

TiO₂ 光催化剂的非金属离子修饰改性及其在水盐体系中的应用

靳治良, 吕功煊

(中国科学院 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)

摘 要: 金属离子掺杂、非金属离子掺杂、离子注入以及染料光敏化等方法都可不同程度地实现 TiO₂ 可见光化, 其中非金属掺杂 TiO₂ 可见光催化剂其可见光活性是不以损失 UV 光激发效率而可以独立存在的. 本文重点介绍了近年来非金属掺杂修饰改性 TiO₂ 光催化剂及本课题组在染料敏化半导体光催化制氢研究方面所取得的一些研究成果, 对非金属离子改性 TiO₂ 光催化剂的效能进行了整理分类. 构建以天然海水和盐湖卤水为应用背景的无电子给体的无机水盐廉价制氢反应体系, 是光催化走向实用化的一个新探索. 本文回顾了无机水盐制氢反应体系构建方面的研究成果, 并对未来光催化分解水的工作进行了展望.

关 键 词: TiO₂ 光催化剂; 非金属掺杂; 敏化; 水盐体系; 综述
中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Modification of TiO₂ Photocatalysts with Metalloid Anions and the Application in Salt Solution System

JIN Zhi-Liang, LÜ Gong-Xuan

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

Abstract: The progress was made in the area of extending the light absorption of TiO₂ into visible light region by methods of metal cation doping, metalloid anion doping, ion implantation and photosensitization. The particular advantage of metalloid anion doping was that the visible-light-activities can be obtained without the loss of UV-light activities. This article mainly summarized the recent progress in TiO₂ modification by means of metalloid anion doping and the advance in photocatalytic hydrogen production with the photosensitization semiconductor made in our group. In addition, the effect of metalloid anion doped TiO₂ in response to visible light was classified and evaluated. Based on the fact that the construction of inorganic salt-water splitting system without electron donors is a new subject with a view to practical research, the recent advance in the construction of inorganic salt-water splitting system is briefly reviewed while the prospects and existing problems especially for TiO₂ photocatalyst are also addressed.

Key words: TiO₂ photocatalyst; metalloid anion doping; photosensitization; salt solution; review

从直接利用太阳能的角度出发, 构筑光谱响应范围较宽的光催化材料, 已成为光催化研究的核心

内容. TiO₂ 基于其良好的物理、化学特性而成为光催化的首选材料, 作为光催化剂使用的 TiO₂ 已有了

收稿日期: 2010-09-20; 收到修改稿日期: 2010-12-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划) (2007CB613305, 2009CB220003, 2009AA05Z117); 中国科学院太阳能行动计划(KGCX2-YW-390-1, KGCX2-YW-390-3) 973Program (2007CB613305, 2009CB220003, 2009AA05Z117); Chinese Academy of Sciences Solar Programme (KGCX2-YW-390-1, KGCX2-YW-390-3)

作者简介: 靳治良(1966-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: jzlwu@lzb.ac.cn

通讯作者: 吕功煊, 研究员. E-mail: gxlu@lzb.ac.cn

商业化生产并制定了产品标准(Degussa P25)^[1]. 通过贵金属离子、过渡金属离子及非金属离子掺杂、半导体耦合、染料敏化等方法可使 TiO₂ 的光谱响应范围得以扩展. 本文就非金属离子掺杂、染料敏化两种修饰改性 TiO₂ 光催化剂的研究成果以及它在光催化分解水盐体系制氢中的应用研究做一评述.

1 TiO₂ 的非金属离子修饰改性

1.1 通过能带设计拓展 TiO₂ 的光谱响应范围

能带设计的主要思路如图 1 所示^[2]. 对于稳定的氧化物半导体如 TiO₂ 来说, 其导带位置通常是由金属阳离子的 d^0-d^{10} 最低空轨道所决定, 其价带位置虽与晶体结构及金属离子与氧的键合作用有关, 但主要还是由 O_{2p} 轨道($ca.+3eV$)构成. 能带设计时希望做到如下几点^[2]: ① 元素掺杂形成电子能带(主要是通过金属离子掺杂实现). ② 构筑新价带(主要是通过非金属离子掺杂实现): 引入某些原子(如 TiO₂ 中掺入 N, S 等), 掺杂离子电子轨道(如 N_{2p}, S_{3p})部分取代 O_{2p} 轨道而构筑一个相对较高的价带, 从而使得氧化物半导体的带隙变窄, 受光激发的阈值降低, 达到增强可见光响应之目的. ③ 改变固溶体组分构成以调控其能带结构.

