自二氧化碳中 C=O 双键

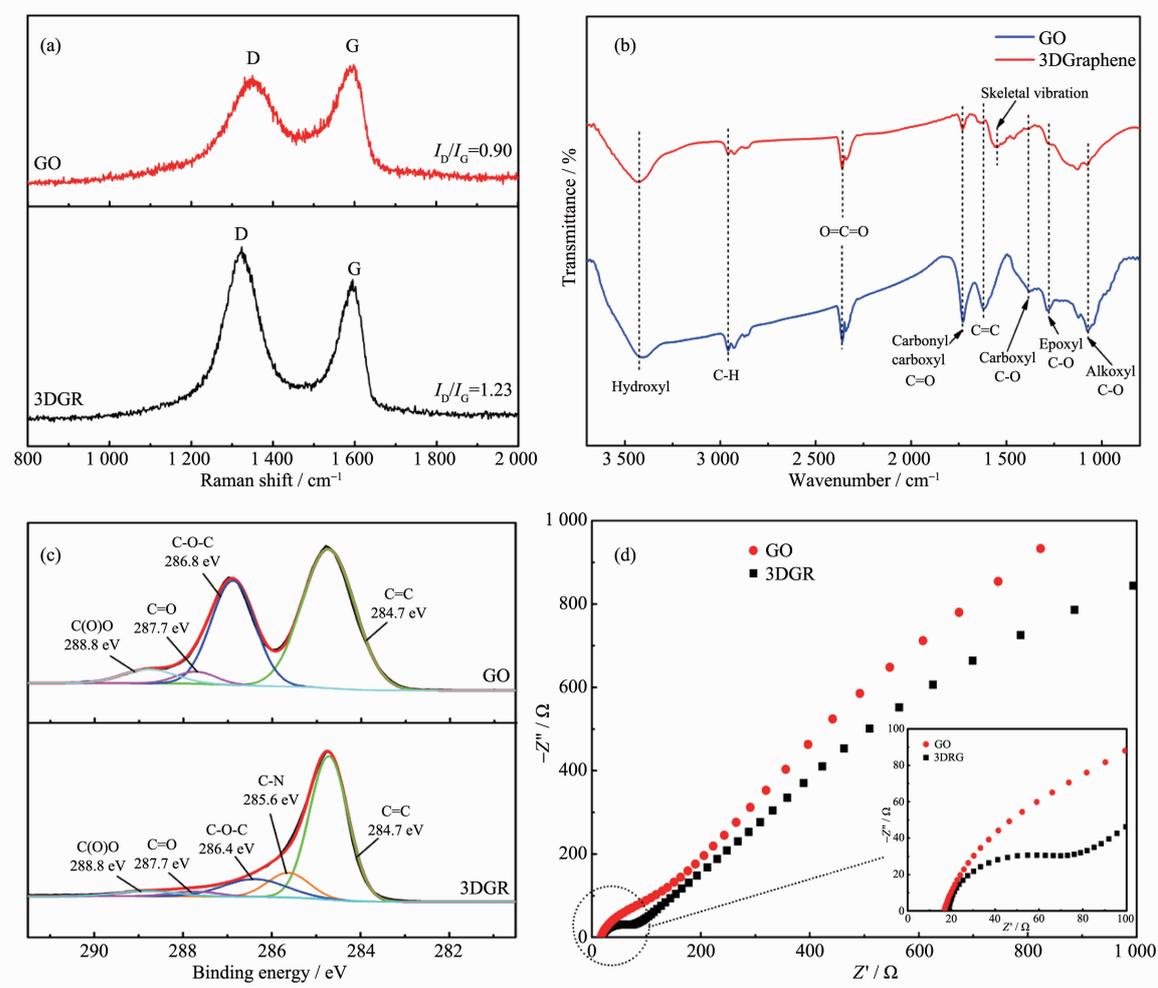


图 2 GO 和 3DGR 的 Raman (a), FTIR (b), C1s XPS (c) 和 EIS (d)

Fig.2 Raman (a), FTIR (b), C1s XPS (c) and EIS (d) spectra of GO and 3DGR samples

的伸缩振动^[47]。通过 EDA 还原后,含氧基团的所有特征吸收带强度均显著降低,并且出现位于 1 559 cm^{-1} 处的石墨烯骨架振动的特征峰,表明 GO 已被成功地还原为 3DGR。图 2(c)显示了 GO 和 3DGR 的 C1s XPS 峰,表明相关碳为石墨烯。3DGR 的 XPS 谱表明,3DGR 中一部分 C-O-C 基团(286.4 eV)转化为 C-N 基团(285.6 eV),由于氮的加入使得 3DGR 电子结构无序性增加。C-N 的存在是因为 GO 表面含有少量的羧基,经过乙二胺还原成,可能会形成酰胺键。XPS 的 C1s 谱进一步证实了富氧基团的存在,

如 C-O-C(3DGR 为 286.4 eV,GO 为 286.8 eV),C=O (287.7 eV)和 O-C=O(288.8 eV)^[48-49]。此外,根据 3DGR 和 GO 的 C=C 峰可以得知,3DGR 中 C=C 官能团的相对含量增加,表明离域的范围增加,提高了材料平面的电导率^[36]。GO 和 3DGR 电极的奈奎斯特图(Nyquist plots)如图 2(d)所示。与 GO 电极相比,3DGR 在高到中频区域内显示了最小的半圆,表明三维框架结构进一步促进了石墨烯层间的电荷转移。

表 1 给出了所有样品的比表面积(S_{BET})和孔体积等数据,从表中可以发现,GO、3DGR 和 Rh QDs/

表 1 样品的结构表征分析

Table 1 Structural analysis of GO and 3DGR

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size / nm
GO	132	0.125	3.77
3DGR	220	0.180	3.28
Rh QDs/3DGR	186	0.144	3.11

3DGR 催化剂的比表面积分别为 132、220 和 186 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,3DGR 存在较大的孔体积($0.180 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 和较小的孔尺寸 (3.28 nm)。与 3DGR 相比,Rh QDs/3DGR 催化剂的比表面积、孔体积、孔尺寸均略有减小,可能是 Rh 进入 3DGR 的三维孔道内部所致,进而为光催化分解水产氢提供了更多的活性位点,有利于光催化性能的提升。

