

DOI: 10.19479/j.2095-719x.2403180

TiO₂ 纳米线薄膜的水热法合成及其光催化性能研究

常迎, 鄂磊, 陈亚楠, 李环
(天津城建大学 材料科学与工程学院, 天津 30084)

摘要:以钛箔为钛源和基底, NaOH 为形貌控制剂, 采用水热法制备 TiO₂ 纳米线薄膜. 通过调控 NaOH 溶液的浓度, 研究了形貌控制剂用量对样品晶体结构、表面形貌、光催化性能的影响, 并对 TiO₂ 纳米线薄膜的形成机理进行了阐述. 通过 SEM、XRD 对样品进行表征及光催化降解, 实验结果表明: 随着 NaOH 溶液浓度的增加, TiO₂ 纳米线薄膜的表面形貌和光催化活性也随之改变; 当 NaOH 溶液浓度为 1 M 时, 所制得的锐钛矿型 TiO₂ 薄膜表面具有均匀的一维纳米线形貌; 样品在紫外光下照射 10 h 后, 甲基橙溶液的光催化降解率达到了 90%.

关键词: TiO₂ 纳米线薄膜; NaOH; 水热法; 光催化

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-719X(2024)03-0180-06

Study on Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanowire Thin Films

CHANG Ying, E Lei, CHEN Yanan, LI Huan

(School of Materials Science and Engineering, TCU, Tianjin 300384, China)

Abstract: TiO₂ nanowire films were prepared by hydrothermal method; titanium foil was used as the titanium source and substrate and NaOH as a morphology control agent. The effects of the dosage of morphology control agent on the crystal structure, surface morphology, and photocatalytic performance of the TiO₂ nanowire films were studied by regulating the concentration of NaOH solution, and the growth mechanism of TiO₂ nanowire films was elaborated. SEM, XRD characterization and photocatalytic degradation results showed that the surface morphology and photocatalytic properties of TiO₂ nanowire films changed with the increase of NaOH solution concentration. When the concentration of NaOH solution reached 1 M, the surface of the fabricated anatase TiO₂ films had one-dimensional nanowire morphology. Photocatalytic degradation rate of methyl orange solution reached 90% after being exposed under UV light for 10 h.

Key words: TiO₂ nanowires thin films; NaOH; hydrothermal method; photocatalytic

近年来,随着工业的迅猛发展,大量的废水排放对环境造成了很大的污染,因此如何降解废水中有机污染物已成为一个迫切需要解决的问题^[1-3]. TiO₂ 纳米线薄膜具有氧化能力强、稳定性好、比表面积大、易于回收等优点,可用于光催化、新能源等领域^[4-6],在解决环境污染和能源危机等方面有着广阔的应用前景^[7-9]. 在紫外光照射下, TiO₂ 纳米线薄膜表面产生羟基自由基·OH, 能够将水体中的有机污染物降解为 CO₂、H₂O 及其他无害的无机物分子^[10-12]. 目前,一维 TiO₂ 纳米线薄膜的制备方法主要有阳极氧化法^[13-14]、水热法^[15-16]、模板法^[17-18]、化学沉积法^[19-20]等. Zhao 等^[18]利用化学气相沉积法获得 TiO₂ 纳米线阵列,所制得的纳米线高度有

序、生长面积大且垂直排列不会产生团聚,但制备方法复杂且成本较高. Ji 等^[21]采用水热法在钛网上合成了具有纳米线形貌的 TiO₂ 薄膜,结果表明样品对乙烯气体的降解具有较高的稳定性和光催化活性. 另外,水热合成方法简单易控,并且可以通过在水热介质中添加形貌控制剂,在高温高压下获得特殊形貌且结晶度高的样品.

本文以钛箔为钛源和基底,通过引入形貌控制剂 NaOH,采用水热法制备 TiO₂ 纳米线薄膜;并对不同反应条件下制得的样品进行光催化性能分析,确定最佳制备工艺条件;最后对 TiO₂ 纳米线薄膜的形成机理进行了探讨.