非金属掺杂 TiO₂ 催化剂的可见光活性是不以损失 UV 光激发效率而可以独立存在的. 但它同时也隐含着一些矛盾和不足, 譬如非金属离子掺杂 TiO₂ 受可见光激发后的价带空穴氧化性下降, 另外

其稳定性, 特别是掺杂原子的流失情况尚需充足的实验事实来佐证^[2].

B 掺杂 Moon 等^[3]在 Ar 气氛下将乙二醇钛与硼酸溶于乙醇溶液中, 采用溶胶-凝胶法并在 1137K 下焙烧制得 B/TiO₂ 光催化剂, 紫外-可见吸收光谱表征其吸收强度在红移的基础上有一定增长; Zhao 等^[4]通过二元修饰即将 B 掺入 TiO₂, 并在其上负载 Ni₂O₃ 用于降解有机污染物得到了较高的可见光区催化活性; 笔者采用原位-浸渍-光沉积法制备了 B 掺杂 Pt/TiO₂ 光催化剂, UV-Vis 吸收谱带有一定的红移, 且应用于三元体系 K⁺, Mg²⁺/B₄O₇²⁻-H₂O 光催化分解水制氢得到了较高的氢气产率^[5]. Su 等^[6]采用化学气相沉积法将硼掺杂到 TiO₂ 纳米管中, 一定程度的增强了在可见和紫外光区的光吸收能力. Finazzi 等^[7]对硼掺杂锐钛矿 TiO₂ 光催化剂的电子结构进行了密度功函理论计算, 在假定 B 原子替代 O 原子进入锐钛矿体相晶格的前提下, 会在[BTi₃]中心点形成顺磁性缺陷, 从而形成中间能级带.

C 掺杂 Kisch 等^[8]以钛醇盐作为前驱体并控制煅烧温度(max 250℃), 得到含有类似焦炭的残留炭物种的具有可见光活性的 TiO₂ 光催化剂. Khan 等^[9]通过控制 CH₄ 和 O₂ 的流量, 以近 850℃ 的火焰煅烧 0.25mm 的金属钛片, 发现在煅烧产物 TiO₂ 中, 一部分晶格氧被碳所取代, 其组成可表达为 TiO_{1.85}C_{0.15}. 这种 C 掺杂 TiO₂ 的带隙为 2.32eV(TiO₂ 为 3.2eV), UV-Vis 吸收光谱具有两个吸收带边, 分别为 440 和 535nm, 对应 2.82 和 2.32eV 的禁带宽度. Sakthivel 等^[10]用羟化四丁基铵逐滴加到 TiCl₄ 溶液中制备得到了 C 掺杂 TiO₂ 光催化剂, 同比条件下可见光催化降解 4-氯苯酚效率提高了 5 倍. Dong 等^[11]一步法合成了碳掺杂的介孔 C-TiO₂ 光催化剂. Mai 等^[12]采用溶胶-凝胶法制备了碳掺杂的薄膜 C-TiO₂ 光催化剂, 掺杂的薄膜 C-TiO₂ 光催化剂禁带宽度随着 C 掺杂量的增加而增大. Wang 等^[13]采用一种简单的两步模板法制备了介孔空心微球 C-TiO₂ 光催化剂. 近年来, C 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备工艺又有了新的发展, 其光催化性能有了新提高, 光谱响应范围有了新扩展, 所应用的催化体系有了新拓展, 限于篇幅在此不再引用叙述, 详细的内容可参阅文献[14-16].

N 掺杂 由于 N 与 O 的原子半径相近, 更容易取代 O 原子进入 TiO₂ 晶格, 因此, 非金属原子掺杂方面研究 N 掺杂的报道最多. Sato^[17]在 NH₄Cl 和 NH₄-OH 的气氛中焙烧 Ti(OH)₄ 得到了具有可见光活性 TiO₂, 他当时认为这是由于生成 NO_x 负载到

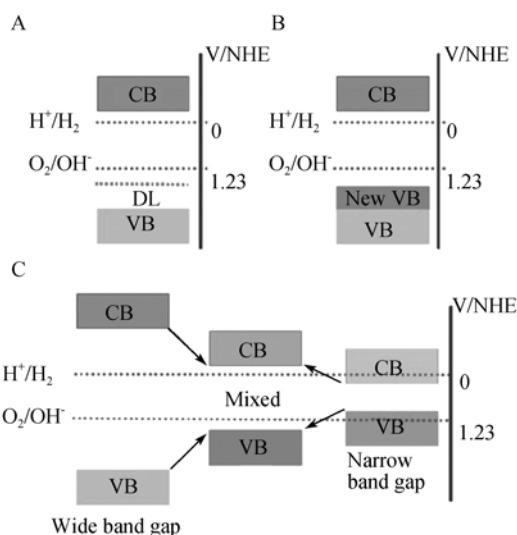


图 1 三种类型可见光响应光催化剂能带设计^[2]