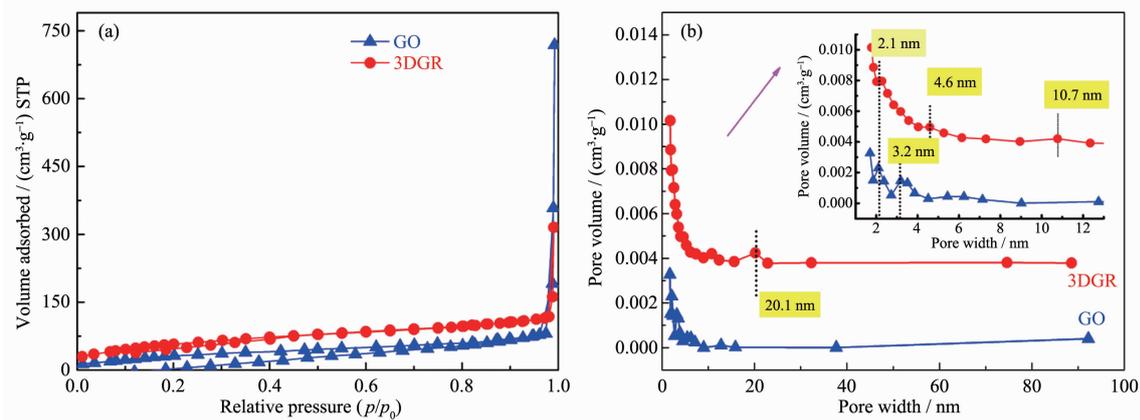


图 3 77 K 下催化剂 GO 或 3DGR 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig.3 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distributions of GO and 3DGR catalysts measured at 77 K

2.2 光催化产氢的反应活性和不同 pH 对反应速率的影响

光催化产氢反应活性测试是在以 TEOA 为牺牲试剂,EY 为光敏化剂,可见光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)照射条件下完成的。图 4 是所有样品产氢总量与反应时间关系图,从图中可以发现 Rh 与 Rh/GR 催化剂在

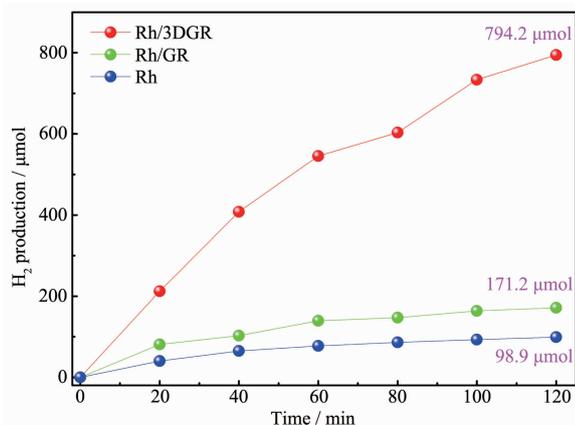


图 4 在可见光照射($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)下,在 100 mL (10%, V/V, pH 9)的 TEOA 溶液中,助催化剂 EY-Rh, EY-Rh/GR 和 EY-Rh/3DGR 的产氢活性图

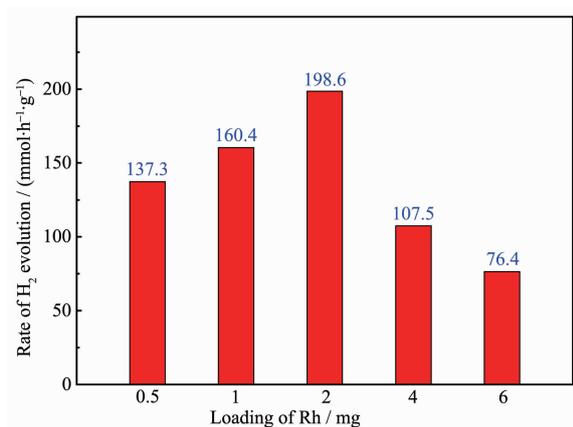
Fig.4 Time courses of hydrogen evolution over EY-Rh, EY-Rh/GR and EY-Rh/3DGR photocatalysts in 100 mL 10% (V/V) TEOA- H_2O solution (pH=9) under visible light irradiation ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)

图 3 是 77 K 下 GO 和 3DGR 的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布图。从图 3(a)中可以看出,两种样品的吸附-脱附等温线均呈现 IV 型, H3 型滞后环,说明制备的样品中存在介孔结构。从图 3(b)中看出,GO 的孔径主要是 2.1 和 3.2 nm,而通过乙二醇还原成三维石墨烯之后,孔径除了 2.1 nm 之外,还有 4.6、10.7 和 20.1 nm,表明 3DGR 具有较大的孔隙。

120 min 内的产氢量分别为 98.9 和 171.2 μmol 。而 Rh/3DGR 催化剂具有最高的产氢效率,在 120 min 内产氢总量为 794.2 μmol 。对于相同量 Rh 的催化剂,催化剂 EY-Rh/3DGR 的产氢活性是 EY-Rh 活性的 8 倍,是 EY-Rh/GR 的近 5 倍。这表明高效产氢催化剂 Rh QDs/3DGR,3DGR 的拓扑结构促进了电子的快速传递,进而明显增强光催化分解水产氢的速率。另外 3DGR 存在大共轭 π 键,它与 EY 分子之间的相互作用可促进电子通过拓扑结构快速转移至 Rh 表面^[50-51]。

为了探究 Rh 负载量对光催化反应活性的影响,我们制备了不同 Rh 负载量的 Rh/3DGR 催化剂。不同 Rh 负载量下催化剂的产氢活性如图 5 所示,当 Rh 的负载量为 2 mg 时,单位质量 Rh 的表面最大光催化产氢速率是 $198.6 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 Rh 含量为 4 或 6 mg 时,产氢速率有明显地下降,可能是因为部分 Rh 组分发生团聚,所以负载量进一步增大时活性反而降低。

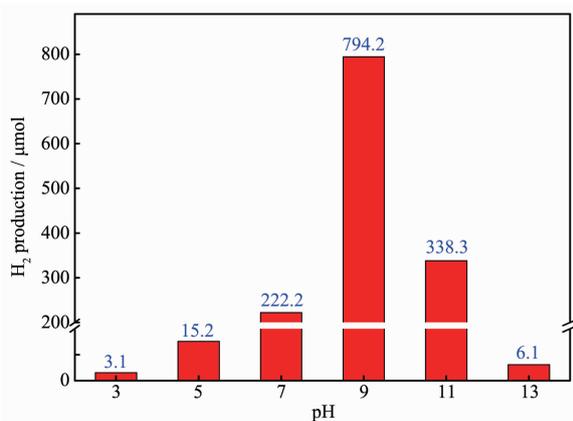
在光解水反应体系中,溶液 pH 可以明显影响光催化产氢反应的活性^[52]。在图 6 中,当 TEOA 的 pH 值从 5 到 13 变化时,产氢速率在 pH=9 时达到最大(2 h 内产氢量为 794.2 μmol),在偏酸或偏碱条件下产氢速率都会减小。酸性条件下,产氢活性低



