

可见光响应光解水制氢的半导体光催化剂*

田蒙奎^{1,2,3} 上官文峰^{2**} 王世杰¹ 欧阳自远¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002; 2. 上海交通大学机动学院 燃烧与环境技术研究中心 上海 200030; 3. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 研究开发可见光响应的光催化剂一直是光解水制氢的首要目标。近年来通过能带调控等手段实现光催化剂的可见光化被广泛研究,并取得了令人瞩目的进展。本文综述了通过能带调变实现可见光化的各种手段,包括 TiO₂ 掺杂特别是阴离子掺杂、能响应可见光的新型固溶体和单相光催化材料的开发以及 Z-型反应系统的构筑,以及通过电子结构的分析阐述其可见光化的机理。

关键词 光催化剂 光解水 氢 可见光响应 能带调控 电子结构

中图分类号: O649.4; O643.36 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2007)05-0680-09

Visible Light-Driven Semiconductor Photocatalysts for the Decomposition of Water

Tian Mengkui^{1,2,3} Shangguan Wenfeng^{2**} Wang Shijie¹ Ouyang Ziyuan¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Geochemistry Institute, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Research Center for Combustion and Environment Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The urgent work for photocatalytically splitting water into H₂ and O₂ is to develop photocatalysts capable of responding to visible light occupying nearly half amount of solar spectrum. Many ways to make photocatalysts active under visible light have been extensively studied and practiced. In this article, band engineering such as doping with cations and anions for TiO₂, solid solution with narrow and wide gap precursor photocatalysts and Z-scheme system are reviewed. The implementation and characterization of different ways and their mechanisms for visualization based on electronic band structure is discussed.

Key words photocatalysts; photocatalytic water splitting; H₂; visible light-driven; band engineering; electronic structure

1 引言

拥有储量丰富、燃烧值高、无污染等优点的氢能开发是解决能源危机和环境问题的理想途径。在众多氢能开发的手段和途径中,利用半导体光催化剂,直接把太阳能转换为以 H₂ 为载体的化学能的太阳能光解水制氢过程是最为理想和最有前途的氢能开发手段之一。在太阳能光解水的研究中,半导体光催化剂的研究开发是最主要的工作,开发能响应可

见光,同时具有高量子产率的光催化剂是该领域研究者一直努力的方向。自日本科学家 Fujishima 和 Honda^[1]于 1972 年发现 TiO₂-Pt 电极光电化学分解水产生 H₂ 和 O₂ 以来,人们研制开发了很多半导体氧化物光催化剂。处在 *d* 区具有 *d*⁰ 电子构型的化合物如 SrTiO₃, K₄Nb₆O₁₇, ATaO₃ (A = Li, Na, K), A₂Ta₂O₆ (A = Ca, Sr, Ba)^[2,3], 以及处在 *p* 区具有 *d*¹⁰ 电子构型的 MIn₂O₄ (M = Ca, Sr), Sr₂SnO₄, NaSbO₃ 和

收稿: 2006 年 7 月, 收修改稿: 2006 年 8 月

* 国家重点基础研究发展规划(973)项目(No. 2003CB214500)和国家自然科学基金项目(No. 50076026)资助

** 通讯联系人 e-mail: shangguan@sjtu.edu.cn

Zn_2GeO_4 ^[4,5] 等被广泛研究。但是这些催化剂只能响应占太阳光谱约 5% 的紫外光,对太阳能的利用率很低。为了实现光催化剂的可见光响应,以最大限度地利用太阳能,研究者们通过各种能带调控技术(金属阳离子掺杂、阴离子掺杂、固溶体)等方式调变光催化剂的吸收范围^[6],取得了很大的进展。本文综述了当前能响应可见光的光催化剂以及各种可见光化手段,重在各种手段的实施以及表征,并且从电子结构的分析上阐述其可见光化的机理。

2 能带调变理论基础

普遍接受的光解水制氢原理是:半导体光催化剂在能量等于或大于其禁带宽度的光辐射时,电子从最高电子占据分子轨道(HOMO),即价带 VB 顶,受激跃迁至最低电子未占据分子轨道(LUMO),即导带 CB 底,从而在价带留下了光生空穴 h^+ ,导带中引入了光生电子 e^- 。光生空穴 h^+ 和电子 e^- 分别具有氧化能力和还原能力。要实现太阳能光解水制氢和氧,光生电子 e^- 的还原能力必须能还原 H_2O 产生 H_2 ,而光生空穴 h^+ 的氧化能力必须能氧化 H_2O 产生 O_2 ,即半导体光催化剂的导带底要在 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 电极电位($E^0 = 0\text{V}$, $\text{pH} = 0$)的上面(导带位置越高,电位越负,还原能力越强);而价带顶在 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电极电位($vs. \text{NHE} = +1.23\text{V}$)的下面(价带位置越低,电位越正,氧化能力越强)。也就是说,一种半导体光催化剂的带隙(band gap)决定了其响应太阳光谱的范围:带隙越窄,能响应太阳光谱范围越宽,越能很好地利用太阳能;同时其导带价带的位置又要能满足氧化还原 H_2O 的电极电位需要。因此光催化剂的能带结构对其光催化剂的光吸收特性以及光催化活性具有决定作用。通常中心原子具有 d^0 和 d^{10} 电子结构,氧化物半导体光催化剂的能带结构是:导带主要由金属阳离子空轨道(d 区具有 d^0 电子构型的由其空的 d 轨道组成, p 区具有 d^{10} 电子构型由其最外价电子层 sp 杂化)组成,价带主要由 $\text{O } 2p$ 轨道组成,并且通常的 $\text{O } 2p$ 的电极电位在 $+3.0\text{V}(vs. \text{NHE})$ 左右,而导带底一般都比较接近 H^+/H_2 的还原电位。正是由于 $\text{O } 2p$ 的深能级,导致了以 $\text{O } 2p$ 为价带的光催化剂不能响应可见光光解水。由于 $\text{O } 2p$ 的 3.0V 的电极电位,相对于 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的 1.23V 氧化电位,即使加上 0.5V 左右的过电势仍有 1.3V 左右的空余,这为在带隙中形成新的能级或者提升价带以扩展可见光响应提供了广阔的空

