[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201608232

www.whxb.pku.edu.cn

SILAR 法制备 TiO₂/CdS/Co-Pi 水氧化光阳极及其性能

周 丽* 刘欢欢 杨玉林 强亮生

(哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用连续离子层吸附法(SILAR)沉积 CdS 制备 type-II 异质结 TiO₂/CdS 光阳极, 用光电化学沉积法在 TiO₂/CdS 表面沉积催化剂(Co-Pi)得到 TiO₂/CdS/Co-Pi 水氧化光阳极。通过 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)仪等对样品结构及组成进行分析, 证明 CdS 与 Co-Pi 已成功负载在 TiO₂ 表面。用已制备的光阳极在中性溶液中模拟水氧化测试, 在较低外偏压(0 V (vs Ag/AgCl))和无电子牺牲剂的情况下, 即使在可见光照射下, 依然得到较高的初始光电流和稳定光电流, 分别为 1.3 和 0.5 mA·cm⁻², 表明制备的光阳极可以在可见光照下有效地驱动水氧化反应。光电化学池的工作原理为, CdS 吸收光子产生光生电子-空穴, TiO₂ 和 Co-Pi 分别传输电子和空穴, 空穴进行水氧化, 电子转移到阴极完成质子还原。

关键词: 光催化; 水氧化; 连续离子层吸附及反应; 可见光; TiO₂/CdS/Co-Pi 光阳极

中图分类号: O644

Preparation and Performance of a SILAR TiO₂/CdS/Co-Pi Water Oxidation Photoanode

ZHOU Li* LIU Huan-Huan YANG Yu-Lin QIANG Liang-Sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China)

Abstract: A semiconductor heterostructure of TiO₂/CdS/cobalt phosphate water oxidation catalyst (Co-Pi WOC) photoanode was fabricated by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) procedure and photo-assisted electro-deposition. The structure, morphologies and magnetic properties of the resultant particles were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). CdS and Co-Pi quantum dots loaded on to the TiO₂ nanofilm. The TiO₂/CdS/Co-Pi photoanode had an initial photocurrent of 1.3 mA·cm⁻² and a stable level of 0.5 mA·cm⁻². A relatively stable level was maintained under visible light irradiation in neutral solution, especially at the low bias voltage of 0 V (vs Ag/AgCl). In this system, CdS quantum dots serve as the light absorber and generate electron holes; the Co-Pi WOC acts as a hole transfer layer that can transfer the hole for water oxidation; and the TiO₂ is the electron conductor for efficient charge transfer to the cathode to actualize proton reduction.

Key Words: Photocatalysis; Water oxidation; Successive ionic layer adsorption and reaction; Visible light; TiO₂/CdS/Co-Pi photoanode

1 引言

在自然界中, 绿色植物能够利用光合作用将水分解, 进而将太阳能转化为化学能^{1,2}, 其光引发

的阶段是产生长寿命的电荷分离态。受此启发, 光敏半导体可以在光激发下产生电子和空穴的电荷分离态, 以光敏半导体构建光电化学池(PEC)将

Received: May 31, 2016; Revised: August 15, 2016; Published online: August 23, 2016.

*Corresponding author. Email: lizhou@hit.edu.cn; Tel: +86-451-86413702-805.

The project was supported by the Heilongjiang Postdoctoral Fund, China (LBH-Z14106) and Program for Innovation Research of Science in Harbin Institute of Technology, China (Q201508).