$\lambda \geq 420 \text{ nm}$, $c_{\text{EY}} = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 在可见光条件下, EY 敏化不同 Rh 担载量助催化剂 Rh/3DGR 在 100 mL 10% (V/V) 的 TEOA 水溶液 (pH=9) 中 2 h 内的产氢活性图

Fig.5 Effect of the loading of Rh on photocatalytic rate of H₂ evolution over EY-Rh/3DGR photocatalysts in 100 mL 10% (V/V) TEOA aqueous solution (pH 9) under visible light irradiation



$\lambda \geq 420 \text{ nm}$, $c_{\text{EY}} = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 6 在可见光条件下, 100 mL (10%, V/V) 的 TEOA 溶液的不同 pH 对 EY 敏化 Rh/3DGR 光催化产氢速率的影响

Fig.6 Effect of pH value on photocatalytic rate of H₂ evolution over EY-Rh/3DGR photocatalyst in 100 mL 10% (V/V) TEOA aqueous solution under visible light irradiation

主要是因为 TEOA 的质子化而降低了激发态 EY* 的荧光寿命。在碱性条件下, 水溶液中由于存在大量 OH⁻ 使得 H⁺ 减少, 使得产氢速率降低^[45]。此外, pH 可能还会影响 EY 在催化剂表面的吸附, Min 等^[51-53] 报道了 EY 的吸附主要是依赖于 EY 和载体之间的 π - π 堆积的非共价键相互作用。酸性条件下, 3DGR

拓扑结构上存在官能团(如羧基)易被质子化; 强碱性条件下, EY 分子表面存在的羧基会失去质子以及 3DGR 表面带有负电荷阻碍 H⁺ 的吸附^[54-55]。

2.3 表观量子效率(AQEs)和稳定性测试

为了研究催化剂在不同波长辐照时的产氢速率, 作者比较了 Rh/3DGR 和 Rh/GR 在不同波长下 (430, 460, 490, 520 和 550 nm) 的表观量子效率 (AQEs)。结果如图 7 所示, Rh/3DGR 在每个波长下的 AQE 均高于 Rh/GR。在 430 nm 波长下, 催化剂 Rh/3DGR 和 Rh/GR 的 AQE 分别为 9.9% 和 2.8%, 在 520 nm 处, 催化剂 Rh/3DGR 和 Rh/GR 展现出最高的 AQE, 分别为 12.6% 和 4.3%, 这主要是因为 EY 的最大吸收波长在 520 nm 附近^[56]。

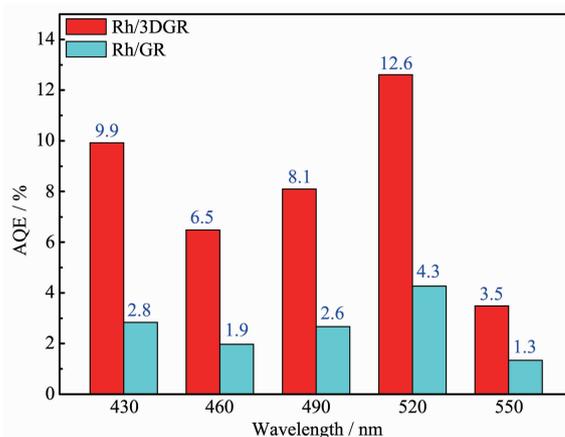
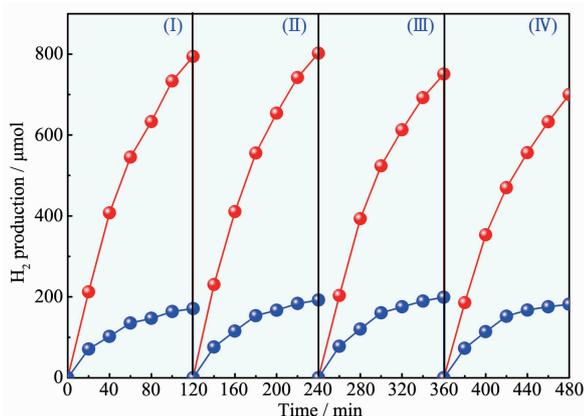


图 7 不同波长下, 在 100 mL (10%, V/V) 的 TEOA 溶液中, EY (1.0 mmol·L⁻¹) 敏化 Rh/3DGR 和 Rh/GR 体系产氢量子效率

Fig.7 AQE of hydrogen evolution for EY (1.0×10⁻³ mol·L⁻¹) sensitized systems by Rh/3DGR, Rh/GR, in 100 mL of 10% TEOA-H₂O solution under different wavelength irradiation

催化剂 Rh/3DGR 和 Rh/GR 的稳定性测试结果如图 8 所示。在第一轮循环 (120 min 内), Rh/3DGR 产氢总量达到了 794.2 μmol, 而此时 Rh/GR 的产氢量只有 171.2 μmol。而后对反应溶液进行抽滤并用无水乙醇和蒸馏水多次洗涤催化剂, 然后加入新的 EY 和 TEOA 溶液进行超声分散后, 用 Ar 气置换反应瓶内气体。测试第二轮循环, 催化剂 Rh/3DGR 和 Rh/GR 的产氢总量分别为 802.2 和 192.2 μmol。这可能是由于在第一轮循环中, Rh 的还原消耗了少量的 H₂。进行第三和第四轮循环, 可能是在抽滤和洗涤过程中催化剂的损失造成了产氢活性逐渐下降。因此, 催化剂 Rh/3DGR 在光催化析氢反应中依



Reaction continued for 480 min, with evacuation every 120 min; (I) First cycle; (II) addition of TEOA and EY, and evacuation; (III) second repeat; (IV) third repeat

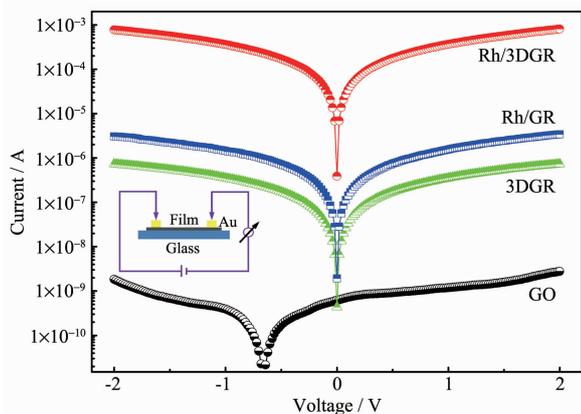
图 8 可见光下($\lambda \geq 420$ nm), 在 100 mL 10%(V/V, pH 9)TEOA 溶液中, 测试了催化剂 Rh/3DGR(红色小球)和 Rh/GR(蓝色小球)产氢的稳定性