Fig. 1 Three types of band engineering for the design of visible-light-driven photocatalysts^[2]

(a) Donor level formation by doping of foreign elements; (b) New stable valence band formation in a more negative position; (c) A controllable band formation by making a solid solution

TiO₂之上而使 TiO₂敏化所致. 相隔 15 年后, Asahi 等^[18]于 2001 年报道了 N 掺杂 TiO₂得到具有可见光响应的新型光催化剂, 采用乙醛为模拟物在可见光(>436nm)下做光催化降解实验, 验证 TiO_{2-x}N_x有明显的可见光响应和较高的光催化活性, 且这种活性是不以牺牲 UV 光激发效率而存在的. Li 等用水热法合成了氮掺杂的锐钛矿和板钛矿双晶相 N-TiO₂光催化剂^[19]. Ananpattarachai 等分别以二乙醇胺, 三乙胺和尿素为氮源制备了氮掺杂的 N-TiO₂光催化剂^[20]. Jayakumar 等报道了一种简单快速合成 N-TiO₂光催化剂的方法^[21]. Yu 等将 TiO₂纳米线在 600℃的 NH₃气氛中处理后, 得到了氮掺杂的 N-TiO₂纳米线光催化剂, 在光催化降解甲基橙实验中表现出了较高的光催化活性^[22]. 上述研究成果一经发表, 极大地激发了科学工作者的极大兴趣, 近年来, N 掺杂 TiO₂的研究论文频频出现, 文献[23–26]罗列了 N 掺杂 TiO₂可见光催化剂研究的最新动态.

F 掺杂 F 掺杂 TiO₂的研究较多的是以 NH₄F 为前驱体而进行的. Hattori 等^[27]较早且较为系统地研究了 F 掺杂 TiO₂的制备及光催化性能的研究. Yu 等^[28–29]在 NH₄F-H₂O 溶液中水解钛酸四异丙酯 {[(CH₃)₂CH]₄C₆H₂}得到了 F 掺杂 TiO₂光催化剂, 研究发现 F 的掺杂除了赋予 TiO₂光催化剂可见光活性外, 它还对 TiO₂由锐钛矿相向金红石相的转化有很好的抑制作用. Wu 等^[30]将钛片在含有 NaF 的水蒸气中低温氧化制备了 F 掺杂 TiO₂, 无论在紫外光还是可见光下, 其在光诱导分解水产生氢氧中的光电流与 P25 相比都有很大的提高. Li 等^[31]采用喷雾热解的方法从 H₂TiF₆水溶液中制备了 F-doped TiO₂(FTO)颗粒. 最近 Lv 等^[32]利用 TiCl₄醇解, 制备了具有高热稳定性的氟掺杂 F-TiO₂锐钛矿光催化剂. Liu 等^[33]采用两步模板水热法合成了碘掺杂介孔双晶相结构 I-TiO₂光催化剂. Yang 等^[34]采用密度功函数理论, 详细计算和分析了卤素原子 X(X=F, Cl, Br, I)掺杂的 X-TiO₂光催化剂的电子结构、能带位置、禁带宽度、首选掺杂位等方面, 并理论预测了卤素原子掺杂难易顺序为 F < Cl < Br < I.

S 掺杂 Wu 等^[35]用拉曼光谱和紫外-可见吸收光谱研究了不同 S 掺杂量的 S-TiO₂光催化剂. Hamadanian 等^[36]以硫脲为 S 源制备了 S-TiO₂光催化剂, S 掺杂不仅使 TiO₂光催化剂吸收范围扩展到可见光区域, 而且能够提高锐钛矿向金红石转变温度. 新近许多新型硫化物光催化剂的制备, 成为可见光响应光催化剂合成研究的新亮点, 如 Lei 等^[37]采用水热合成法制备出具有较高可见光产氢活性的

ZnIn₂S₄光催化剂; Ishikawa 在真空环境下高温固相制备了 S、Sm 共掺杂具有可见光响应且能在牺牲剂存在下分解水放氢的 Sm₂Ti₂S₂O₅光催化剂^[38]; Kudo 等^[39]通过共沉淀和高温真空焙烧合成了 AgInZn₇S₉光催化剂.