黑龙江省博士后经费(LBH-Z14106)和哈尔滨工业大学理学创新研究发展培育计划(HIT Q201508)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

水分解为 H_2 和 O_2 ^{3,4}, 理论上能够可持续地将太阳能转化为氢能。构建 PEC 的半导体光电极材料需要满足以下条件: 具有良好的光稳定性、在可见光区有较强的光谱响应、导带与价带的能带位置分别可以驱动水的氧化和质子还原、光生载流子分离与传输速率能够满足电极表面化学反应速率等⁵。基于上述条件, 半导体的异质结构能将各种不同半导体的优点集中到一个光电极上, 使其展现出更优异的性能。 TiO_2 为 n 型半导体, 可以有效地传输电子, 并具有良好的化学稳定性, 同时 CdS 作为光捕获材料, 能将太阳光利用范围拓展到可见光区, 两者复合形成的 type-II 型异质结界面能够有效地提高光生空穴-电子的分离效率⁶, 极大地提高了光阳极的光电化学性能⁷, 例如, CdS 敏化 TiO_2 光阳极构建的 PEC 能够在电子牺牲剂存在的条件下将水中的质子还原为氢气⁸⁻¹²。在此基础上, 利用水氧化催化剂修饰半导体光阳极¹³⁻¹⁷, 可以在进一步减少电子-空穴复合的同时以水作为电子给体, 使太阳能制氢走向实用化的道路。2008 年, Nocera 研究组¹⁸发表了基于金属钴的高效水氧化催化剂 Co-Pi, 以其来源广泛、易制备、催化效果较强的特点迅速成为水分解领域的研究热点^{19,20}。尽管 Co-Pi 修饰光阳极的催化机理仍未被彻底解析, 但目前普遍认可的解释为, 光敏半导体产生的光生空穴使钴达高价氧化态, 进而能够将水分子氧化。

目前, TiO_2 /CdS 光阳极制备的方法较为繁琐, 并且在可见光驱动、没有电子牺牲剂存在的条件下光电流响应较弱²¹⁻²³。Zhong 等⁵利用水热法制备 TiO_2 纳米线阵列, 再利用化学气相沉积在 TiO_2 表面沉积 CdS 的方法制备 TiO_2 /CdS/Co-Pi 光阳极, 该光阳极在 0.6 V (vs Ag/AgCl) 的外偏压下, 用模拟自然光(含紫外光)驱动水分解, 得到了 $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光电流响应。光敏半导体材料的光电性能会由于其尺寸或形貌的不同而产生差异, 因此为了考察其他制备方法对 TiO_2 /CdS/Co-Pi 光阳极的影响, 本文采用市售的二氧化钛(P25)制备光阳极坯片, 通过 SILAR 法沉积 CdS 敏化 TiO_2 , 最后在其表面通过光辅助电沉积 Co-Pi 制备了 TiO_2 /CdS/Co-Pi 光阳极。该体系能够在无电子牺牲剂的中性水相电解液中工作, 在可见光驱动下将水分解。在较低的外偏压下, 本文所制备的 TiO_2 /CdS/Co-Pi 复合光阳极可以获得较高且较稳定的光电流。在 TiO_2 /CdS/Co-Pi

复合光阳极中, CdS 能拓宽太阳的光利用范围到达可见光区, Co-Pi 作为电极与电解液之间的空穴传输层, 能够加快电极的空穴向电解液中移动进而提高水氧化的效率, 而 TiO_2 纳米颗粒能够将电子传输至掺氟 SnO_2 导电玻璃(FTO)进而到达对电极。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硫化钠、巯基丙酸、硝酸镉、硝酸钴、磷酸缓冲剂、乙基纤维素、松油醇、无水乙醇及无水甲醇均为市售分析纯; 导电玻璃(90%可见光透射率, $15 \Omega \cdot \text{m}^{-2}$)购于日本 NSG 公司; 纳米二氧化钛(P25)购于德国德固赛化学有限公司。

实验光源为 300 W 氙灯附带 400 nm 滤光片(CHF-XM-300W, 北京畅拓科技有限公司); 光电测试和循环伏安采用电化学工作站(CHI 600E, 上海辰华仪器公司); 光阳极材料的形貌、组成分析采用扫描电子显微镜(SU1510, 日本日立公司)、透射电子显微镜(Fei Tecnica G2 STWIN, 美国 FEI 公司)、X 射线粉末衍射仪(Bruke D8 Advance, 德国布鲁克公司)、X 射线光电子能谱仪(Axis Supra, 日本岛津企业有限公司); 固体薄膜的紫外可见吸收光谱采用紫外可见近红外分光光度计(PE Lambda S750, 美国珀金埃尔默公司)。