Fig.8 Stability tests of hydrogen evolution over EY photosensitized Rh/3DGR (red ball) and Rh/GR (blue ball) under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm)

然保持了较好的稳定性。

2.4 催化剂的电导率和霍尔效应分析

为了研究 3DGR 拓扑结构对导电性的影响, 通过双探针法进行测试了样品的电子传输性能。(如图 9 所示)。在空气中, 室温下在玻璃基底上的金接触点处设置圆柱体。明显地, 与原始 GO 相比, 3DGR 的电流增加了 3 个数量级, 表明经过水热还原处理明显改变了石墨烯的电性质。负载 Rh 之后, 催化剂



Inset is 2 point method measurement model

图 9 催化剂 GO, 3DGR, Rh/GR 和 Rh/3DGR 的 $I-V$ 特性

Fig.9 $I-V$ curve of GO, 3DGR, Rh/GR and Rh/3DGR catalysts

的电流增大了 3 个数量级, 表明增强了电子传递。此外, 当扫描电压较小(约 $-1 \sim 0$ V)时, GO 的电流具有剧烈的变化和波动。扫描电压增加时, GO 具有低电流, $I-V$ 曲线趋于平滑和稳定。GO 的 $I-V$ 特性曲线整个范围内不对称, 表现出肖特基势垒特性, 也反映出样品的半导体特性^[57], 高动能的电子可以在更高的扫描电压下穿过原始 GO 的肖特基势垒。对于较低的扫描电压, 会发生相反的现象。催化剂 3DGR、Rh/GR 和 Rh/3DGR 的 $I-V$ 曲线相对平滑且对称, 表明样品的电阻相对较小。也就是说催化剂 3DGR、Rh/GR 和 Rh/3DGR 表现出欧姆特性。通过水热还原 GO 形成具有拓扑结构的 3DGR 改善了导电性和迁移率。

为了进一步研究样品的电学性能, 测试了霍尔效应。我们发现 3DGR、Rh/GR 和 Rh/3DGR 显示出 p 型导电性能, 而 GO 几乎是绝缘材料。Rh/GR 和 Rh/3DGR 的载流子浓度分别为 3.609×10^{17} 和 $1.478 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率分别为 20.38 和 $0.511 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在之前的研究中, 发现石墨烯的电性能可以通过还原反应逐渐增强^[58-59]。然而 3DGR 通过水热法乙二胺还原 GO, 对石墨烯二维片层结构进行了重组, 构建三维结构, 很大程度上提高了 3DGR 电子传输性能, 载流子浓度, 导电性和迁移率。

2.5 催化剂的 XRD 和 XPS 分析

我们测试了反应前后样品的 X 射线粉末衍射 (XRD), 结果如图 10 所示。从 GO 的 XRD 结果中可以看出, 2θ 在 12.5° 附近有较强的衍射峰, 属于 GO 的特征衍射峰, 这与相关文献中报道的 XRD 结果一致^[60]。催化剂 3DGR、Rh/GR 和 Rh/3DGR 的衍射峰主要位于 23.67° , 与相关还原氧化石墨烯的衍射

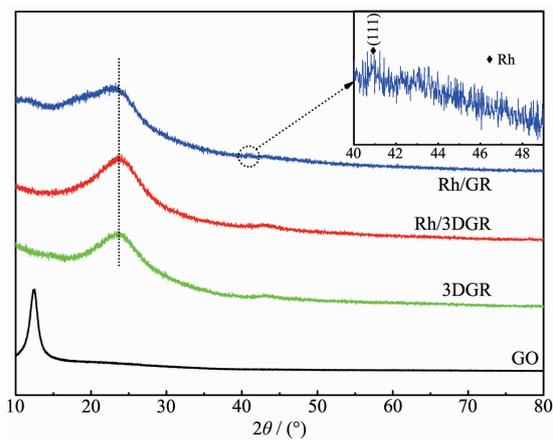


图 10 样品 GO, 3DGR, Rh/GR 和 Rh/3DGR 的 XRD 图
Fig.10 XRD patterns of GO, 3DGR, Rh/GR and Rh/3DGR

峰较为接近,说明 GO 被还原为具有拓扑结构的三维石墨烯^[61]。此外,对 XRD 衍射峰图像放大,还可以发现位于 40.87° 的衍射峰,可被归属为面心立方结构的 Rh(111)晶面(PDF#88-2334)。在催化剂 Rh/3DGR 中,由于 Rh 纳米粒子尺寸为量子尺寸,因此导致衍射峰变弱,以至于没有观测到。而在 Rh/GR 中,观测到 Rh 的衍射峰,说明 Rh 被还原在 GR 表面时形成的颗粒比在 3DGR 表面的颗粒尺寸要大。

为了进一步探究已制备的催化剂 Rh/3DGR 的 Rh 化学状态,测试 X 射线光电子能谱(XPS),结果如图 11 所示,催化剂 Rh/3DGR 的 Rh3d 精细谱结合能位于 307.3 和 312.1 eV,分别归属于 Rh3d_{5/2} 和 Rh3d_{3/2}^[62],表明在 3DGR 表面 Rh 是以金属态的形式存在。

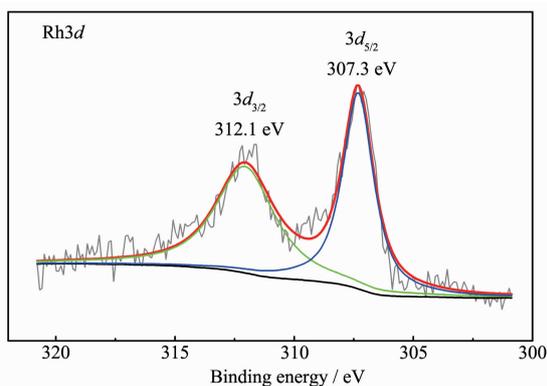


图 11 催化剂 Rh/3DGR 的 Rh3d 精细 XPS 能谱

Fig.11 Rh3d XPS spectrum for Rh/3DGR photocatalyst

2.6 催化剂的 SEM,TEM,元素 Mapping 和 EDX 分析

图 12 是 GO 和 Rh/GR 的 SEM 图,从图 12(a)可以看出,GO 为有许多凸凹不平的层状褶皱,为多层重叠,具有一定的微观粗糙度。但片层表面密实,少