P 掺杂 Yu 等通过在水解和浓缩 Ti(OC₂H₅)₄时加入 H₃PO₄的方法合成了 P 掺杂的 TiO₂^[40–41]. Shi 等^[42]以 NaH₂PO₄为磷的前驱体采用溶胶-凝胶法制备了 P-doped TiO₂, P 是以+5 价存在, 替代了 TiO₂晶格中的部分 Ti⁴⁺, P 的掺杂能有效地抑制 TiO₂颗粒的生长, 增加比表面积, 同时由于 P⁵⁺可作为电子陷阱捕获光生电子, 因此光生载流子的复合速率受到了抑制. Zheng 等^[43]也研究了磷掺杂对 TiO₂物理化学和光催化性能的影响, 取得了相似的实验结论.

非金属原子共掺杂 非金属离子掺杂 TiO₂光催化剂的研究, 也只是近几年来才开始的工作, 并迅速成为光催化研究的一个新热点. 掺杂非金属离子的研究已经涵盖了除 H、Te、惰性元素(不含 Ar)以外的所有元素, 并且已经出现了两种非金属元素共掺杂以获得物理化学性能更稳定、可见光响应更强烈的高效光催化剂的新动向, 譬如 S、C 共掺杂^[44]; Br、Cl 共掺杂^[45]; N、F 共掺杂^[46]等. 最近还有 P、I 掺杂改性 TiO₂光催化剂的报道^[47]. 需要说明的是, 有报道发现 Ar 的掺杂不发生可见光响应^[48], 但目前尚无重复实验来证明. 图 2 显示了若干种非金属离子掺杂 TiO₂光催化剂的可见光响应光谱.

1.2 染料敏化

通过化学键吸附于半导体表面的染料分子能够有效地拓宽半导体的光谱响应范围. 1991 年, Grätzel 将联吡啶钌/TiO₂体系用于光化学电池中, 得到了 10%的光电转化效率, 并在此后的研究中取得了一系列重大进展^[49–50]. 近年来, 中科院兰州化

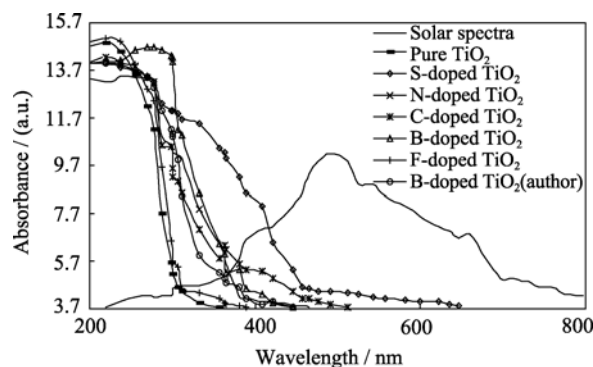


图 2 非金属掺杂 TiO₂光催化剂的紫外-可见吸收光谱
Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of several metalloid anion doped-TiO₂
(Spectra of B-doped TiO₂, C-doped TiO₂, N-doped TiO₂, F-doped TiO₂ and S-doped TiO₂ from Ref. [3], [10], [18], [32] and [36], respectively)

物所吕功煊课题组在染料敏化光催化还原水制氢方面也取得了一些新进展^[51-61]。如 Jin 等^[51]用曙红作敏化剂, 二氧化钛作为敏化剂吸附基底, CuO 作为析氢催化剂, 分别以三乙醇胺、二乙醇胺、三乙胺作为电子给体, 考察了上述体系可见光光催化还原水制氢的性能, 表观产氢量子效率可高达 5.1%; 研究了不同助催化剂(Pt、Rh 和 Ru)对光敏化析氢性能的影响, 贵金属不仅作为析氢活性中心, 而且还能够显著提高敏化剂在二氧化钛表面的吸附量, 进而显著提高析氢活性^[52]; Li 等^[53-55]研究了染料敏化一维纳米材料(钛酸钠纳米管, 多壁碳纳米管)可见光光催化还原水制氢, 认为催化剂的形貌及其表面的官能团对析氢性能有显著影响; 研究了染料敏化的 Ti-MCM-41 分子筛催化剂的光催化还原水制氢性能, 在可见光下($\lambda \geq 420$ nm)最高产氢量子效率可达 12.0%^[55]; Zhang 等研究了在无其它电子介质基体材料的条件下, 利用孟加拉玫瑰红敏化 Pt 催化剂光催化分解水产氢性能和作用机理, 可见光条件下($\lambda > 420$ nm)最高产氢速率为 $56.9 \mu\text{mol/h}$, 表观量子效率为 11.3%^[56]; 研究了曙红和坡缕石(palygorskite)杂化材料敏化光沉积 Pt 的光催化产氢机理^[57]; Li 等利用曙红- Fe^{3+} 耦合效应, 在 Pt/TiO₂ 表面构建了多层染料敏化的 Eosin Y- Fe^{3+} -Pt/TiO₂ 可见光光催化析氢反应体系^[58], 曙红- Fe^{3+} 耦合不仅表现在曙红和 Fe^{3+} 之间的相互作用, 而且也表现在 Fe^{3+} 耦合会引起曙红分子空间立体结构的变化, 从而在光吸收性能方面表面出差异性。