2.2 实验过程

质量分数(w)分别为 16.8% (w)的 TiO_2 、4.5% (w)的乙基纤维素以及 78.7% (w)的松油醇混合搅拌 48 h, 配制成均匀的二氧化钛浆料。通过丝网印刷的方法在 $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的导电玻璃表面印制 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 面积的薄膜, 100°C 干燥 5 min, 重复印制四次。在空气中程序升温至 500°C 烧结后, 自然冷却, 形成均匀的 TiO_2 薄膜。

对已有文献²⁴中 CdS 的制备方法进行改进, 将印有 TiO_2 的 FTO 玻璃在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基丙酸(MPA)的乙醇溶液中浸泡 5 min 后用乙醇洗涤, 然后在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 在乙醇溶液中浸泡 5 min, 之后用乙醇除去多余的 Cd^{2+} 。吸附有 Cd^{2+} 的 TiO_2 薄膜在烘箱中干燥之后, 最后在含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 的甲醇和去离子水(体积比为 3 : 7)的混合液中浸泡 5 min, 用甲醇除去多余的 S^{2-} , 烘箱中烘干 5 min。重复以上操作 5 次, 得到吸附有 CdS 量子点的 TiO_2 /CdS 半导体薄膜。

称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 使用 pH 值为 6.85 的

磷酸缓冲溶液配制成为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 电解质溶液, 以 Ag/AgCl 电极作为参比电极, Pt 为对电极, TiO_2/CdS 光阳极为工作电极, 形成三电极体系, 在可见光照射下, 外加偏压 0.65 V , 在工作电极表面沉积 Co-Pi , 形成 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 电极。

3 结果与讨论

3.1 复合光阳极的表征

研究 SILAR 法制备 TiO_2/CdS 光阳极时, 需要探索不同工艺条件对光阳极光电流响应的影响, 主要对 SILAR 法制备过程中的沉积液浓度、浸泡时间、 TiO_2 层数以及 SILAR 循环次数这些工艺条件进行了优化。在探索过程中, 控制单一变量, 每个循环中光照持续 50 s , 每个实验重复两个循环, 测试电流-时间曲线。结果如图 1 所示, 最佳的 SILAR 法制备工艺条件为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的沉积液、浸泡时间为 5 min 、 TiO_2 基底层数为 4 层、SILAR 循环次数为 5 次。此时, TiO_2/CdS 光阳极的

光电流响应最大, 最大瞬时电流为 $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 经过两个 50 s 的 on-off 光照循环后, 电流密度降为 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且趋于稳定。

用扫描电子显微镜观察处理不同阶段的颗粒形貌, 如图 2 所示, 以 P25 为原料, 以丝网印刷法制备的 TiO_2 光阳极表面为分散均匀的球形 TiO_2 颗粒, 平均粒径在 40 nm 左右(图 2(a))。通过 SILAR 法将 CdS 沉积于 TiO_2 薄膜之后(图 2(b)), 表面形貌没有发生明显变化, 但平均粒径略微增大, 到达 50 nm 左右, 表明 CdS 以微小纳米粒子的形式包覆在 TiO_2 表面。通过光电化学沉积后的 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 光阳极(图 2(c)), 粒径和形貌均可观察到变化, 但无法观测到明显的硫化镉和 Co-Pi 形貌。

由图 3(a) 的 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 复合纳米颗粒透射电镜图可知, 由 SILAR 法制备的 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 复合纳米颗粒为硫化镉包覆二氧化钛形成的核壳结构纳米颗粒, 图 3(b) 的高分辨透射电镜显示的间距为 0.318 和 0.355 nm 的晶格条纹分别对应锐钛矿相