收稿日期:2022-11-30;修订日期:2023-03-30

作者简介:常迎(1997—),女,江苏泰兴人,天津城建大学硕士生.

通讯作者:鄂磊(1975—),女,副教授,博士,从事环境和能源材料的制备研究. E-mail: early@tcu.edu.cn

1 实验

1.1 主要原料及试剂

钛箔购自昊轩金属材料有限公司;氢氧化钠(NaOH,分析纯)购自天津市大茂化学试剂厂;丙酮(CH₃COCH₃,分析纯)、盐酸(HCl,37%)、硝酸(HNO₃,68%)均购自天津市瑞明威化工有限公司;无水乙醇(CH₃CH₂OH,分析纯)购自天津市江天统一科技有限公司;甲基橙(C₁₄H₁₄N₃NaO₃S,分析纯)购自天津基准化学试剂有限公司。

1.2 制备过程

图1为TiO₂纳米线薄膜的制备工艺流程。

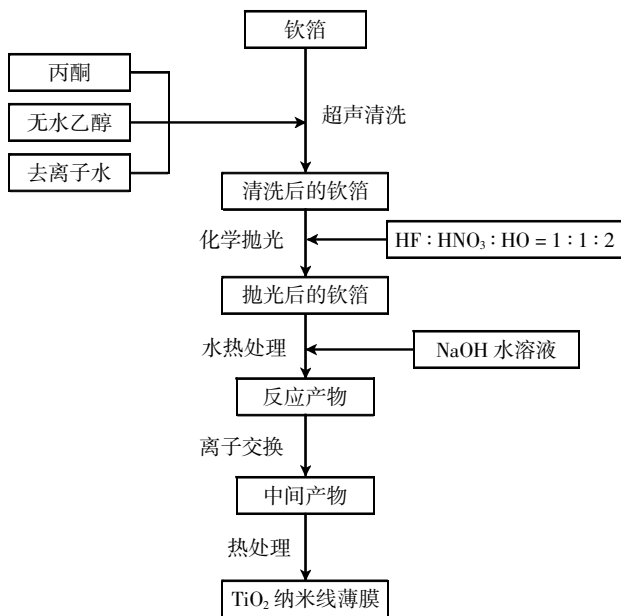


图1 TiO₂纳米线薄膜的工艺流程

首先,用丙酮、无水乙醇和去离子水分别将钛箔(4 cm × 3 cm × 0.1 mm)进行超声处理15 min。然后将其转移到体积比为HF:HNO₃:H₂O=1:1:2的混合液中进行化学抛光15 s。在80 mL反应釜中放入处理好的钛箔,加入50 mL一定浓度(0.25,0.5,1,2,4 M)的NaOH溶液。将反应釜密闭后放置于烘箱中,在特定温度下进行水热反应。反应结束后,待反应釜自然冷却至室温后,取出反应产物,用去离子水反复清洗去除残留物,再经60℃干燥2 h。然后在0.1 M HCl溶液中浸泡30 min,进行离子交换,使产物表面的Na⁺被盐酸溶液中的H⁺取代,得到中间产物。中间产物经洗涤、干燥、500℃热处理3 h即可得到TiO₂纳米线薄膜。

1.3 样品的表征与性能测试

为了探究不同浓度NaOH溶液对TiO₂纳米线薄

膜的形貌、晶体结构和光催化活性的影响,本文采用不同NaOH浓度(0.25,0.5,1,2,4 M)对样品进行测试处理。

使用X射线衍射仪(XRD,D/MAX Ultima IV)来确定样品的物相组成和晶体结构,用Cu靶K α X作为射线源,工作电压为40 kV,工作电流为20 mA,扫描速度为5℃/min,步长为0.02°,扫描角度范围为10°~80°。样品的表面形貌是通过扫描电子显微镜(SEM,JSM-7800F)表征的,其工作电压为2~10 kV。使用美国TA Q600同步热重分析仪在氮气环境下对样品进行热分析,在控制温度下,研究样品的质量与温度和时间的变化,温度范围为20~1 000℃,升温速率为10℃/min。Bruker Tensor 27型FT-IR红外光谱仪被用来分析样品的官能团,采用KBr压片法,测试范围为400~4 000 cm⁻¹,仪器分辨率为4 cm⁻¹。为了测试样品的光吸收范围,以BaSO₄为参比,采用带有积分球的安捷伦Cary5000进行紫外漫反射光谱分析,测试范围为200~800 nm。