有孔状结构,经过负载 Rh 之后,如图 12(b)所示,石墨烯表面出现了较多相对较小、均匀颗粒。这可能使纳米粒子的沉积与团聚造成。

图 13 展示了催化剂 Rh/3DGR 的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像和能量色散 X 射线(EDX)结果。通过图 13(a)可以发现,3DGR 具有三维结构,石墨烯片进行空间折叠、旋转或卷曲,表现出许多孔状且比较蓬松的结构,其周边同样有许多凸凹不平的层状褶皱的拓扑结构。通过图 13(b~d)可以发现,Rh 纳米颗粒均匀分布在 3DGR 的表面,从 HRTEM 照片中可以看到 Rh 相邻两晶面的间距为 0.223 nm,可归属为 Rh(111)晶面^[63]。通过粒径分布统计可以得到 Rh 纳米粒子的平均尺寸约为 1.2 nm,证明其为 Rh QDs。从高角环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像和 EDX 元素 Mapping 图中可以发现元素 C、N、O、Cu 和 Rh 在催化剂 Rh/3DGR 中的分布是非常均匀的(图 13(e))。另外图 13(f)的 EDX 结果也证实了在催化剂 Rh/3DGR 中存在 Rh 元素。

2.7 瞬态光电流-时间响应和线性扫描伏安法

为了进一步研究电子转移机制,我们将催化剂 Rh/GR 和 Rh/3DGR 涂在导电玻璃 ITO 上制成工作电极,在可见光照射下,测试了 EY 敏化下的瞬态光电流-时间响应曲线(如图 14)。ITO/EY-Rh/GR 电极比 ITO 电极展示出显著的光电流响应,而 ITO/EY-Rh/3DGR 电极展示出了最高的光电流。结果表明,高的 H₂ 产量可归因于 Rh QDs 的高分散以及 3DGR 的拓扑结构增强了电子的传递,使得界面电子快速的从 EY-传递到 Rh QDs 进而生成 H₂。正如在图 9 中讨论的一样,3DGR 在形成三维结构后可以明显的改善电子传递速率,降低材料的电阻,进而优化

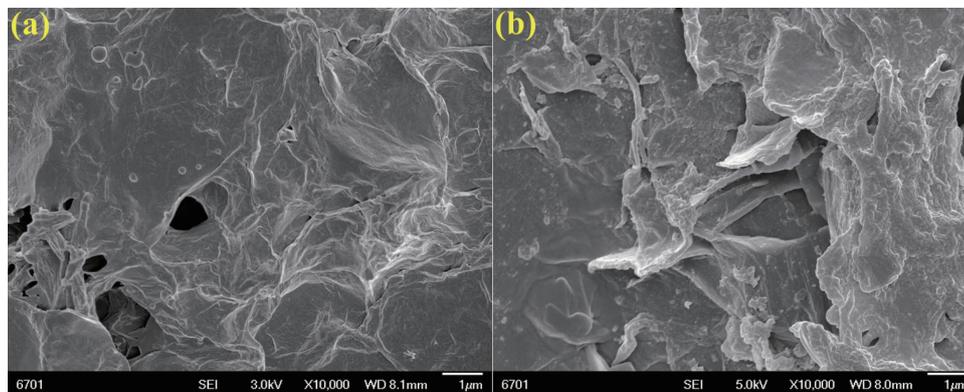


图 12 催化剂 GO 或 Rh/GR 的扫描电镜形貌

Fig.12 SEM images of GO and Rh/GR

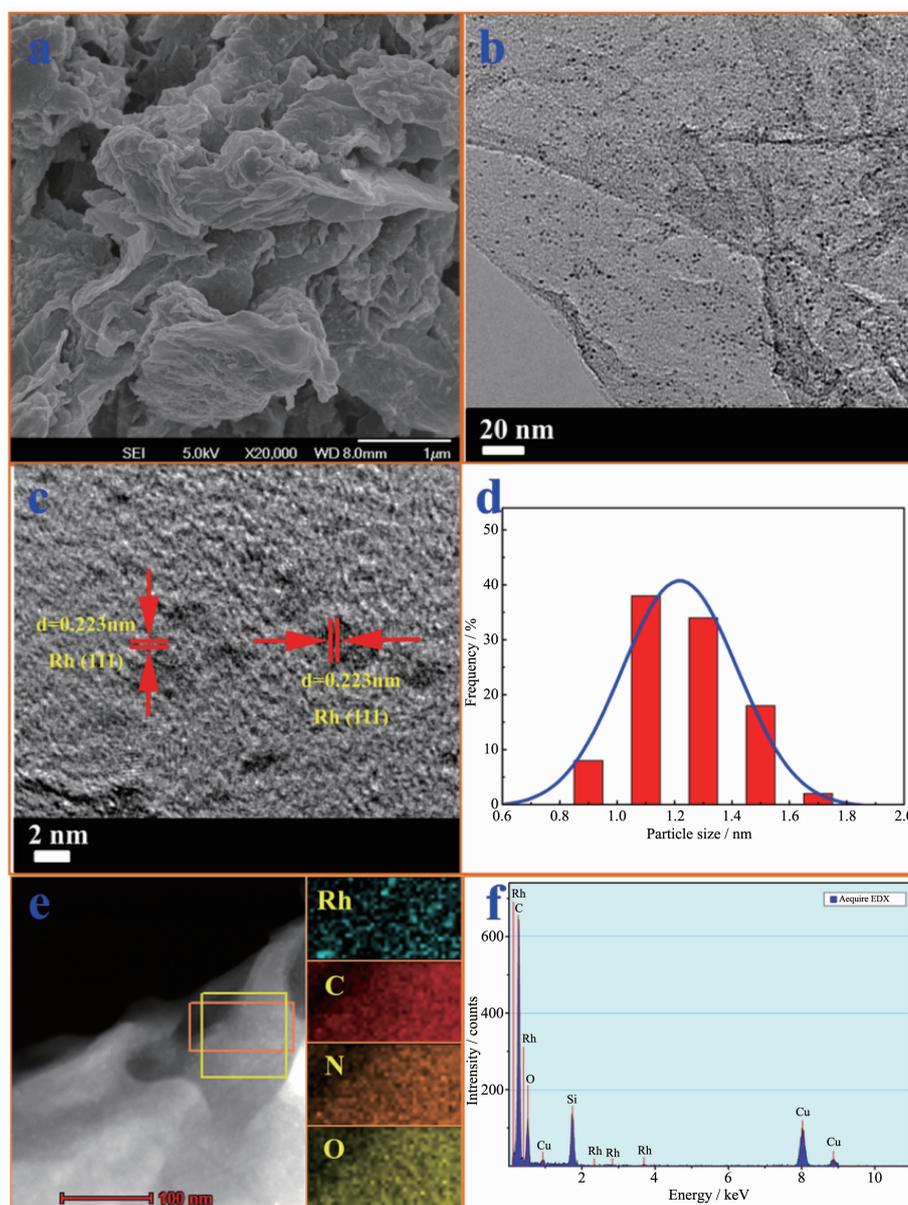


图 13 3DGR 的 SEM (a), 催化剂 Rh/3DGR 的 TEM (b), HRTEM (c), Rh 的粒径分布 (d), HAADF-STEM 和元素 mapping (e) 和 EDX (f)