图 1 SILAR 法的不同实验条件对应的电流密度-时间($I-t$)电流图

Fig.1 $I-t$ curves of different experimental processes with SILAR method

图 2 不同阶段光阳极的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of photoanode at different stages

(a) TiO_2 ; (b) TiO_2/CdS ; (c) $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$

二氧化钛的(101)晶面和六方晶系硫化镉的(101)晶面,并且在透射电镜中没有发现明显的Co-Pi颗粒,这是由于Co-Pi同时具有分子以及无机粒子的特性,其粒径极小,且没有固定的形貌²⁵⁻²⁷。

对制备的光阳极进行XRD测试表征,从图4(a)中可以看出对于TiO₂/CdS/Co-Pi复合光阳极,在衍射角 2θ 为25.35°、47.98°及53.90°处出现了较强的衍射峰,这分别与锐钛矿型TiO₂的(101)、(200)、(105)晶面的特征衍射峰对应(JCPDS No.21-1272)。在衍射角为26.50°、28.17°及47.79°处出现

较弱的衍射峰,其对应的分别为六方晶相CdS的(100)、(101)及(103)晶面特征衍射峰(JCPDS No.41-1049),导致CdS强度较弱的原因可能是SILAR法制备的CdS结晶度不高。

由于XRD无法检测到Co-Pi的衍射峰,因此利用X射线光电子能谱(XPS)进一步分析TiO₂/CdS/Co-Pi光阳极上的组成和化学价态,从图4(b)的XPS全谱中可以看出样品中存在Ti、O、Cd、S、P以及Co这几种元素,没有检测到其他明显的杂质。图4(c)为Co-Pi中P元素高分辨光电子能谱,

图3 TiO₂/CdS/Co-Pi复合纳米颗粒的(a)透射电镜图和(b)高倍透射电镜图

Fig.3 (a) Transmission electron microscopy (TEM) and (b) high resolution TEM of TiO₂/CdS/Co-Pi composite nanoparticles

图4 TiO₂/CdS/Co-Pi光阳极的X射线衍射图和X射线光电子能谱分析图

Fig.4 XRD and XPS survey scan from TiO₂/CdS/Co-Pi photoanode

(a) XRD spectra; (b) XPS spectra over a large range at low resolution; (c) P 2p at high resolution; (d) Co 2p at high resolution

其 $\text{P } 2p_{1/2}$ 电子结合能位置为 133.48 eV, 证实 P 以 PO_3^{4-} 基团的形式存在。图 4(d) 为 Co 元素的高分辨光电子能谱, 电子结合能为 781.21 及 797.43 eV 的两个峰分别对应 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 与 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 出峰位置, 表明 Co 主要以 Co^{2+} 与 Co^{3+} 的形式存在, 并有一定的比例, 不过在催化水氧化过程中两者是存在相互转化的, 比例对催化的影响不大²⁸。

用固体紫外-可见吸收光谱对 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 光阳极的光吸收性能进行研究, 结果如图 5(a) 所示, 从图中可看出单纯的 TiO_2 的吸收边在 400 nm 左右, 这与 TiO_2 的能带间隙(3.2 eV)一致⁸, 而 TiO_2/CdS 光阳极的吸收边在 540 nm 左右, 由于 CdS 的能带间隙为 2.3 eV, 以其作为光吸收层能将光阳极对太阳光的利用增加至可见光范围, $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 与 TiO_2/CdS 的吸收边基本一致, 这表明 Co-Pi 作为催化剂对光吸收影响不大, 并且不会产生额外的带隙跃迁。

由于 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 在可见光驱动下催化水氧化过程伴随着电子转移, 因此, 通过光电流响应测试即可检测复合光阳极的催化性能。以电化学