间(图 1)。

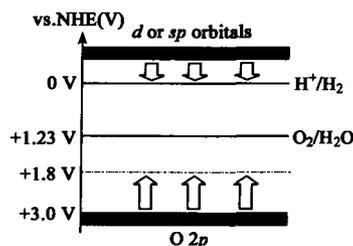


图 1 能带调控原理示意图

Fig. 1 Schematic figure for band engineering

3 过渡金属阳离子掺杂

对于宽禁带的光催化剂,通过引入过渡金属离子形成新的电子供体或者受体是一种新的可见光化的手段。Kato 等^[7]在 TiO_2 和 SrTiO_3 中通过高温固相反应掺入 Sb^{5+} 和 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等。掺杂后的催化剂 $\text{TiO}_2: \text{Sb}(1.25\%)/\text{M}(0.5\%)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 和 $\text{SrTiO}_3: \text{Sb}(2.5\%)/\text{Cr}(2\%)$ 在可见光区显示了很明显的吸收。当 Sb 分别和 Cr、Ni、Cu 掺杂 TiO_2 时其带隙分别为 2.2eV 、 2.6eV 、 2.6eV ,而 $\text{SrTiO}_3: \text{Sb}/\text{Cr}$ 的带隙为 2.4eV 。对于掺入金属离子 Cr^{3+} 使其响应可见光的原因归因于 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 电荷迁移以及在 Cr^{3+} 上的 $d \rightarrow d$ 带间的 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 和 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁。从能带结构的分析上可知 Cr 和 Sb 共同掺杂的 TiO_2 由于价带相对于同时掺杂的 SrTiO_3 来说更连续,更有利于空穴的迁移,从而能氧化水产生 O_2 ; SrTiO_3 的导带相对更高或者更负,具有更强的还原能力还原水产生 H_2 ,从而解释了两者在光催化活性方面的差异。通常说来,单独掺杂 Cr^{3+} 的催化剂在光催化反应过程中由于形成的浅能级容易俘获光生空穴形成 Cr^{6+} ,从而成为光生电子和空穴的俘获中心,降低其光催化量子效率。因此在过渡金属掺杂可见光化的过程中同时加入其他金属离子以保持电荷平衡是保证其高催化活性的有效手段。对于该文献中的钛酸盐来说,Sb 就是一种理想的元素,因为其五价与 Cr 的三价有效地保证了 Ti 的四价。在 Ni^{2+} 掺杂 TiO_2 和 SrTiO_3 中也加入 Ta^{5+} 或者 Nb^{5+} 以补偿电荷平衡,抑制 Ni^{3+} 的生成^[8]。

Konta 等^[9]考察了不同的金属对 SrTiO_3 的掺杂, $\text{SrTiO}_3: \text{M}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Pt}$) 系列的掺杂都因为掺杂离子在高于原价带顶位置处形成不连续的掺杂能级,形成了新的电子供体,从而能响应可见光。Cr 和 Fe 掺杂的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 其带隙从原有的

3.8eV 减小到 2.2eV 和 2.6eV, XPS 测试以及 XRD 粉晶衍射谱表明掺杂体中 Cr 和 Fe 是以三价存在, 并且 Cr 和 Fe 是代替了晶格中的部分 Ti。通过基于全势线性增益平面波 (FLAPW) 以及广义梯度近似 (GGA) 密度范函理论 (DFT), 在 Wien97 上对掺杂的催化剂进行第一性原理计算, 可知填充电子和空的 Cr 和 Fe 的 3d 轨道对由 O 2p 以及 Ti 4d 和 La 4f 占主导的价带和导带都有一定的贡献。但这种影响相对于定域的 d 轨道形成的新的能级可以忽略。正是这种由定域的 d 轨道形成的中间能级作为新的电子供体, 从而使之响应可见光^[10]。除了 TiO₂ 及 SrTiO₃ 等钛基的氧化物通过金属离子掺杂使其可见光化外, 其他的光催化剂也被广泛研究, Co 掺杂的 MCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (M = Ca, Sr, Ba), 由于 Co²⁺ 的 3d 能级分离产生的 t_{2g} 和 e_g 贡献于价带, 高于通常以 O 2p 为主的价带, 从而能响应可见光分解水产生 H₂^[11], Ni, Cu 分别掺杂的 ZnS, 使其带隙从 3.7eV 减小到 2.3eV 和 2.5eV, 没有助催化剂 Pt 也能于可见光下 (λ > 420nm) 分解含有电子供体的水溶液产生 H₂^[12,13]。

然而, 金属掺杂有如下几个缺点: 掺杂离子体系不稳定以及掺杂能级不连续, 不利于光生电荷的迁移; 同时掺杂离子也常常是光生电荷俘获中心以及反应过程通常需要在助催化剂和牺牲剂等不利特性, 现在更多的研究集中在阴离子修饰改性方面上。

4 阴离子掺杂

一般说来, 掺杂要满足如下 3 个要求: 一是掺杂要在 TiO₂ 等原有带隙中形成新的能级, 从而能响应可见光; 二是新形成的导带底和价带顶, 含掺杂产生的掺杂能级, 应该分别满足 H₂/H₂O 的还原电位以及 O₂/H₂O 氧化电位需要; 三是在带隙中产生的掺杂能级要能有效和原有的能带杂化重叠, 从而有助于光生电荷在其寿命内迁移到表面的活性位上参与光催化反应。由于阳离子掺杂常常在能带中形成定域的 d 态深能级, 提供了光生电荷复合的能级, 同时不连续的能级不利于光生电荷的迁移, 对此, 采用阴离子掺杂比阳离子掺杂更易于满足上述要求, 更具优势。

4.1 N, C, S, P, B

典型的阴离子掺杂是 N 的掺杂形成的氮氧化物系列 (oxynitrides)^[14]。Asahi 等^[15] 通过在 N₂ (40%) / Ar 气氛中磁控溅射 TiO₂ 靶, 从而获得黄色而透明的

薄膜 TiO_{2-x}N_x, 以及在 NH₃ (67%) / Ar 气氛中 823—873K 还原 TiO₂, 从而得到 TiO_{2-x}N_x 粉末样品, 他们的吸收边都扩展达到 500nm, 能很好地响应可见光。为了考察在 TiO_{2-x}N_x 中 N 的状态, 通过 N 1s 特征峰 XPS 测试, 其在 396eV 处的结合能表明 N 是以原子状态 β-N 存在而不是分子 γ-N₂ (400eV 和 402eV)。模拟 N 以晶格掺杂、晶间掺杂和两者兼有等情况下的第一性原理计算表明, 在可见光下的催化活性源于 N 晶格取代了部分氧原子, 最佳的原子比为 TiO_{1.9925}N_{0.0075}。Lindgen 等^[16] 用直流磁控溅射的方法, 以金属 Ti 作为靶, 在 O₂、N₂、Ar 气氛中制备了掺氮 TiO₂ 薄膜, 相继的其他直流反应磁控溅射制备掺氮 TiO₂ 薄膜的研究^[17]。