杂多酸(HPA)常被用作酸碱、氧化还原或双功能催化剂。在适当的条件下, HPA 受紫外光照射激发后, 可被还原为相应的杂多蓝(HPB), HPB 在可见区具有两个典型的吸收带(约 460~480 nm 和 730~750 nm)。它能够被氢质子氧化并产生氢气, 即 $\text{w}_{12}^{4-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{w}_{12}^{3-} + 1/2\text{H}_2$ 。一些杂多酸类化合物被作为光催化剂用以氧化水中有机污染物或光催化还原 Hg, Cu, Pd 等离子(参见图 3 所示)。

本课题组利用杂多蓝对 Pt/TiO₂ 的光敏作用研究了一系列 Keggin-结构的杂多蓝阴离子($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (PTB), $\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (GTB), $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (STB), $\text{BW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ (BTB))敏化 Pt/TiO₂ 光催化剂的可见光析氢反应性能和光电化学行为^[59-60]; 研究了缺陷型 Wells Dawson 结构杂多酸(HPA)阴离子 $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ (缩写 P_2W_{17})表面改性 Pt/TiO₂ 可见光光催化性能以及常见几种阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对光催化析氢效率的影响^[61]。

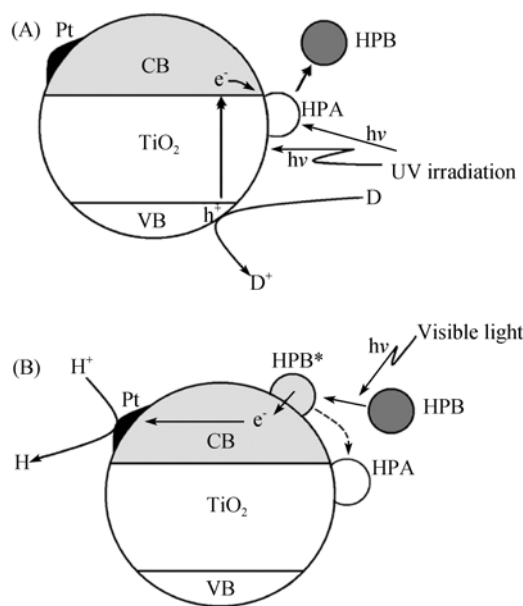


图 3 杂多蓝敏化 Pt/TiO₂ 光催化剂过程电荷激发和传递机理

Fig. 3 Schematic diagram representing the photoinduced charge transfer process in heteropoly blue (HPB)-Pt/TiO₂ system

2 无机水盐制氢反应体系

光催化制氢反应体系常常需要加入某些电子给体方能较高效率的进行。通过无机水盐制氢反应体系的构建, 特别是以天然海水和盐湖卤水为背景的水盐体系的研究, 人们希望能够建立一个无电子给体的廉价易得的制氢体系, 为光催化走向实用化探索一种新途径。

无机水盐体系用于光催化分解水制氢的研究, 早在 20 多年前就有人在探索, 但目前为止真正能够实现加速放氢的水盐体系仅有为数不多的报道^[1]。1995 年, Hoffmann 等^[1]较为全面细致的总结了无机水盐体系用于光催化分解水制氢的研究成果, 包括氨水、铬离子、铜离子、氰化物、铁离子、卤素阴离子、硝酸盐、亚硝酸盐以及硫酸盐等等, 但这些体系大多不能放氢或者放氢效率很低。在目前研究中, 能够得到较高产氢效率的无机体系有 Na_2S 、 K_2S 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 Na_2SO_4 、KI、KSCN 等无机水盐环境, 其中在 Na_2S 、 K_2S 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液中产氢效率并不低, 是人们较常采用的一个反应体系, 展现了一定的研究价值。1980 年, Sato 等^[62]将 Pt/TiO₂ 表面覆盖 NaOH 在水蒸气中进行光分解, 发现了氢气和氧气同时产生, 与此同时 Kawai 等^[63]利用 TiO₂ 表面同时负载 Pt 和 RuO₂ 的光催化剂得到了水的分解。Sayama 等^[64]报道了高浓度 Na_2CO_3 水盐体系基于 Pt/TiO₂ 的光催化分解水高效