图 5 不同光阳极对应的紫外-可见吸收曲线及沉积 Co-Pi 前后 0 V (vs Ag/AgCl) 时对应的电流-时间图

Fig.5 (a) UV-Vis absorption spectra of different photoanodes and (b) $I-t$ curves of photoanode measured with and without deposition Co-Pi at 0 V (vs Ag/AgCl)

图 6 在 FTO 表面沉积 Co-Pi 对应的循环伏安图
Fig.6 Cyclic voltammogram of FTO electrodeposition with Co-Pi

工作站为平台, $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 复合光阳极为工作电极, 铂电极为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 组装光电化学池, 在 0 V (vs Ag/AgCl) 偏置电压下测试光电流, 得出电流-时间曲线, 如图 5(b) 所示。沉积 Co-Pi 后相比于未沉积时的光电流瞬态电流增长至大约 2 倍, 100 s 后电流增长仍保持在 25% 左右。同时从图中可以看出, 经过一段时间光照后 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 光阳极光电流密度有所衰减, 这可能是由于 CdS 在光照条件下分解导致 Co-Pi 脱附造成的。但是, 修饰后的光阳极性能得到显著改善, 证明 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 光阳极具有很好的水氧化效果。这个结果跟文献⁵相比有了一定的提升, 说明 SILAR 方法的有效性。

3.2 机理分析

首先将 Co-Pi 沉积在 FTO 玻璃表面, 进行循环伏安测试(如图 6 所示), Co-Pi 在 1.27 V (vs NHE) 出现一个阳极氧化峰, 随后在电极表面产生一个极大的催化水氧化的现象。相对于中性条件下水的理论氧化电位 0.82 V (vs NHE), 催化水氧化的过电

图 7 $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ 光阳极进行水氧化反应的实验机理
Fig.7 Mechanism schematic of $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{Co-Pi}$ photoanode for water oxidation

位为0.45 V, 这极大地降低了实现水氧化所需的能量。根据TiO₂、CdS与Co-Pi的导带和价带电位⁸建立了TiO₂/CdS/Co-Pi光阳极工作机理图(如图7所示)。CdS在可见光激发下产生电子-空穴分离态, 光生电子从CdS的导带传递到TiO₂的导带, 而光生空穴从CdS的价带传递到Co-Pi上, Co-Pi作为电极与电解液之间的空穴传输层, 能够加快电极的空穴向电解液中移动进而提高水氧化的效率, 减少电极表面的空穴积累, 从而抑制了电子-空穴复合并减少了CdS由于光生空穴过多产生的自身氧化。

4 结 论

综上, 采用简易SILAR法构建了TiO₂/CdS/Co-Pi光阳极, 将其用于光催化水氧化, 在中性的磷酸缓冲溶液中, 在400 nm以上波长光照下, 外加偏压为0 V (vs Ag/AgCl)时得到一个很高的光电流响应(1.3 mA·cm⁻²)。与未引入Co-Pi催化剂的TiO₂/CdS光阳极相比, 光电流密度提高了25%, 并且稳定后仍能保持较高的光电流响应, 表明以Co-Pi作为催化剂能极大地抑制光生电子和空穴的复合, 加强光阳极的水氧化能力, 进一步证实了TiO₂/CdS/Co-Pi体系通过可见光驱动分解水将太阳能转化成化学能的可能性。