除了磁控溅射方法外, 高温固相反应掺氮也是一种常用的方法。Irie 等^[18] 利用 NH₃ 氛围, 于 823K、848K 和 873K 下, 制备了 TiO_{2-x}N_x 粉末。通过 XRD 和 XPS 测试表明 N 是代替了部分 O 原子, 以晶格掺杂的形式掺入 TiO₂。由于 N 2p 高于 O 2p, 其形成的价带顶提升了价带的位置, 从而能响应可见光。随着掺入 N 的量的增加, 其在可见光和紫外光下的量子产率都随着下降, 其原因为掺杂位成了光生电荷的复合中心。Burda 和 Cole 等^[19, 20] 认为直接在含 N 的气氛中加热, 一方面会导致 TiO₂ 晶粒尺寸的增大, 另一方面 N 元素很难掺入 TiO₂ 晶格。所以他们先制备 TiO₂ 的胶体, 再用铵盐于 TiO₂ 胶体反应, 最后在真空下干燥, 制备掺氮 TiO₂, 吸收边从 380nm 红移到 600nm。Gole 等^[21] 还对金属离子改性掺氮 TiO₂ 作了初步的研究, 发现金属离子的导入, 可以提高 TiO₂ 中的 N 含量。通过湿法掺氮的还有 Sakhivel 等^[22] 在四氯化钛溶液中滴加不同的铵盐, 得到氢氧化钛悬液, 将沉淀物过滤、干燥, 最后在 673K 下煅烧, 得到掺氮的 TiO₂ 粉末; Ihara 等^[23] 在 Ti(SO₄)₂ 溶液中加入浓氨水得到氢氧化钛沉淀, 在用去离子水清洗到 SO₄²⁻ 离子浓度在 0.5mg/g 以下, 之后也在 673K 热处理 1h, 得到掺氮的 TiO₂ 粉末样品。以上的掺氮都认为是 N 原子晶格掺入, 代替了部分 O 原子的晶格。并不是所有的学者都赞成 N 掺杂都是晶格掺杂的。Sakatani 等^[24] 通过 TiCl₃ 和氨水溶液水解生成了能响应可见光的 N 掺杂的 TiO_{2-x}N_x, 认为 N 是晶间掺杂, 其可见光化是由于 N 的晶间掺杂所致。除了对 TiO₂ 进行 N 掺杂外, 其他的如钽酸盐也被广泛研究。通过对 Y₂O₃ 和 Ta₂O₅

在高温固相反应生成的 $YTaO_4$ 在 NH_3 气流中于 1 123K 下氮化 15h, 得到黄绿色的 $Y_2Ta_2O_5N_2$ 粉末。吸收边从 $YTaO_4$ 的 330nm 扩展至 560nm。该吸收边的红移源于 N 代替了部分 $YTaO_4$ 晶格中的 O, N 2p 和 O 2p 的杂化占据了其价带的主导, 扩展了价带, 从而能响应可见光^[25]。其他的如 Ta 基的氮氧化物 $TaON$, $MTaO_2N$ (M: Ca, Sr, Ba) 等^[26-28]。

由于 N 掺杂可见光化的原因一般都归因于负于 O 2p 的 N 2p 电子轨道能级贡献于价带顶, 或者与 O 2p 电子轨道的杂化提高或者扩展了价带顶, 带隙变窄, 从而能相应可见光。但是并不是所有的氮化物或者以 N 2p 组成其价带顶的化合物都能响应可见光, 如由 GeO_2 在 NH_3 (100ml/min) 于 1 153K 氮化 10h 生成的 β - Ge_3N_4 , 在负载 RuO_2 后紫外光下可以完全分解水产生 H_2 和 O_2 。其价带顶由 N 2p 轨道组成, 而导带底由 Ge 4s4p 的杂化组成, 其带隙却为 3.8—3.9eV。由此可见, 光催化剂的带隙决定于价带顶和导带底的位置。此催化剂是首先发现的能完全光解水的非氧化物光催化剂, 虽不能响应可见光, 但由于具有 d¹⁰ 电子构型的金属氮化物和氧化物很多, 这种能完全分解水的光催化剂具有重要意义^[29]。在掺 N 的过程中, N 源通常为 NH_3 、 N_2 , 其他的如尿素、 N_2O 也可作为 N 源^[30]。

TiO_2 的 N 掺杂研究启发了其他的阴离子掺杂研究。Khan 等^[31] 通过把 n 型钛薄片在天然气火焰中热解合成了化学改性的碳掺杂 CM- TiO_2 薄膜。与在同样温度, 同样 O_2 流量于管式炉中的热解形成的 n- TiO_2 薄膜相比, 化学改性的 CM- TiO_2 薄膜具有很好的可见光响应特性, 吸收边扩展到 535nm, 对应于 2.32eV 的能隙。XRD 图谱表明掺杂膜中 TiO_2 主要以金红石形式存在, 同时 XPS 结果表明所制备的改性膜 TiO_2 可表达为 $TiO_{1.85}C_{0.15}$, 并且认为正是天然气燃烧生成的 CO_2 促进了 C 原子进入 TiO_2 薄膜并置换晶格中的 O 原子, 同时燃烧产生的水蒸汽也有利于 TiO_2 薄膜的形成。在其光解水活性测试中, 通过化学改性的 CM- TiO_2 薄膜在 0.3V 的外电压下, 在 40mW/cm² 的光照强度下, 能实现纯水的完全分解, 产生摩尔比为 2:1 的 H_2 和 O_2 , 总的转换效率高达 11%。Kisch 等^[32] 应用四氯化钛和氢氧化四丁铵水热法制备了碳掺杂量为 2.98%、0.42% 和 0.03% 的 TiO_2 。通过 XPS 在 287.5eV 和 288.5eV 的结合能以及 IR 在 1 738cm⁻¹、1 096cm⁻¹ 和 798cm⁻¹ 处的低的