1.4 光催化性能检测

将浓度为5 mg/L、pH = 3的甲基橙溶液作为模拟污染物。将TiO₂纳米线薄膜放入15 mL甲基橙溶液中,在黑暗条件下进行暗吸附,以达到吸附/解吸平衡。然后在距离10 cm处打开紫外灯(30 W)进行光催化降解测试,用紫外-可见分光光度计(上海760CRT)每隔30 min测试其上层清液的吸光度,并通过吸光度公式计算甲基橙溶液的浓度变化,然后绘制曲线,吸光度公式为

$$\frac{C_t}{A_t} = \frac{C_0}{A_0} \quad (1)$$

式中:C₀,A₀分别为光照前模拟污染物的初始浓度和初始吸光度值;C_t,A_t分别是时间t时模拟污染物的浓度和吸光度值,t为光催化反应时间。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图2为采用不同浓度NaOH溶液在220℃下水热28 h后制得的TiO₂纳米线薄膜的SEM图。如图2a所示,当NaOH溶液浓度为0.25 M时,TiO₂纳米线均匀分布在钛箔基底表面,但长度较短,形貌类似纳米草。当NaOH溶液浓度为0.5 M(图2b)时,此时形貌以交叉生长的网状TiO₂纳米线为主。当NaOH溶液浓度为1 M时,样品形貌如图2c所示,TiO₂薄膜表面的纳米线生长密度增大,纳米线较长且尺寸均匀。当浓度达

到 2 M(图 2d)时,纳米线生长密度反而减小,且长度变短.当浓度增加到 4 M(图 2e)时,TiO₂ 薄膜表面形貌变化并不明显.由以上结果可知,随着 NaOH 溶液浓度的不断提高,TiO₂ 薄膜表面的纳米线生长密度和直径均先增大后减小,当 NaOH 溶液浓度为 1 M 时,TiO₂ 薄膜表面的纳米线生长密度和直径最大,且形貌更趋向于一维方向生长.因此本实验条件下最佳 NaOH 浓度为 1 M.