References

- (1) McEvoy, J. P.; Brudvig, G. W. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455. doi: 10.1021/cr0204294
- (2) Karkas, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Akermark, B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863. doi: 10.1021/cr400572f
- (3) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37. doi: 10.1038/238037a0
- (4) Chang, X. X.; Gong, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32* (1), 2. [常晓侠, 巩金龙. 物理化学学报, **2016**, *32* (1), 2. doi: 10.3866/PKU.WHXB201510192]
- (5) Ai, G. J.; Li, S. P.; Mo, R.; Zhong, J. X. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5706. doi: 10.1002/adfm.201502461
- (6) Li, J. T.; Wu, N. Q. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1360. doi: 10.1039/c4cy00974f
- (7) Jia, H. M.; Xu, H.; Hu, Y.; Tang, Y. W.; Zhang, L. Z. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 354. doi: 10.1016/j.elecom.2006.10.010
- (8) Sun, J. W.; Zhong, D. K.; Gamelin, D. R. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1252. doi: 10.1039/C0EE00030B
- (9) Cheng, C. W.; Zhang, H. F.; Ren, W. N. *Nano Energy* **2013**, *2*, 779. doi: 10.1016/j.nanoen.2013.01.010
- (10) Xu, Y.; Schoonen, M. A. A. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 543. doi: 10.2138/am-2000-0416
- (11) Kongkanand, A.; Tvrdy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4007. doi: 10.1021/ja0782706
- (12) Liang, Y.; Kong, B.; Zhu, A. W.; Wang, Z.; Tian, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 245. doi: 10.1039/C1CC16060E
- (13) Youngblood, W. J.; Lee, S. A.; Kobayashi, Y.; Hernandez-Pagan, E. A.; Hoertz, P. G.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926. doi: 10.1021/ja809108y
- (14) Xiang, X.; Fielden, J.; Huang, Z. Q.; Zhang, N. F.; Luo, Z.; Musaev, D. G.; Lian, T. Q.; Hill, C. J. *Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 918. doi: 10.1021/jp312092u
- (15) Xi, L. F.; Tran, P. D.; Chiam, S. Y.; Loo, J. S. C.; Wong, L. H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13884. doi: 10.1021/jp304285r
- (16) Respinis, M.; Joya, K. S.; Groot, H. J. M. D.; Smith, W. A.; Krol, R.; Dam, B. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7275. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b00287
- (17) Wang, L.; Dionigi, F.; Nguyen, N. T.; Kirchgeorg, R.; Gliech, M.; Grigorescu, S.; Strasser, P.; Schmuki, P. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2360. doi: 10.1021/cm503887t
- (18) Kanan, M. W.; Nocera, D. G. *Science* **2008**, *321*, 1072. doi: 10.1126/science.1162018
- (19) Zhong, D. K.; Sun, J.; Inumaru, H.; Gamelin, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6086. doi: 10.1021/ja9016478
- (20) Seabold, J. A.; Choi, K. S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1105. doi: 10.1021/cm1019469
- (21) Li, X. R.; Wang, J. G.; Men, Y.; Bian, Z. F. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *187*, 115. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.034
- (22) Bjelajac, A.; Djokic, V.; Petrovic, R.; Socol, G.; Mihailescu, I. N.; Florea, I.; Ersend, O.; Janackovic, D. *Applied Surface Science* **2014**, *309*, 225. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.015
- (23) Pan, Y. X.; Zhou, T. H.; Han, J. Y.; Hong, J. D.; Wang, Y. B.; Zhang, W.; Xu, R. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2206. doi: 10.1039/c5cy01634g
- (24) Na, Y.; Hu, B.; Yang, Y. L.; Zhou, L. *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26*, 141. doi: 10.1016/j.cclet.2014.09.011
- (25) Du, P. W.; Kokhan, O.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Tiede, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11096. doi: 10.1021/ja303826a
- (26) Farrow, C. L.; Bediako, D. K.; Surendranath, Y.; Nocera, D. G.; Billinge, S. J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6403. doi: 10.1021/ja401276f
- (27) Costentin, C.; Porter, T. R.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5615. doi: 10.1021/jacs.6b00737
- (28) Cobo, S.; Heidkamp, J.; Fize, J.; Fourmond, V.; Guetaz, L.; Jousseme, B.; Ivanova, V.; Dau, H.; Fontecave, M.; Artero, V.; Fontecave, M.; Artero, V. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 802. doi: 10.1038/nmat3385