强度表明 C 是以碳酸盐的形式存在, 即是 C 取代了部分 Ti 阳离子, 而不是像前述在天然气中热解形成的 C 晶格取代 O 负离子。它们的吸收边、平带电势以及光催化活性都与掺杂 C 含量有关。Choi 等^[33, 34] 在空气氛围中部分氧化 TiC 制备 C 掺杂 TiO_2 , 结果表面在 673 和 1073K 退化处理后, 分别得到锐钛矿相和金红石相; 而在 673—873K 温度区间退火, 则得到锐钛矿和金红石的混合相。通过 XPS 在 281.8eV 处的 Ti-C 结合能测试, 得知在表面和体内的 C 代替了部分氧原子的位置, 形成了晶格掺杂, 吸收边延长至 550nm 左右。Irie 等^[35] 也报道了氧化 TiC 粉的方法制备 C 掺杂的 TiO_2 。

通过在空气氛围中于 573K 或者 873K 热处理 $TiSi_2$ 粉末可获得 S 掺杂的 TiO_2 。结合 XRD、XPS 和 DRS 等检测表征手段得出 S 是晶格掺杂 $TiO_{2-x}S_x$; 同时利用 *ab initio* 对 S 掺杂的 TiO_2 超晶包 (super cell) 进行了第一原理计算, 可知其能带结构由于 S 3p 与 O 2p 的杂化扩展了价带, 导致其带隙变窄, 从而能响应可见光^[36]。Ohno 等^[37] 通过异丙醇钛与硫脲水解法制备 S 掺杂的 TiO_2 , 通过 XPS 测试, 认为在结合能为 170eV 处的峰归结于 S 的 +6 价态 S 2p (3/2), 从而认为 S 是晶格掺入代替了部分 Ti 而不是替代 O; 还有认为以四价 S⁴⁺ 替代 Ti⁴⁺ 的。以次磷酸为前驱体, 通过溶胶-凝胶法制备的 P 掺杂的 TiO_2 , 带隙从纯相 TiO_2 的 3.18eV 减小到 3.05eV。从 P 掺杂样品的 XPS 在 132.6eV 的结合能相对于五价磷化合物 P 2p 的 133.8eV 的结合能, 可以推论 P 在该掺杂的化合物里以低于五价的氧化态存在^[38]。Zhao 等^[39] 通过溶胶-凝胶法制备了 B 掺杂的 $TiO_{2-x}B_x$ 以及 B 和 Ni_2O_3 同时掺杂的 $Ni_2O_3/TiO_{2-x}B_x$ 。B 和 Ni_2O_3 同时掺杂的 $Ni_2O_3/TiO_{2-x}B_x$ 吸收边红移最多, 其带隙减小到 2.85eV, 相对于 B 单独掺杂的 2.93eV 带隙有更明显的红移。对 B 掺杂的 TiO_2 进行晶胞精修表明 B 是晶格掺入, 而 Ni 对其晶格参数没有影响, 表明 Ni 是晶间掺入。通过进一步的 XPS 测试表明 Ni 是以 Ni_2O_3 存在, 而 B 不是以 B-Ti-B 以及 B-O 存在, 而是 B-Ti-O 存在, 因其结合能间于 B_2O_3 和 TiB_2 之间。通过几种晶格掺入的模式 (B 替代 O, B 替代 Ti 以及间隙 B) 进行 DFT 量子计算表明 O 被 B 代替是最稳定的模式, 并且由于 B 2p 轨道与 O 2p 的杂化形成价带, 从而其带隙得以减小。

4.2 F、Cl、Br、I 卤族元素掺杂

以钛酸四异丙酯和 NH_4F 水溶液为前体, 通过

溶胶-凝聚法制备的 F 掺杂的 TiO_2 , 其吸收边红移到 425nm 左右。以 F 1s 为特征峰的 XPS 光电能谱表明 F^- 主要以晶格掺杂的形式替代部分 O^{2-} , 这种替代形式认为是和其离子特性分不开的(两者的离子半径基本一致)。其光催化活性提高的原因归结为 $(1-q)\text{TiO}_2 + q\text{F}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} q\text{Ti}_{1-q}^{4+}\text{O}_{2-q}\text{F}_q^- + q/2\text{O}^{2-}$ 的反应机理。把部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} , 表面的 Ti^{3+} 在接近于导带底形成了一个新的电子接受能级。该电子接受能级俘获光生电子并且把其迁移到表面, 减小了光生电荷的复合几率, 从而提高了光催化活性^[40]。以 TiCl_4 为钛源, 在 HBr 和 CH_3OH 的混合溶液中, 通过水热法合成 Br^- 和 Cl^- 掺杂的 TiO_2 , 随着溶液中 HBr 的量的增加, 可以相继出现 TiO_2 的如下晶型: 纯锐钛矿、锐钛矿/金红石、纯金红石、金红石/板钛矿以及锐钛矿/金红石/板钛矿三相的混和。其中含 70% 锐钛矿和 30% 金红石的 TiO_2 在掺杂 Br^- 和 Cl^- 后其光吸收范围红移最多, 达到 430nm 左右; 同时其光解水制氢活性也是最高的, 在 UV 光照条件下, 其活性甚至高于 P-25^[41]。I 掺杂的 TiO_2 由于 I^+ 的离子半径 0.62nm 和 Ti^{4+} 的离子半径 0.64nm 很接近, I 离子的掺杂是 I^+ 晶格掺杂替代了部分 Ti^{4+} , 同时还有部分 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} 以保证 I^+ 替代 Ti^{4+} 后的电中性。这个晶格掺杂也可以从 I 3d⁵ 的 XPS 在 627.5eV 处出现的强峰推知。 I^+ 掺杂后的 TiO_2 在 773K 温度下处理的吸收边红移到 441nm^[42]。

还有几种阴离子同时掺杂和阳离子与阴离子混和的掺杂形式, 如 N、F 同时掺杂 TiO_2 形成的 $\text{TiN}_x\text{O}_y\text{F}_z$ ^[43]。金属离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Al^{3+}) 与 N 同时掺杂的 TiO_2 , 通过 XPS 和 ESR(electron spin resonance) 分析表明 N 是以间隙掺杂形式分布在 TiO_2 晶格间, 并且由于晶格间 N 的顺磁性导致了其可见光化^[24]。在还原气氛 H_2 (2torr) 中, 673K 下用 radio-frequency discharge (13.65MHz、500W) 对 TiO_2 进行等离子体化 10—60min。经过等离子化后的粉末呈浅黄色, 吸收边扩展到约 600nm。通过这种方式可见光化的原因源于在 H_2 气氛中, 部分还原了 Ti^{4+} , 形成了 O 空位。由氧空位在原带隙中形成了高于原价带 2.02—2.45eV 的电子受体能级, 从而能响应可见光^[44]。S 和 C 同时掺杂的 SrTiO_3 吸收边从掺杂前的 390nm 红移到 600nm 左右, FT-IR、TG 以及 XPS 测试分析表明, S、C 是以晶格掺杂的形式掺入, 同时 S 2p 在 168eV 和