Fig.13 SEM images of 3DGR (a), TEM (b), HRTEM images (c), particle size distribution of Rh (d), HAADF-STEM and elemental mapping (e) and EDX spectrum (f) of Rh/3DGR samples

Rh QDs 表面催化活性位点产生优异的光电流。

此外,我们还用线性扫描伏安法(LSV)研究了 ITO, Rh/GR 和 Rh/3DGR 电极的电催化产氢活性,结果如图 15 所示。随着电压的降低,单独的 ITO 电极将水还原成 H_2 产生的阴极电流数值很低。电极 ITO-Rh/GR 显示,在相近电势范围内,阴极电流有明显增加,其析氢过电位为 -0.40 V,表明催化剂 Rh/GR 是有利于电子转移且可以达到高效分解水产氢的目的。电极 ITO-Rh/3DGR 展现出最低的析氢

过电位(-0.34 V),暗示着 Rh/3DGR 催化剂在光催化分解水制氢反应中有更高的活性。在高度分散的活性组分 Rh QDs 表面形成氢气的过程中,Rh/3DGR 拥有的低过电位可能是由于 Rh QDs 和 3DGR 拓扑结构之间的快速电子传递以及更加稳定利于 H^+ 快速吸附的活性中间体,使得 H_2O/H^+ 快速还原成 H_2 。这一结果与光电流测试结果相一致,意味着 Rh/3DGR 助催化剂能够快速传递电子并使之发生水的还原反应。

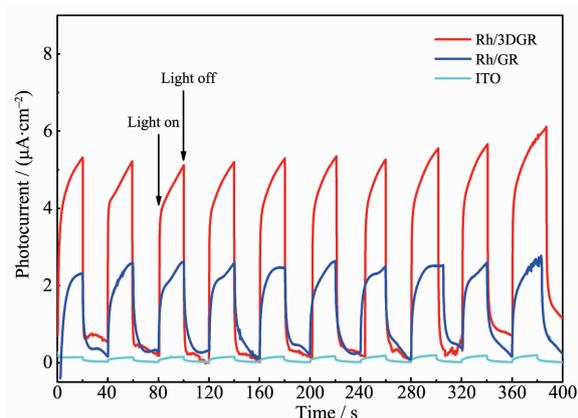


图 14 工作电极 EY-Rh/GR 和 EY-Rh/3DGR 在 10% (V/V, pH 9)TEOA 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4(0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 混合电解质溶液中, 在可见光照射下测定的光电流-时间曲线

Fig.14 Transient photocurrent-time profiles of EY-sensitized Rh/GR and Rh/3DGR in a mixed solution of 10% (V/V) TEOA and Na_2SO_4 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) at pH=9 under visible light irradiation ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)

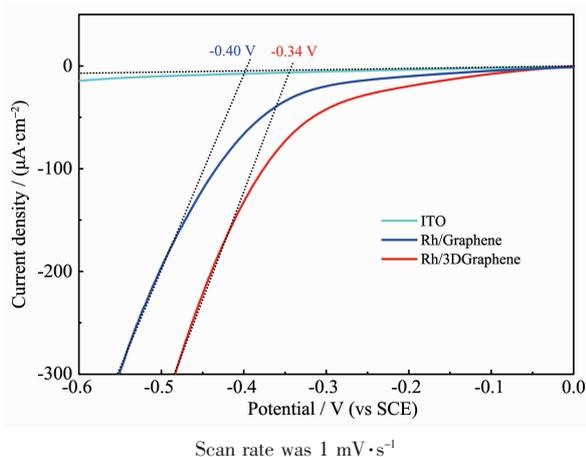


图 15 在 10%(V/V, pH=9)TEOA 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4(0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 混合电解质溶液中工作电极 ITO, Rh/GR 和 Rh/3DGR 的线性扫描伏安曲线

Fig.15 LSV curves of bare ITO glass and Rh/GR and Rh/3DGR coated on ITO electrodes in a mixed solution of 10% (V/V) TEOA and $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ at pH=9

2.8 稳态荧光和瞬态荧光光谱分析

为了研究 3DGR 在光生电子转移中的作用, 测试了 EY 敏化助催化剂 Rh/GR 和 Rh/3DGR 的稳态荧光(PL)光谱(如图 16)。当激发波长为 480 nm 时, EY 水溶液在 534 nm 处显示出最强的发射峰, 对应 EY 激发态电子的回跃淬灭过程。EY 吸收能量后,

电子从基态跃迁至激发态, 由于 EY 激发态电子寿命很短, 若没有被及时而有效的转移时, 就会以辐射的形式释放能量而使得荧光发生淬灭^[64-65]。当向 EY 中加入催化剂 Rh/GR 和 Rh/3DGR 后, EY 的发射峰强度有显著降低, 其中 EY+Rh/GR 的强度最高, 而 Rh/3DGR 对应的峰强度是最低的。结果表明在 Rh/3DGR 上激发电荷的复合比其它催化剂上要慢, 这是由于 3DGR 与 EY 之间形成强的非共价 π - π 堆积相互作用。通过这种作用, 电子从 EY* 转移到 3DGR 拓扑结构和 Rh QDs 的表面。因此, 电子通过激发态染料与 3DGR 之间的 π - π 共轭相互作用被快速传递至 3DGR 拓扑结构上, 最终电子被快速转移至 Rh QDs 表面还原水产氢。

采用瞬态荧光光谱技术对催化剂 Rh/GR 和 Rh/3DGR 与 EY 之间的相互作用进行了研究分析,

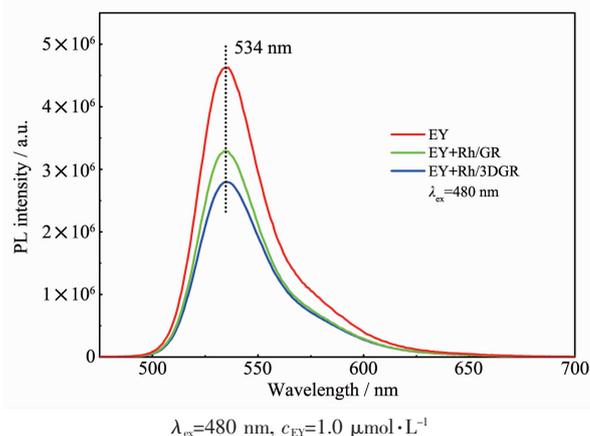


图 16 EY 敏化 Rh/GR 和 Rh/3DGR 体系的稳态荧光光谱

Fig.16 Photoluminescence quenching of EY by Rh/GR and Rh/3DGR in 10% (V/V) TEOA- H_2O solution at pH=9