放氢的研究结果;此后,同样是这一体系基于其它若干种不同的光催化剂均获得了较高的产氢速率^[65-66]. Ohno^[67]和 Abe^[68-69]等报道了极低浓度碘离子水盐体系基于 Pt/TiO_2 光催化剂的光催化分解水研究; Ohmori 等^[70]较早的研究了硫酸根、亚硫酸根等无机阴离子作为电子给体的光催化分解水制氢反应. Galinska^[71]以负载 0.3 wt%Pt 的二氧化钛为光催化剂,比较了不同牺牲剂对光催化析氢的影响, I^- 、 IO_3^- 为电子给体时,产生析氧反应,氢气不析出或析出极少;而以 EDTA、 Na_2S 为电子给体时析出氢气,同时有少量氧析出. 此外如前所述 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系也表现了较高的产氢效率且在应用于 CdS 光催化剂时具有抗光腐蚀的作用^[72]. 作者曾以饱和四硼酸钾溶液(13.66 wt% $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)富硼盐湖卤水体系进行光催化分解水制氢的研究,发现该体系能使放氢速率有较大地提高,反应前后体系中四硼酸钾的化学组成和分子结构均未发生改变^[5]. 这些研究表明反应体系,特别是反应介质的离子强度、离子构成的特殊的电化学环境和特殊的反应区域也许会对光催化分解水这一反应有特殊作用. 此外, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 组成的两步激发光催化分解水制氢悬浮体系的研究也有较多报道^[73-76]. Arakawa 等^[77]研究了 IO_3^-/I^- 基于 Pt/TiO_2 光催化剂的分解水制氢反应体系,在该体系中, H_2 的还原产生是伴随着碘负离子被氧化成 IO_3^- 而实现的, O_2 的产生是以 IO_3^- 生成碘负离子为前提而得来的. Li 等详细研究了曙红、 Fe^{3+} 在光催化反应中的协同作用机理及以乙二醇作电子给体模拟海水体系制氢反应过程^[58,78-79]. Makita 等^[80]探索了染料敏化与模拟海水光催化结合的可能性. Lee 等^[81-82]研究了 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 CdS/TiO_2 、 Fe_2O_3 薄膜催化剂的光催化天然海水制氢的可能性.

3 展望

光催化高效分解水制氢,既具有巨大的应用前景,同时又极具挑战,是一个涉及多学科的基础研究课题. 日本、美国、德国、英国和中国的研究者对包括 TiO_2 在内的光催化进行了大量的研究,从纳米 TiO_2 的制备到修饰改性再到实际应用,都进行了许多研究并取得了一系列研究成果. 在这一领域,我国的科学家勇敢迎接挑战并做出了自己创新性的贡献,一些方面的工作已经受到了国际上的重视.

目前光催化分解水制氢的研究中还存在着一些关键科学技术难题,而这些问题的解决则有赖于深入系统的基础研究,比较突出的问题有: ① 量子效

率低,难以实现光催化分解水制氢的实用化; ② 人们已经获得了一些关于光解水催化材料的信息,但是对于光催化分解水的催化反应机理、激发态光催化材料结构与性能的关系、材料组成和晶体结构对光催化性能影响的规律等基础性问题还不十分清楚. 以半导体能带理论为基础的光催化理论难以解释丰富多彩的实验现象,使得改进和开发新型高效光催化剂的研究盲目性很大,如何使理论成为指导实践的有力工具,还有一定的路要走; ③ 太阳能利用率低,宽禁带半导体材料虽然稳定,但是它只能在紫外线(约占太阳光谱 5%)辐照下工作,而窄禁带半导体材料又容易发生光腐蚀,极大地制约了太阳能光催化储存转化的应用,也是太阳能光催化实现产业化的瓶颈.

展望未来,可以从以下几方面进行深入系统的研究: ① 加强基础领域的研究,包括半导体光吸收的性质; 光生载流子分离、传输及反应等微观过程的机制; 光催化剂的化学稳定性; 发展原位检测技术,深入研究光催化分解水反应过程中反应物在催化剂表面的反应历程,检测反应中间产物,确定反应机理,揭示出 TiO_2 晶态结构、表面结构、能带结构等结构因素与其光催化性能的内在联系,为催化剂的设计提供理论指导. ② 借助于材料科学发展的新方法和新思路,制备高效、稳定、具有可见光响应的新型光催化剂; 加强学科间交叉融合,如借鉴生物光合过程、叠层太阳能电池、太阳能热解水和生物质制氢反应体系等,扩展光催化剂设计思路; 通过复合掺杂或插层等手段组装复合催化材料,使催化材料达到光催化性质、光电转化性质、光敏性质的协同作用,加强新型高效未知半导体光催化剂的设计和合成. ③ 构建新型高效光催化分解水循环反应体系. 探索新的研究手段和方法如耦合半反应等,构建新型、连续、稳定、高效的分解水制氢反应体系,实现电子牺牲剂的循环使用或无牺牲剂净消耗的可见光催化分解水过程,为光催化分解水制氢实用化做基础铺垫. ④ 重视光催化分解水制氢设备的研制,特别是光解反应器结构设计,设计新型实用化的光催化分解水制氢装置和反应系统,设计开发光催化反应合理的评价设备,为光催化技术从实验室研究阶段向大规模工业化过渡及完全投入实际应用做好硬件保证. 我们期望通过科研工作者的不懈努力,该领域的研究与应用能在不久的将来取得突破性的进展,最终实现太阳能光催化分解水制氢技术的产业化.