165.7eV 处的结合能分别对应了 S 的 S^{4+} 和 S^{2+} 价态, 原子浓度分别为 0.61% 和 0.95%。C 1s 在 288eV 结合能对应 C 的 C^{4+} 价态, 原子浓度为 1.45%, 这也是非金属离子形成阳离子掺杂的典型例子^[37]。

由上所述, 阴离子掺杂对原有能带结构的影响多为同原有的价带形成了杂化, 扩展了其价带, 从而抬升了价带顶, 缩短了带隙。由于杂化形成的能带更有利于空穴的迁移, 其量子效率比金属离子掺杂高, 掺杂对光催化活性的影响还取决于掺杂离子特性(电负性、离子半径、掺杂离子在客体物质晶格中的能级和它们的 d 电子构型等)、掺杂浓度和掺杂的分布。但阴离子掺杂也有其缺陷, 一般掺杂浓度较低, 可见光化红移程度有限, 同时存在光化学反应过程中不稳定等问题。

5 固熔体

通过形成固熔体来调控能带结构是开发可见光响应光催化剂的有效手段。前驱物在高温固相反应过程中, 离子间通过相互晶格渗入形成新的晶格, 其电子结构也在前驱物间得以中和或者重组。例如通过把 Ga_2O_3 和 ZnO 的混合粉末在 NH_3 气流氮化, 形成具有纤锌矿结构的 GaN 和 ZnO 的固熔体 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 。前驱物 GaN 的带隙为 3.4eV, ZnO 的带隙为 3.2eV, 两者形成的固熔体随着 Zn 和 O 比例的增加, 吸收边红移, 当 Zn 的原子比为 13% 时, 其带隙为 2.58eV。DFT 计算表明: $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 的导带底主要由 Ga 4s4p 轨道组成, 价带顶则由 N 2p 和 Zn 3d 组成。正是由于 Zn 3d 和 N 2p 电子之间的 p-d 排斥作用, 延展了价带宽度, 从而其带隙变窄^[45], 并且该固熔体在同时负载 Cr 和 Rh 的氧化物后, 实现了在可见光下完全分解纯水, 在 420—440 nm 波段的量子效率达到 2.5%。该成果发表在 2006 年 *Nature* 上, 展示了利用太阳能光解水制氢的令人瞩目的进展^[46]。由 AgNO_3 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 通入 H_2S 气体硫化得到黄色纤锌矿结构的 Ag-In-Zn 的固熔体 $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$, 带隙为 2.3eV, 价带由 S 3p 和 Ag 4d 轨道组成, 导带由 Zn 4s 和 In 5s 轨道组成^[47]。以 ZnS 和 CuInS_2 通过高温固相形成的固熔体 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$, 当 $x = 0.09$ 时其带隙为 2.3eV。DFT 量子计算结果表明该固熔体的导带由 In 的 5s5p 杂化以及 Zn 4s4p 的杂化组成, 而价带由 Cu 3d 和 S 3p 组成^[48], 其能带结构如图 2 所示。

固溶体 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ 中和了 ZnS 和 CuInS_2 的能带结构,形成了一个适宜的完全光解水的能带结构。其他的还有 $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ 三者形成的固溶体以及 ZnS 和 AgInS_2 形成的固溶体 $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ 等^[49,50]。

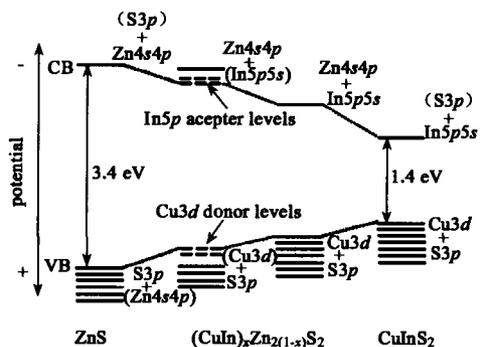


图 2 固溶体 $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ 以及 ZnS 、 CuInS_2 的能带结构图^[48]

Fig.2 Band structures for solid solution $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ and ZnS 、 CuInS_2 ^[48]

以上几种能带调控手段对能带结构的影响可以形象地表示如图 3 所示。阳离子掺杂在原有能隙中形成了新的不连续的电子供体能级(DL)或者受体能级(AL),而阴离子掺杂则主要贡献于对原有价带的扩展上,固溶体则在于中和或者重组两者的价带和导带,从而形成了一个介于两者之间的能带结构。

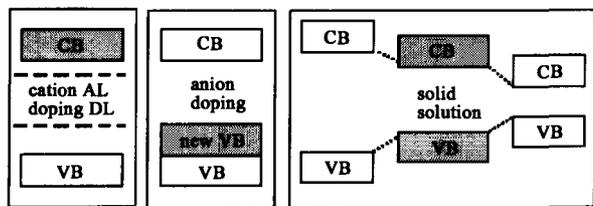


图 3 各种能带调变手段对能带结构的影响示意图

Fig.3 The schematic of the effect on the band structure by different band engineering methods

6 Z 型反应 (Z-scheme) 实现在可见光下完全分解水

由于有些能响应可见光的光催化剂要么只能氧化水产生 O_2 ,要么只能还原 H_2O 产生 H_2 ,由此而启发的模拟自然界绿色植物光合作用过程中的双质子过程来连接两个半反应以实现完全光解水的过程称为 Z 型系统(Z-scheme system)。在 Z 型系统中,利用两种都能响应可见光的光催化剂,在两个反应空间里分别实现氧化或者还原 H_2O 的过程,两个反应空