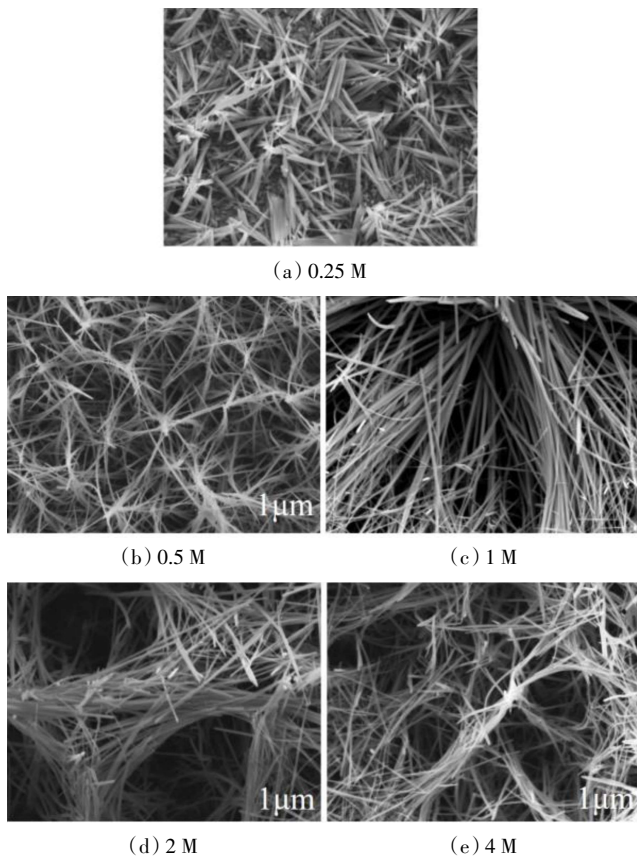


图 2 不同浓度 NaOH 溶液下制备 TiO₂ 纳米线薄膜的 SEM 图

2.2 XRD 分析

对不同浓度 NaOH 溶液在 220 °C 下水热 28 h 后制得的 TiO₂ 纳米线薄膜进行 XRD 表征,如图 3 所示.所有样品的衍射峰位置没有明显变化,其中 2θ 为 38.42°,40.17°,53.0°,70.16°的衍射峰分别对应着 Ti 的标准卡片(JCPDS No.44-1294)中的(002)、(101)、(102)和(103)晶面,这些衍射峰都来自于钛箔基底.而位于 2θ = 25.28°,48.04°的衍射峰分别对应于锐钛矿 TiO₂ 的标准卡片(JCPDS No.21-1272)中的(101)和(200)晶面.对比谱图发现,随着 NaOH 溶液浓度的升高,钛箔基底在 2θ = 38.42°和 40.17°的衍射峰强度逐渐减弱至消失,与此同时在 2θ = 53.0°和 70.16°的衍射峰强度也逐渐减弱.并且薄膜表面锐钛矿 TiO₂ 纳米线

的衍射峰逐渐增强.这表明 NaOH 溶液浓度的增加有利于钛箔基底与形貌控制剂 NaOH 发生反应,最终通过离子交换和热处理形成锐钛矿 TiO₂ 纳米线薄膜.当 NaOH 浓度增加到 0.5 M 时,钛箔才足以与低浓度的 NaOH 反应生成钛酸盐.当 NaOH 浓度从 0.5 M 增加到 4 M 时,TiO₂ 晶体的含量不断增加.结果也表明在钛箔表面形成了锐钛矿型 TiO₂ 晶体.

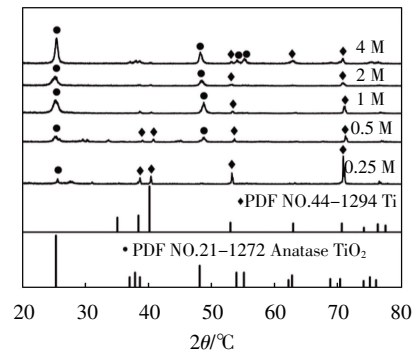


图 3 不同浓度 NaOH 溶液下制备 TiO₂ 纳米线薄膜的 XRD 谱图

2.3 FT-IR 分析

图 4 为钛箔在 1 M NaOH 溶液中、220 °C 下水热反应 28 h 后的 TiO₂ 纳米线薄膜的红外光谱图.由图 4 可以看出:位于 500 cm⁻¹ 处的吸收峰是由锐钛矿型 TiO₂ 中 Ti—O—Ti 的伸缩振动模式引起的.在 3 000~3 500 cm⁻¹ 处和 1 630 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于羟基峰,这说明制备的 TiO₂ 纳米线薄膜在暴露于空气中吸附了水分.2 300 cm⁻¹ 处的峰是存在于空气中的 CO₂ 干扰所致.这进一步证明纯锐钛矿 TiO₂ 纳米线薄膜制备成功.

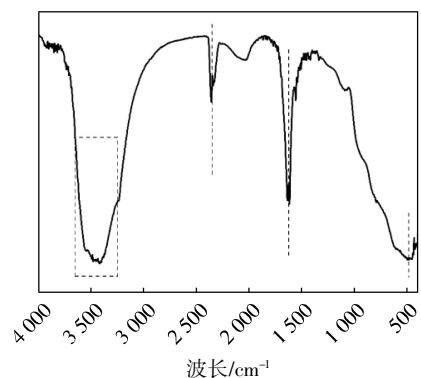


图 4 TiO₂ 纳米线薄膜的红外光谱

2.4 TG-DTA 分析

图 5 为钛箔在 1 M NaOH 溶液中、220 °C 下水热反应 28 h 后的 TiO₂ 纳米线薄膜的 TG-DTA 图.从 TG 曲线中可以观察到,在 0~100 °C 温度之间,由于水分吸附在 TiO₂ 纳米线薄膜上,样品失去少量重量,大约 8%.