表 2 是催化剂的荧光寿命数据。除了单独的 EY 溶液采用一级指数拟合, 其余添加了催化剂的 EY 溶液均采用二级指数拟合。在表 2 中, 单重激发态的 EY^{1*} 寿命是 1.18 ns, 其它催化剂的荧光寿命有所增加, 依次是 1.20 ns (GR)、1.25 ns (3DGR) 和 1.28 ns (Rh/GR)。然而当向 EY 溶液内加入 Rh/3DGR, EY 的荧光寿命有了明显的增加 (1.37 ns)。催化剂 Rh/3DGR 的短寿命 (1.20 ns) 和长寿命 (1.52 ns) 可能来源于已结合 3DGR 的 EY 和未结合 3DGR 的 EY, 拟合结果有 2 个指数衰减函数表示动态荧光淬灭。Lazarides 等研究发现在加入 TEOA 或催化剂后, 单线态的荧光染料不会发生淬灭, 这也进一步说明了

表 2 GO, 3DGR, Rh/GR 和 Rh/3DGR 样品在 EY 的 TEOA 水溶液中的荧光寿命
Table 2 Decay parameters of EY in the presence of GO, 3DGR, Rh/GR and Rh/3DGR samples

System ^a	Lifetime, τ / ns	Pre-exponential factor A	Average lifetime, $\bar{\tau}$ / ns	χ^2
EY ^b	1.168	$A=0.072$	1.18	1.110
EY-GO ^c	$\tau_1=0.681$	$A_1=0.056$	1.20	1.006
	$\tau_2=1.396$	$A_2=0.075$		
EY-3DGR ^c	$\tau_1=0.953$	$A_1=0.048$	1.25	1.012
	$\tau_2=1.551$	$A_2=0.029$		
EY-Rh/GR ^c	$\tau_1=1.047$	$A_1=0.052$	1.28	1.066
	$\tau_2=1.465$	$A_2=0.049$		
EY-Rh/3DGR ^c	$\tau_1=1.197$	$A_1=0.053$	1.37	1.042
	$\tau_2=1.524$	$A_2=0.045$		

^a Decay of TEOA aqueous solution (10%, V/V) of 1.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EY at pH 9 was recorded in the presence of 0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ GR, 3DGR, Rh/GR and Rh/3DGR. The excited and emission wavelength were 515 and 535 nm, respectively; ^b Single-exponential fit for EY; ^c Double-exponential fit for EY-GR, EY-3DGR, EY-Rh/GR and EY-Rh/3DGR.

EY^{1*} 不涉及电子转移^[66], 最初形成的 EY^{1*} 经过系间窜越过程变为三重激发态 (EY^{3*})。这些结果表明, 3DGR 可以明显延长 Rh/3DGR 系统中 EY^{1*} 的寿命, 很大程度上促进了 EY^{1*} 系间窜越产生 EY^{3*}, 然后得到电子形成 EY⁻。凭借着 3DGR 快速的电子传递能力, 电子从 EY⁻ 传递到 3DGR 和活性组分(Rh QDs)表面, 使得质子被还原为 H₂ 分子。

2.9 催化剂 Rh/3DGR 的光催化产氢机理

图 17 给出了催化剂 Rh/3DGR 在 EY 敏化下的可见光催化制氢的可能机理。3DGR 具有较大的比表面积 $\sim 220 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 利于电子进行层间传递的拓扑结构和高的电导率等特性, 极大地提高了电子传递效率。在可见光照射下, EY 吸收能量后形成单重激发态的 EY^{1*}, 经过系间窜跃(ISC)过程形成 EY^{3*}, 在 TEOA 的存在下, EY^{3*} 得到电子形成 EY⁻ [66-68]。3DGR 具有快速传递电子的特性, 优先将 EY⁻ 中的

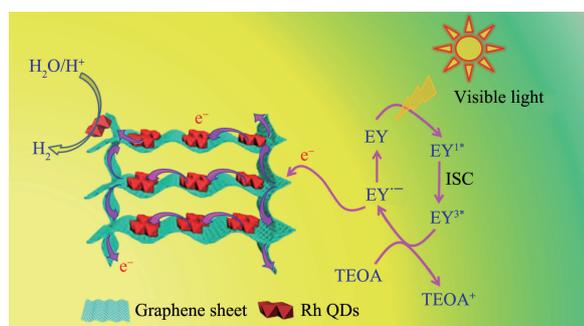


图 17 Rh/3DGR 在 EY 敏化体系中可见光条件下高效制氢的机理

Fig.17 Mechanism of HER over EY sensitized Rh/3DGR under visible illumination

电子转移至 3DGR。在 3DGR 框架累积的电子被快速传递到活性组分 Rh QDs 表面, 最终水中的质子得到来自 Rh QDs 的电子被还原成 H₂。3DGR 作为一个优秀的电子受体和转运体可以有效地延长电荷载体的寿命并促进电荷有效分离, 贵金属量子点 Rh QDs 具有低的氢吸附自由能, 最终使得 Rh/3DGR 展现出了高的产氢活性与稳定性。

3 结论

在本文中, 我们通过水热法利用二维石墨烯的缺陷和褶皱合成了具有拓扑结构的三维石墨烯(3DGR), 将高效助催化剂 Rh 量子点(Rh QDs)锚定在 3DGR 上用来光催化分解水产氢。相比二维石墨烯催化剂 Rh/GR, 催化剂 Rh/3DGR 表现出较大的瞬态光电流, 较低的产氢过电位(-0.34 V)和较长时间荧光寿命(1.37 ns)。3DGR 明显地增强了材料传递电子的能力, 具有拓扑结构的 3D 石墨烯可以增强电子通过层间传递, 进而促进光生电子快速的从激发态 EY(EY^{*})传递到 Rh QDs。催化剂 Rh/3DGR 获得了优异的光催化产氢性能 (2 h 内积累产氢量为 794.2 μmol)和在 520 nm 的光照射下的最高的表观量子效率($\sim 12.6\%$)。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**, **306**(5696):666-669
- [2] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. *Nature*, **2005**, **438**(7065):201-204