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [2] Kudo A, Kato H, Tsuji I. Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting. *Chemistry Letters*, 2004, **33**(12): 1534–1539.
- [3] Moon S C, Mametsuka H, Tabata S, *et al.* Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂. *Catalysis Today*, 2000, **58**(2/3): 125–132.
- [4] Zhao W, Ma W H, Zhao J C, *et al.* Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under visible irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**(15): 4782–4783.
- [5] Jin Z L, Lu G X. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution over Pt^x/TiO_{2-y}B_y Catalysts in a Ternary System of K⁺, Mg²⁺/B₄O₇²⁻/H₂O at 25°C. *Energy & Fuels*, 2005, **19**(3): 1126–1132.
- [6] Su Y L, Han S, Zhang X W, *et al.* Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO₂ nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **110**(2/3): 239–246.
- [7] Finazzi E, Di Valentin C, Pacchioni G. Boron-doped anatase TiO₂: pure and hybrid DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(1): 220–228.
- [8] Lettmann C, Hildenbrand K, Kisch H, *et al.* Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **32**(4): 215–227.
- [9] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 2002, **297**(5590): 2243–2245.
- [10] Sakthivel S, Kich H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003, **42**(40): 4908–4911.
- [11] Dong F, Wang H Q, Wu Z B. One-step "green" synthetic approach for mesoporous C-doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(38): 16717–16723.
- [12] Mai L X, Huang C M, Wang D W, *et al.* Effect of C doping on the structural and optical properties of Sol-Gel TiO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(22): 9285–9289.
- [13] Wang H Q, Wu Z B, Liu Y A. Simple two-step template approach for preparing carbon-doped mesoporous TiO₂ hollow microspheres. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(30): 13317–13324.
- [14] Janus M, Tryba B, Inagaki M, *et al.* New preparation of a carbon-TiO₂ photocatalyst by carbonization of n-hexane deposited on TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **52**(1): 61–67.
- [15] Colón G, Hidalgo M C, Macías M, *et al.* Enhancement of TiO₂/C photocatalytic activity by sulfate promotion. *Applied Catalysis B: General*, 2004, **259**(2): 235–243.
- [16] Jitianu A, Cacciaguerra T, Benoit R, *et al.* Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites. *Carbon*, 2004, **42**(5/6): 1147–1151.
- [17] Sato S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chemical Physics Letters*, 1986, **123**(1/2): 126–128.
- [18] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium Oxides. *Science*, 2001, **293**(5528): 269–271.
- [19] Li L, Liu C Y. Facile synthesis of anatase-brookite mixed-phase N-doped TiO₂ nanoparticles with high visible-light photocatalytic activity. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25**: 3727–3733.
- [20] Ananpattarachai J, Kajitvichyanukul P, Seraphin S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 253–261.
- [21] Jayakumar O D, Sasikala R, Betty C A, *et al.* A rapid method for the synthesis of nitrogen doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen generation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, **9**(8): 4663–4667.
- [22] Yu A M, Wu G J, Zhang F X, *et al.* Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanowires with visible light response. *Catalysis Letters*, 2009, **129**(3/4): 507–512.
- [23] Diwald O, Thompson T L, Yates Jr J T. The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(1): 52–57.
- [24] Premkumar J. Development of super-hydrophilicity on nitrogen-doped TiO₂ thin film surface by photoelectrochemical method under visible light. *Chemical Materials*, 2004, **16**(21): 3980–3981.
- [25] Gole J L, Stout J D. Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nano-scale. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(4): 1230–1240.
- [26] Chen X B, Burda C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(40): 15446–15449.
- [27] Hattori A, Shimoda K, Tada H, *et al.* Photoreactivity of Sol-Gel TiO₂ films formed on soda-lime glass substrates: effect of SiO₂ underlayer containing fluorine. *Langmuir*, 1999, **15**(16): 5422–5425.
- [28] Yu J C, Yu J, Ho W, *et al.* Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(10): 3808–3816.
- [29] Yu C, Yu J C, Chan M. Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182**(5): 1061–1069.
- [30] Wu G, Chen A. Direct growth of F-doped TiO₂ particulate thin films with high photocatalytic activity for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2008, **195**(1): 47–53.
- [31] Li D, Haneda H, Hishita S, *et al.* Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic ac-