同时在DTA曲线中存在一个吸热峰.当在100~400℃范围内TiO₂纳米线薄膜存在小幅度的失重现象.当温度继续增加时,TiO₂纳米线薄膜并未出现明显的失重的吸热/放热现象,说明样品热稳定性较好,已经形成结晶态的锐钛矿型TiO₂.

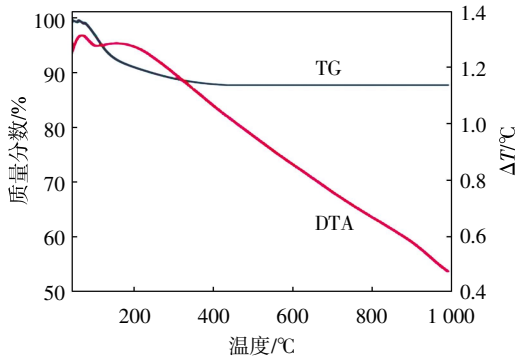


图5 TiO₂纳米线薄膜的TG及DTA曲线

2.5 UV-vis-NIR 分析

图6为钛箔在1 M NaOH溶液中、220℃下水热反应28 h后制得的TiO₂纳米线薄膜的紫外-可见漫反射光谱图.其中带隙宽度可以通过以下式计算,即

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

其中: α 是吸收系数; E_g 是半导体带隙; A 是一个常数; h 是普朗克常数; ν 是入射光频率.从图6可以看出,TiO₂纳米线薄膜的吸收阈值达到了375 nm左右,禁带宽度约为3.18 eV.这一结果表明锐钛矿相TiO₂纳米线薄膜在紫外光区具有较强的吸收,从而能够有效提高样品的光吸收范围,并有利于提高光的折射能力,进一步提高光吸收强度.

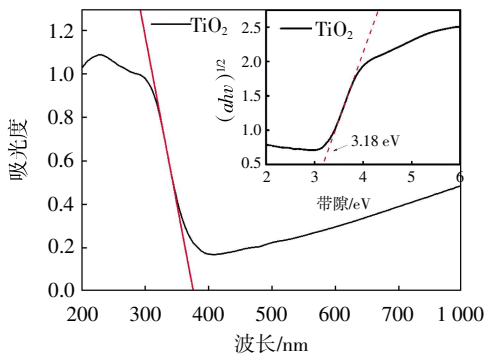


图6 TiO₂纳米线薄膜的紫外-可见漫反射光谱图和带隙

2.6 不同浓度NaOH溶液对光催化性能的影响

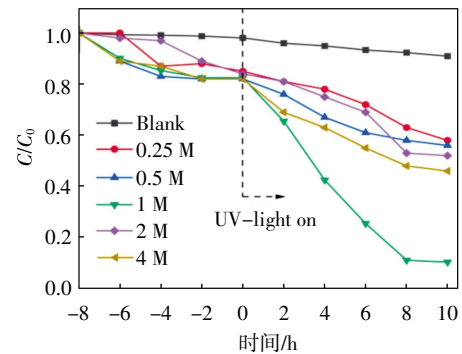
图7a为TiO₂纳米线薄膜光催化降解曲线图.从中可以发现:随着NaOH溶液浓度的增加,TiO₂纳米线薄膜的光催化活性先增加后降低;当NaOH溶液浓度为1 M时,纳米线薄膜的光催化活性最好,此时样品对甲基橙溶液的降解率可达90%.结合图2中SEM

图和图3 XRD图可知,TiO₂薄膜不仅具有较好的一维纳米线形貌,且晶型为具有优异光催化性能的锐钛矿型,这不仅为光催化反应提供了更多的反应位点,同时提高了样品对甲基橙溶液的吸附能力,从而使其具有良好的光催化活性.