间由氧化还原对中间体电子传递。该氧化还原对分别是两个单元反应的电子供体或者受体,从而实现在可见光下完全光解水,其示意图如图 4 所示。图中作为电子中间体的氧化还原对 ox./red. 在 PS1 产氢单元中有效地俘获了光生空穴而氧化,而在 PS2 产氧单元中该氧化还原对则更容易被光生电子还原,从而完成两个单元单向反应的电子传递,实现系统的完全光解水。Kato 等^[51]把 $\text{Pt/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 作为在可见光下产生 H_2 的一个单元, BiVO_4 、 Bi_2MoO_6 和 WO_3 等皆可作为产生 O_2 的一个单元,同时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对作为电子中间体,实现了在可见光下按 2:1 的产率光解水产生 H_2 和 O_2 ,其量子产率在 440nm 分别达到 0.3、0.2 和 0.2%。Sayama 等^[18,52,53]以 Pt-WO_3 为产氧单元, Pt-SrTiO_3 (Cr-Ta 掺杂)为产氢单元, IO_3^-/I^- 作为电子中间体,在可见光下实现了完全光解水生成摩尔比为 2:1 的 H_2 和 O_2 ,在 420.7nm 处的量子效率约为 0.1%。

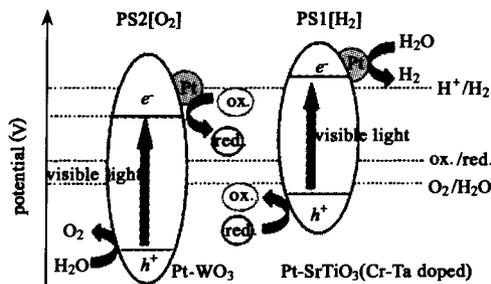


图 4 Z 型反应示意图^[52]

Fig.4 Schematic of Z-scheme system^[52]

Z 型反应由于产 H_2 和产 O_2 是在不同的催化剂上,不同的活性位产生,有效地抑制了分解水逆反应的进行。Z 型反应的关键是要构筑合适的两个反应单元,匹配的电子中间体,反应单元能单向的高量子产率氧化或者还原 H_2O ,同时选择的电子中间体的氧化还原电位分别能满足两个单元中作为电子供体和受体的需要。

7 可见光响应的单相光催化剂

由于通过各种离子掺杂等手段调控能带结构的光催化剂在反应过程中存在不稳定性,掺杂离子形成新的俘获中心从而降低量子效率,开发没有任何掺杂就能响应可见光的单相光催化剂越发重要。

单相金属硫化物如 CdS 和 CdSe 虽有适宜的带隙能很好地响应可见光,但由于 S^{2-} 和 Se^{2-} 阴离子

比水易于被氧化,所以不能氧化水产生氧,同时自身易被氧化,具有光溶性。在改善 CdS 的稳定性及其光解水制氢活性方面,本课题组前期的工作通过直接阳离子交换以及硫化过程,把 CdS 柱撑入具有层状结构的 $K_2Ti_4O_9$ 以及 $KTiNbO_5$ 的层间,在层间形成纳米级的 CdS 柱撑结构,不仅改善了 CdS 的稳定性,而且光生电子快速从 CdS 迁移到层板,从而大大的提高了光催化制氢活性^[54,55]。单相硫化物如 $Sm_2Ti_2S_2O_5$ 粉晶,其吸收边达到 600nm,带隙约为 2.1eV。通过 DFT 对其电子结构作第一原理的量子计算表明其价带为 O 2p 与 S 3p 的杂化以及局域的 Sm 4f 轨道,导带为 Ti 3d 和局域的 Sm 4f 轨道^[56]。同时该系列的镧系物 $Ln_2Ti_2S_2O_5$ (Ln = Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho 和 Er)也都显示了在可见光下氧化还原 H_2O 的光催化活性^[57]。Kudo 等^[14]以 Ta_2O_5 为前体, NH_3 为 N 源氮化得到吸收边可达 600nm 的单相氮氧化物 Ta_3N_5 ,进一步分析得知该催化剂的导带底和价带顶的电极电位分别为 -0.2eV 和 1.8eV (Vs NHE),具有完全分解水的适宜能带结构。其他的 Ti 基的氮氧化物 $LaTiO_2N$ ^[58],也能响应可见光 (420—600nm) 光解水。

具有钙钛矿层状结构的单相化合物 $PbBi_2Nb_2O_9$,吸收边达到 431nm,利用 Wien 97 软件包对其能带结构作第一原理计算,得出其导带主要由 Nb 4d 轨道构成,而价带主要由 O 2p 和 Bi 6s 和 Pb 6s 杂化而成^[59]。Zou 等^[60,61]合成的具有钨锰铁矿结构的 $InMO_4$ (M = V、Nb、Ta),带隙分别为 1.9eV、2.5eV、2.6eV。因为 In 5s 与 O 2p 的杂化,其价带得以提升,从而可以响应可见光,其光催化活性的差异归因于其导带结构上的差异。同时在此基础上,通过 Ni 对 $InTaO_4$ 的掺杂以及助催化剂 NiO_x 的负载,更是率先实现了在可见光下完全光解纯水产生摩尔比为 2:1 的 H_2 和 O_2 ,在 402nm 光照条件下的量子效率达到 0.66%^[61]。

具有层状结构的单斜晶系的 $AgInW_2O_8$,带隙约为 3.12eV,认为其 Ag 4d 和 O 2p 的杂化轨道构成了价带顶,同时 W 5d 以及 Ag 5s 与 In 5s 的杂化轨道构成了两个可能的导带,认为在可见光下的活性缘于电子跃迁到 W 5d,而在紫外光下,则跃迁到 Ag 5s 与 In 5s 形成的杂化轨道^[62]。

其他的如钨铁矿型的 NiM_2O_6 (M = Nb、Ta)、 $In_{12}NiCr_2Ti_{10}O_{42}$ ^[63] 以及具有烧绿石结构的 Ga_2BiTaO_7 、 Bi_2MnNbO_7 (M = Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+}) 都展示了很好的可