- [3] Chen J H, Jang C, Xiao S, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**,**3**(4):206-209
- [4] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, et al. *ACS Nano*, **2008**,**2**(11):2301-2305
- [5] Quhe R, Zheng J, Luo G, et al. *NPG Asia Mater.*, **2012**,**4**(2):e6
- [6] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**(3):183-191
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Nature*, **2005**,**438**(7065):197-200
- [8] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. *Rev. Mod. Phys.*, **2009**,**81**(1):109
- [9] Weller T E, Ellerby M, Saxena S S, et al. *Nat. Phys.*, **2005**,**1**(1):39-41
- [10] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K. *Nat. Phys.*, **2006**,**2**(9):620-625
- [11] Partovi-Azar P, Nafari N, Tabar M R R. *Phys. Rev. B*, **2011**,**83**(16):165434
- [12] WANG Qing-Yun(王清云), TONG Yong-Chun(佟永纯), XU Xin-Jian(徐新建), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2016**,**30**(1):80-87
- [13] Costamagna S, Neek-Amal M, Los J H, et al. *Phys. Rev. B*, **2012**,**86**(4):041408
- [14] YANG Qin(杨琴), ZHOU Juan(周娟), YIN Meng-Yun(尹梦云), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2016**,**30**(2):99-104
- [15] Baimova J A, Dmitriev S V, Zhou K, et al. *Phys. Rev. B*, **2012**,**86**(3):035427
- [16] NI Jun(倪军), LUO Xiao-Fang(罗晓小), ZHAN Yong(詹勇), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2016**,**30**(3):282-296
- [17] Baimova J A, Liu B, Dmitriev S V, et al. *Phys. Status Solidi RRL*, **2014**,**8**(4):336-340
- [18] LÜ Gong-Xuan(吕功煊), TIAN Bin(田彬). *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2017**,**31**(2):101-104
- [19] Blanter Y M, Kaganov M I, Pantsulaya A V, et al. *Phys. Rep.*, **1994**,**245**(4):159-257
- [20] Tombros N, Jozsa C, Popinciuc M, et al. *Nature*, **2007**,**448**(7153):571-574
- [21] Trauzettel B, Bulaev D V, Loss D, et al. *Nat. Phys.*, **2007**,**3**(3):192-196
- [22] Ajami D, Oeckler O, Simon A, et al. *Nature*, **2003**,**426**(6968):819-821
- [23] Starostin E L, Van Der Heijden G H M. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**(8):563-567
- [24] Guo Z L, Gong Z R, Dong H, et al. *Phys. Rev. B*, **2009**,**80**(19):195310
- [25] Esswein A J, Nocera D G. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**(10):4022-4047
- [26] LÜ Gong-Xuan(吕功煊), ZHANG Wen-Yan(张文妍). *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2017**,**31**(5):401-410
- [27] Zhang L, Wu H B, Yan Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(10):3302-3306
- [28] HE Ping(何平), CHEN Yong(陈勇), FU Wen-Fu(傅文甫). *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2016**,**30**(3):269-275
- [29] LU Qiang(卢强), LI Cao-Long(李曹龙), WANG Fei(王飞), et al. *J. Mol. Catal.(China)*(分子催化), **2016**,**30**(6):557-565
- [30] Zhen W, Ma J, Lu G. *Appl. Catal. B*, **2016**,**190**:12-25
- [31] Tian B, Li Z, Zhen W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**(12):6409-6415
- [32] Zhen W, Gao H, Tian B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(17):10808-10819
- [33] Li Z, Tian B, Zhang W, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**204**:33-42
- [34] Kong C, Min S, Lu G. *ACS Catal.*, **2014**,**4**(8):2763-2769
- [35] Min S, Lu G. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**(5):2106-2116
- [36] Niu P, Yin L C, Yang Y Q, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(47):8046-8052
- [37] Kong C, Min S, Lu G. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(39):5037-5039
- [38] Min S, Lu G. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(14):10564-10574
- [39] Kong C, Li Z, Lu G. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**,**40**(31):9634-9641
- [40] Zhu X, Zhang P, Xu S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(14):11665-11674
- [41] Cai D, Wang S, Lian P, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**90**:492-497
- [42] Wang H, Zhang C, Liu Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(14):5430-5434
- [43] Yen M Y, Hsieh C K, Teng C C, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**(7):2725-2728
- [44] Wang X, Weng Q, Liu X, et al. *Nano Lett.*, **2014**,**14**(3):1164-1171
- [45] Park S H, Bak S M, Kim K H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(3):680-686
- [46] Wu X, Zhou J, Xing W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(43):23186-23193
- [47] Gao H, Zhen W, Ma J, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**206**:353-363
- [48] Chen S, Duan J, Ran J, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**(12):3693-3699
- [49] Li Y, Zhao Y, Cheng H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**134**(1):15-18
- [50] Hirai K, Falcaro P, Kitagawa S, et al. *Struct. Bond.*, **2014**,**157**:167-186
- [51] Kataoka Y, Sato K, Miyazaki Y, et al. *Energy Environ. Sci.*,

- 2009,2(4):397-400**
- [52]Min S, Lu G. *J. Phys. Chem. C*, **2011,115(28):13938-13945**
- [53]Zhang H, Lv X, Li Y, et al. *ACS Nano*, **2009,4(1):380-386**
- [54]Li Q, Chen L, Lu G. *J. Phys. Chem. C*, **2007,111(30):11494-11499**
- [55]Li D, Müller M B, Gilje S, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008,3(2):101-105**
- [56]Li Z, Tian B, Zhen W, et al. *Appl. Catal. B*, **2017,203:408-415**
- [57]Zhang X, Lu G. *Carbon*, **2016,108:215-224**
- [58]Kong C, Li Z, Lu G. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015,40(17):5824-5830**
- [59]Li Z, Wang Q, Kong C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015,119(24):13561-13568**
- [60]Yeh T F, Syu J M, Cheng C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010,20(14):2255-2262**
- [61]Liu S, Zeng T H, Hofmann M, et al. *ACS Nano*, **2011,5(9):6971-6980**
- [62]Strohm J J, Zheng J, Song C. *J. Catal.*, **2006,238(2):309-320**
- [63]Zhang Y, Grass M E, Habas S E, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007,111(33):12243-12253**
- [64]Li Z, Wu Y, Lu G. *Appl. Catal. B*, **2016,188:56-64**
- [65]Tian B, Zhen W, Gao H, et al. *Appl. Catal. B*, **2017,203:789-797**
- [66]Lazarides T, McCormick T, Du P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009,131(26):9192-9194**
- [67]Zhang W, Hong J, Zheng J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011,133(51):20680-20683**
- [68]Wang D Y, Gong M, Chou H L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015,137(4):1587-1592**