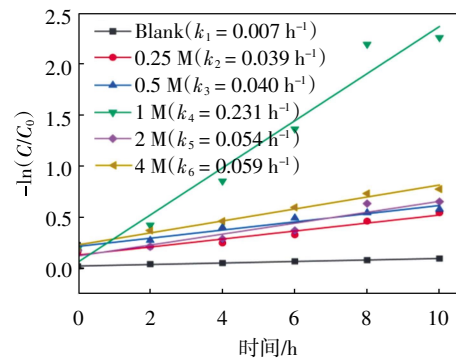
此外,甲基橙溶液的光催化降解过程符合伪一级反应动力学规律,其方程式如下

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (3)$$

其中: k 为表观反应速率常数; C_0 和 C_t 分别为暗反应前和光照一定时间后甲基橙溶液的浓度.图7b是TiO₂纳米线薄膜的伪一级动力学拟合曲线,结果显示不同浓度NaOH溶液下制备的TiO₂纳米线薄膜的光催化速率分别为0.039,0.040,0.231,0.054,0.059 h⁻¹.其中,当NaOH浓度为1 M时所制备的TiO₂纳米线薄膜具有最大的光催化速率,这表明此样品对甲基橙分子有较强的物理吸附能力,从而使其具有较高的光催化活性.



(a) 光催化降解曲线



(b) 光催化降解速率

图7 不同浓度NaOH溶液下制备TiO₂纳米线薄膜的曲线

3 形成机理分析

图8为钛箔在1 M NaOH溶液中、220℃下水热反应28 h后的TiO₂纳米线薄膜的不同反应阶段(水热

反应、离子交换和热处理)的 XRD 图谱. 从中可以观察到, 所有样品均具有位于 2θ 为 53.0° 和 70.16° 的衍射峰, 分别对应 Ti 的(102)和(103)晶面, 源于钛箔基体. 水热后的样品在 2θ 为 $24.32^\circ, 28.35^\circ, 47.78^\circ$ 的衍射峰分别与 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的标准卡片(JCPDS No.72-0248)中的(102)、(111)和(020)晶面对应. 经 HCl 溶液浸渍发生离子交换后, 样品在 2θ 为 $25.8^\circ, 48.52^\circ$ 的衍射峰分别对应于 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的标准卡片(JCPDS No.47-0561)中的(102)和(020)晶面. 经过热处理后, 样品中钛酸盐的衍射峰消失, 对比 TiO_2 的标准卡片可知, 2θ 为 $25.28^\circ, 48.04^\circ$ 分别对应于锐钛矿 TiO_2 的(101)、(200)晶面, 由此可知经热处理后的样品为锐钛矿型 TiO_2 纳米线薄膜.

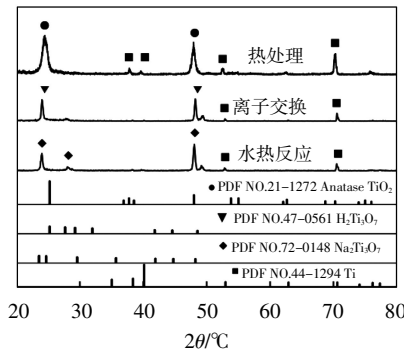
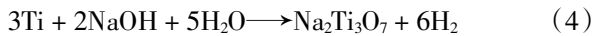
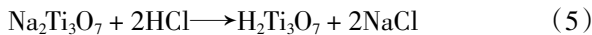


图8 不同反应阶段样品的 XRD 谱图

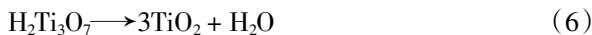
TiO_2 纳米线薄膜的形成机理可以分为三个阶段. 首先, 钛箔基体与 NaOH 溶液发生反应形成钛酸钠纳米线^[2]. 随着反应的进行, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米线在钛箔表面持续增长, 覆盖钛箔表面的纳米线薄膜, 其化学方程式如下