见光相应特性^[64]。

本课题组通过高温固相反应合成的半导体光催化剂 $K_4Ce_2M_{10}O_{30}$ (M = Ta、Nb)^[65],XRD 分析确定该系物质为四方晶系的钨青铜结构。UV-vis 吸收光谱显示该系光催化剂的吸收边分别达到 540nm (M = Ta) 和 690nm (M = Nb),能很好地响应可见光。通过其吸收边推知其带隙大约为 2.3eV 和 1.8eV。在光解水制氢活性的测试中,该系列催化剂能响应可见光 ($\lambda > 420nm$),在含有正孔俘获剂 Na_2SO_3 的溶液中能稳定产生 H_2 ,并且在担载 Pt、 RuO_2 以及 NiO (NiO_x) 等助催化剂后光解水制氢活性有显著的提高,同时在电子受体 $AgNO_3$ 溶液中能产生 O_2 。说明该系催化剂不仅能响应可见光,并且其价带和导带位置能满足完全分解水的电位需要。通过 MS 中的 CASTEP 模块,基于密度泛函理论 DFT (density function theory)、平面波赝势 PWP (plane-wave pseudopotential) 以及广义梯度近似 GGA (generalized gradient approximation) 作第一原理计算,结果表明该系光催化剂的能带结构为:导带主要由 Ta 5d (Nb 4d) 组成,处于高能级的电子未占据态的 Ce 4f 与其

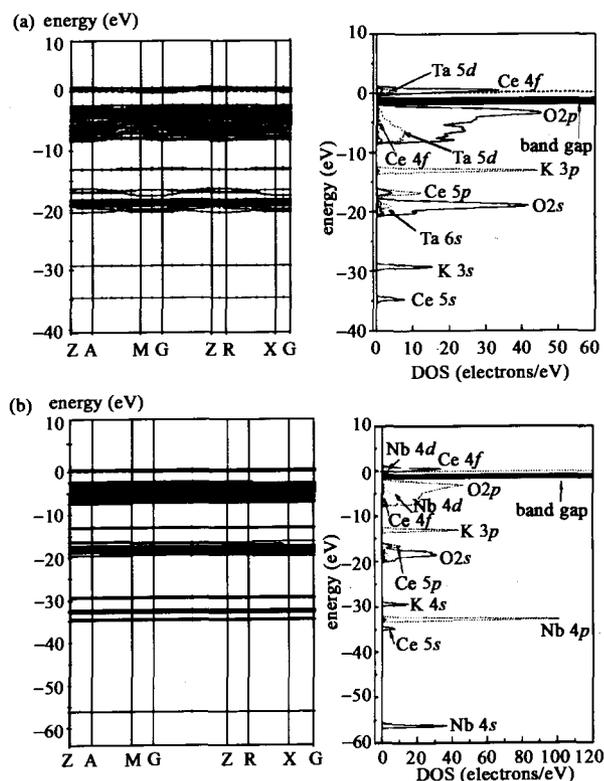


图 5 $K_4Ce_2M_{10}O_{30}$ (M = Ta、Nb) 能带结构以及态密度^[65]
Fig.5 Band dispersion and density of states of $K_4Ce_2M_{10}O_{30}$ (M = Ta, Nb) (a) for M = Ta, (b) for M = Nb^[65]

有很明显的重叠。但由于其高度局域特性,不能很好的参与光生电子在导带的传导,从而其对光催化活性的贡献很小。而价带则由 O 2p 与 Ta 5d(Nb 4d)的杂化轨道组成,同时电子占据态的 Ce 4f 对该杂化轨道有贡献。各个电子轨道对能带结构的贡献决定了该系列可见光响应光催化剂的光物理和光催化特性。其能带结构及态密度如图 5 所示。价带因为 O 2p 与 Ce 4f 以及 Ta 5d 或者 Nb 4d 的杂化而得到提高,从而导致了该系列的氧化物相比其他的钽酸盐、铌酸盐的带隙变窄,从而可响应可见光。

8 结语与展望

综上所述,通过各种离子掺杂等手段调控光催化剂能带结构,使之可见光化的工作主要集中于 TiO₂。不管是现在还是将来 TiO₂ 都是光催化领域中最为重要的光催化剂之一,因为其价廉易得、应用广泛、活性高、稳定性好且无毒副作用。但是其面临的最首要的问题就是带隙过宽,不能响应可见光,同时导带过低,光生电子的还原能力有限。在围绕 TiO₂ 的可见光化的修饰改性方面,阳离子掺杂和阴离子掺杂等能带调变手段广泛应用其上。但令人遗憾的是目前的掺杂面临可见光化程度有限,掺杂后活性变低,稳定性差以及量子产率低等问题。解决以上问题将是掺杂工作的重点。掺杂对光催化活性的影响主要取决于掺杂离子特性(电负性、离子半径、掺杂离子在主体物质晶格中的能级和他们的 d 电子构型等),掺杂类型(晶格掺杂、晶间掺杂等),掺杂浓度和掺杂的分布等。针对 TiO₂ 的掺杂,不仅要试探各种离子的掺杂,寻求最佳的离子,最佳的掺杂量以及最佳的掺杂工艺,更要针对目前已有实验的结果建立数据库,避免重复的工作,同时指导进一步的掺杂优化工作。

在对掺杂光催化剂的表征方面,常采用 UV-vis 和 XPS 等表征手段以及通过基于 DFT 理论的第一性原理计算得出其电子结构方面的信息。能带调控可见光化手段都可归因于原有带隙中新能级的形成或者对原有能带的杂化从而导致带隙(能隙)的缩短或者减小。晶体结构中不同的原子电负性、原子半径、骨架连接方式、晶系和晶胞参数等都会影响光催化剂中光生电荷的迁移以及光催化活性。这些都可以通过晶体结构建模,以及随后的电子结构的计算得以体现。电子结构通常可以通过基于密度泛函理论的第一性原理计算来描述分析,其结果可以得知光催化剂的理论带隙、能带结构组成以及光激发跃

迁特性等。要从分子和电子层面上来设计光催化剂,需在已知大量材料的结构与性能数据的基础上,结合材料物理和化学等理论知识来指导设计合成;同时也有赖于各种模拟计算手段的完善和提高。

由于各种能带调变手段的局限性,如可见光化程度有限、不连续的掺杂能级不利于光生电荷的迁移、易复合等导致低的量子效率以及稳定性差等,开发无需任何掺杂和负载就能很好响应可见光的单相光催化剂愈显重要。仅仅具有适宜的能带结构(必要条件而不是充分条件)还不足以保证其高效的光解水活性,还应加强晶体结构(晶胞参数、配位情况、结晶度),表面特性(比表面积、活性位)与光解水制氢活性之间的研究,由此才能获得既有高效的可见光响应又有高量子效率的光解水制氢材料,真正实现光解水制氢的实际应用。