然后在浸渍过程中, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米线中的 Na^+ 与 HCl 中的 H^+ 在浓度梯度的作用下发生离子交换, 生成 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[23], 其化学方程式为



最后, 经 500°C 热处理后, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 分解形成锐钛矿型 TiO_2 , 其反应化学方程式如下



在热处理过程中, 纳米线在薄膜表面的形貌没有变化, 最终形成了 TiO_2 纳米线薄膜. TiO_2 纳米线薄膜的制备形成过程和离子交换过程如图 9 所示.

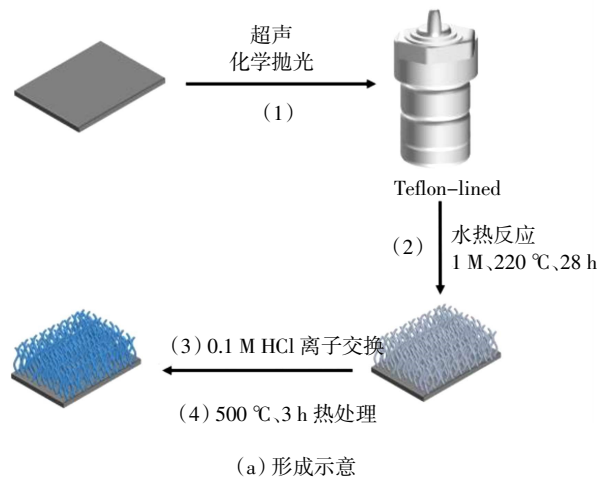
(1) 将钛箔裁剪成 $4\text{ cm}^2 \times 3\text{ cm}^2$, 在丙酮、无水乙醇和去离子水中分别浸泡超声处理 15 min, 以去除表面的油污. 然后用 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:2$ 的混合酸溶液对其表面进行化学抛光, 从而去除有机杂质和氧

化层. 最后再取出抛光后的钛箔并用去离子水反复冲洗, 这是为了将表面残留的物质脱落.

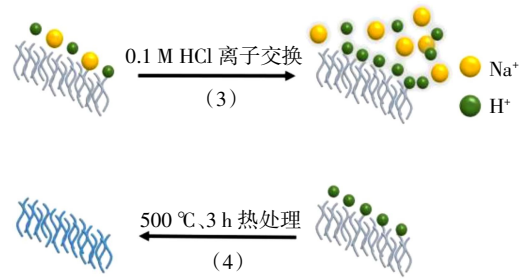
(2) 将抛光处理后新鲜的钛箔置于反应釜中, 在反应釜中填充 50 mL NaOH 溶液(1 M). 随后将反应釜加热至 220°C 并水热 28 h.

(3) 水热反应结束后, 将钛箔浸入 0.1 M HCl 中 30 min, 使钛箔表面的 Na^+ 与 HCl 溶液中的 H^+ 发生离子交换.

(4) 最后, 在 500°C 下热处理 3 h 即可得到 TiO_2 纳米线薄膜.



(a) 形成示意



(b) 离子交换示意

图9 不同反应阶段样品的示意

4 结论

本文以钛箔为钛源和基体, NaOH 为形貌控制剂, 通过水热法制得 TiO_2 纳米线薄膜. 在 500°C 热处理后, 锐钛矿 TiO_2 纳米线薄膜保持了良好的结晶度且纳米线生长密度大. 研究发现: 当 NaOH 溶液浓度为 1 M, 经 220°C 水热 28 h 时, TiO_2 纳米线薄膜表现出最好的光催化活性; 在紫外光下照射 10 h 时, 甲基橙溶液的降解率达到 90%; 并且甲基橙溶液的光催化降解反应符合伪一级动力学曲线.

参考文献:

- [1] LIU Y, LI Z, GREEN M. Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2017, 50(19): 193003–193061.
- [2] KANAKARAJU D, GLASS B D, OELGEM L M. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(1): 27–47.
- [3] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: design and applications[J]. *Journal of Photochemistry Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, 13(3): 169–189.
- [4] QIN Y, WANG Z, JIANG J. One-step fabrication of TiO₂/Ti foil annular photoreactor for photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124917–124926.
- [5] LW A, YAN W. Photoelectrocatalytic CO₂ reduction to ethanol via graphite-supported and functionalized TiO₂ nanowires photocathode[J]. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 2020, 391: 112368–112376.
- [6] TIAN F, ZHU G, SHEN K. Convenient synthesis of TiO₂ nanowires with anatase phase for high photocatalytic activity [J]. *Materials Express*, 2020, 10(4): 537–542.
- [7] DOU H L, LONG D, RAO X. Photocatalytic degradation kinetics of gaseous formaldehyde flow using TiO₂ nanowires[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4456–4465.
- [8] GUO W F, LI Y S, TANG Y F. TiO₂ nanowire arrays on titanium substrate as a novel binder-free negative electrode for asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 229: 197–207.
- [9] JARKA P, DRYGALA A, SZINDLER M. Influence of screen printed nanowires/nanoparticles TiO₂ nanocomposite layer on properties of dye-sensitized solar cells[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2020, 138(2): 312–316.
- [10] AFRENN G, LARA-RAMOS J A, VIDWANS N A. Bulk production of porous TiO₂ nanowires by unique solvo-plasma oxidation approach for combating biotic and abiotic water contaminants[J]. *Journal of Materials Science–Materials in Electronics*, 2021, 32(16): 21974–21987.
- [11] YANG L X, LIU M, LIU Y. Theoretical analyses of organic acids assisted surface-catalyzed reduction of Cr-VI on TiO₂ nanowire arrays[J]. *Applied Catalysis B–Environmental*, 2016, 198: 508–515.
- [12] SOTO-VAZQUEZ L, ROLON-DELGADO F, RIVERA K. Catalytic use of TiO₂ nanowires in the photodegradation of Benzophenone-4 as an active ingredient in sunscreens [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 247: 822–828.
- [13] MEKLA V. TiO₂ nanowires prepared by anodization in combination with hydrothermal method on the Ti sheet for dye-sensitized solar cell[J]. *Journal of Materials Science Applied Energy*, 2018, 7: 248–253.
- [14] SHIN E, JIN S, HONG J. Transparent TiO₂ nanowire networks via wet corrosion of Ti thin films for dye-sensitized solar cells [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416(SEP.15): 353–357.
- [15] CHANG Y, WU C, WANG H. Effect of post-heat treatment on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanowire membranes deposited on a Ti substrate[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 21422–21429.
- [16] GONG Z, YANG N, CHEN Z. Fabrication of meshes with inverse wettability based on the TiO₂ nanowires for continuous oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122524–122536.
- [17] 高原, 马永祥, 力虎林. 用模板法制备 TiO₂ 纳米线阵列膜及光催化性能的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 1089–1092.
- [18] YAO Z, WANG C, LI Y. AAO-assisted synthesis of highly ordered, large-scale TiO₂ nanowire arrays via sputtering and atomic layer deposition[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10: 1–7.
- [19] DU J, GU X, GUO H. Self-induced preparation of TiO₂ nanowires by chemical vapor deposition[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 427: 54–59.
- [20] CHEN C Y, LIN T C, CHUANG WS. Germanium-assisted growth of titanium dioxide nanowires for enhanced photocatalytic and electron emission performance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147204–147219.
- [21] JI B, YAN G, ZHAO W. Titanium mesh-supported TiO₂ nanofilm for the photocatalytic degradation of ethylene under a UV-LED[J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 20830–20837.
- [22] YEROHKIN A L, NIE X, LEYLAND A. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 130: 195–206.
- [23] LIU Z, ZHANG X, NISHINOTO S. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 253–259.