参 考 文 献

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37—38
- [2] Kudo A, Sayama K, Tanaka A. *J. Catal.*, 1989, 120 (2): 337—352
- [3] Kato H, Kudo A. *Catal. Today*, 2003, 78(1/4): 561—569
- [4] Sato J, Saito N, Nishiyama H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(26): 6061—6063
- [5] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(14): 4369—4375
- [6] Kudo A, Kato H, Tsuji I. *Chem. Lett.*, 2004, 33 (12): 1534—1539
- [7] Kato H, Kudo A. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(19): 5029—5034
- [8] Niishiro R, Kato H, Kudo A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7(10): 2241—2245
- [9] Konta R, Ishii T, Kato H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (26): 8992—8995
- [10] Kim J, Hwang D W, Kim H G, et al. *Top. Catal.*, 2005, 35(3/4): 295—303
- [11] Yin S, Zhang Q W, Saito F, et al. *Chem. Lett.*, 2003, 32(4): 358—359
- [12] Kudo A, Sekizawa M. *Chem. Commun.*, 2000, (15): 1371—1372
- [13] Kudo A, Sekizawa M. *Catal. Lett.*, 1999, 58 (4): 241—243
- [14] Hitoki G, Ishikawa A, Takata T, et al. *Chem. Lett.*, 2002, (7): 736—737
- [15] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, 2001, 293 (5528): 269—271
- [16] Lindgren T, Mwabora J M, Avendano E, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (24): 5709—5716
- [17] Yang T S, Yang M C, Shiu C B, et al. *Appl. Surf. Science*, 2006, 252 (10): 3729—3736
- [18] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (23): 5483—5486

- [19] Burda C, Lou Y B, Chen X B, et al. *Nano Lett.*, 2003, 3 (8): 1049—1051
- [20] Gole J L, Stout J D, Burda C, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (4): 1230—1240
- [21] Gole J L, Burda C, Fedorov A G, et al. *Rev. Adv. Mat. Sci.*, 2003, 5 (4): 265—269
- [22] Sakthivel S, Kisch H. *Chem. Phys. Chem.*, 2003, 4: 487—490
- [23] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 42 (4): 403—409
- [24] Sakatani Y, Ando H, Okusako K, et al. *J. Mater. Res.*, 2004, 19 (7): 2100—2108
- [25] Liu M Y, You W S, Lei Z B, et al. *Chem. Commun.*, 2004, 2192—2193
- [26] Yamasita D, Takata T, Hara M, et al. *Solid State Ionics*, 2004, 172 (1/4): 591—595
- [27] Takata T, Tanaka A, Hara M, et al. *Catal. Today*, 1998, 44 (1/4): 17—26
- [28] Hara M, Takata T, Kondo J N, et al. *Catal. Today*, 2004, 90 (3/4): 313—317
- [29] Sato J, Saito N, Yamada Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 (12): 4150—4151
- [30] Wang J S, Yin S, Komatsu M. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2005, 25 (13): 3207—3212
- [31] Khan S, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*, 2002, 297: 2243—2245
- [32] Sakthivel S, Kisch H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42 (40): 4908—4911
- [33] Choi Y, Umebayashi T, Yamamoto S, et al. *J. Mater. Science Lett.*, 2003, 22 (17): 1209—1211
- [34] Choi Y, Umebayashi T, Yoshikawa M. *J. Mater. Science*, 2004, 39 (5): 1837—1839
- [35] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *Chem. Lett.*, 2003, 32 (8): 772—773
- [36] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S, et al. *Chem. Lett.*, 2003, 32 (4): 330—331
- [37] Takeshita K, Yamashita A, Ishibashi T, et al. *J. Photoch. Photobio. A*, 2006, 177 (2/3): 269—275
- [38] Lin L, Lin W, Zhu Y X, et al. *Chem. Lett.*, 2005, 34 (3): 284—285
- [39] Zhao W, Ma W H, Chen C C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126 (15): 4782—4783
- [40] Xie Y B, Li P, Yuan C W. *J. Rare Earth*, 2002, 20 (6): 619—625
- [41] Luo H M, Takata T, Lee Y G, et al. *Chem. Mater.*, 2004, 16 (5): 846—849
- [42] Hong X T, Wang Z P, Cai W M, et al. *Chem. Mater.*, 2005, 17(6): 1548—1552
- [43] Nukumizu K, Nunoshige J, Takata T, et al. *Chem. Lett.*, 2003, 32 (2): 196—197
- [44] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, et al. *J. Mole. Catal. A: Chem.*, 2002, 161: 205—212
- [45] Maeda K, Takata T, Hara M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 (23): 8286—8287
- [46] Maeda K, Teramura K, Lu D L, et al. *Nature*, 2006, 440 (7082): 295—295
- [47] Kudo A, Tsuji I, Kato H. *Chem. Commun.*, 2002, 1958—1959
- [48] Tsuji I, Kato H, Kobayashi H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (15): 7323—7329
- [49] Tsuji I, Kato H, Kudo A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44 (23): 3565—3568
- [50] Tsuji I, Kato H, Kobayashi H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126 (41): 13406—13413
- [51] Kato H, Hori M, Konda R, et al. *Chem. Lett.*, 2004, 33 (10): 1348—1349
- [52] Sayama K, Mukasa K, Abe R, et al. *J. Photoch. Photobio. A*, 2002, 148(1/3): 71—77
- [53] Sayama K, Yoshida R, Kusama H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 277 (4): 387—391
- [54] Shangguan W F, Yoshida A. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2001, 69 (2): 189—194
- [55] Shangguan W F, Yoshida A. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106 (47): 12227—12230
- [56] Ishikawa A, Takata T, Kondo J N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (45): 13547—13553
- [57] Ishikawa A, Takata T, Matsumura T, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 2637—2642
- [58] Kasahara A, Nukumizu K, Takata T, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (3): 791—797
- [59] Kim H G, Hwang D W, Lee J S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126 (29): 8912—8913
- [60] Ye J H, Zou Z G, Arakawa H, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, 148: 79—83
- [61] Zou Z G, Ye J H, Arakawa H. *Nature*, 2001, 414: 625—627
- [62] Tang J W, Zou Z G, Ye J H. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (51): 14265—14269
- [63] Wang D F, Zou Z G, Ye J H. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 411 (4/6): 285—290
- [64] Zou Z G, Arakawa H. *J. Photoch. Photobio. A*, 2003, 158: 145—162
- [65] Tian M K, Shangguan W F, Yuan J, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, 309: 76—84