- tivity for decomposition of gas-phase acetaldehyde. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, **126**(1): 69–77.
- [32] Lv Y Y, Yu L S, Huang H Y, *et al.* Preparation of F-doped titania nanoparticles with a highly thermally stable anatase phase by alcoholysis of TiCl₄. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(23): 9548–9552.
- [33] Liu G, Chen Z G, Dong C L, *et al.* Visible light photocatalyst: Iodine-doped mesoporous titania with a bicrystalline framework. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(42): 20823–20828.
- [34] Yang K S, Dai Y, Huang B B, *et al.* Density functional characterization of the band edges, the band gap states, and the preferred doping sites of halogen-doped TiO₂. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(20): 6528–6534.
- [35] Wu X W, Wu D J, Liu X. J. Optical investigation on sulfur-doping effects in titanium dioxide nanoparticles. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2009, **97**(1): 243–248.
- [36] Hamadian M, Reisi-Vanani A, Majedi A. Preparation and characterization of S-doped TiO₂ nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity. *Material Chemical Physics*, 2009, **116**(2/3): 376–382.
- [37] Lei Z B, You W S, Li C, *et al.* Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn₂S₄ catalyst synthesized by hydrothermal method. *Chemical Communications*, 2003, **17**: 2142–2143.
- [38] Ishikawa A, Takata T, Domen K, *et al.* Oxy sulfide Sm₂Ti₂S₂O₅ as a stable photocatalyst for water oxidation and reduction under visible light irradiation (650 nm). *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**(45): 13547–13553.
- [39] Kudo A, Tsuji I, Kato H. AgInZn₇S₉ solid solution photocatalyst for H₂ evolution from aqueous solution under visible light irradiation. *Chemical Communications*, 2002(17): 1958–1959.
- [40] Yu H F. Photocatalytic abilities of gel-derived P-doped TiO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68**(4): 600–607.
- [41] Yu H F. Phase development and photocatalytic ability of gel-derived P-doped TiO₂. *Journal of Materials Research*, 2007, **22**(9): 2565–2572.
- [42] Shi Q, Yang D, Jiang Z, *et al.* Visible-light photocatalytic regeneration of NADH using P-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, 2006, **43**(1-4): 44–48.
- [43] Zheng R Y, Lin L, Xie J L, *et al.* State of doped phosphorus and its influence on the physicochemical and photocatalytic properties of P-doped titania. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **112**(39): 15502–15509.
- [44] TachiKawa T, Tojo S, Majima T, *et al.* Photocatalytic oxidation reactivity of holes in the sulfur- and carbon-doped TiO₂ powders studied by time-resolved diffuse reflectance spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(50): 19299–19306.
- [45] Luo H M, Takata T, Yan Y S, *et al.* Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(5): 846–849.
- [46] Nukumizu K, Nunoshige J, Domen H, *et al.* TiN_xO₃F_z as a stable photocatalyst for water oxidation in visible light(<570nm). *Chemistry Letters*, 2003, **32**(3): 196–197.
- [47] Lin L, Lin W, Zhu Y X, *et al.* Phosphor-doped titania—a novel photocatalyst active in visible light. *Chemistry Letters*, 2005, **34**(4): 284–285.
- [48] Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, 2003, **216**(1/2): 505–516.
- [49] Regan B O, Grätzel M A. Low-cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–739.
- [50] Wang P, Nazeeruddin M K, Grätzel M. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nature Materials*, 2003, **2**(1): 402–407.
- [51] Jin Z L, Zhang X J, Li Y X, *et al.* 5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation. *Catalysis Communications*, 2007, **8**(8): 1267–1273.
- [52] Jin Z L, Zhang X J, Li Y X, *et al.* Improved quantum yield for photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation over eosin sensitized TiO₂—Investigation of different noble metal loading. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2006, **259**(1/2): 275–280.
- [53] Li Q Y, Chen L, Lu G X. Visible-light-induced photocatalytic hydrogen generation on dye-sensitized multiwalled carbon nanotube/Pt catalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(30): 11494–11499.
- [54] Li Q Y, Lu G X. Visible-light driven photocatalytic hydrogen generation on Eosin Y-sensitized Pt-loaded nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2007, **266**(1/2): 75–79.
- [55] Li Q Y, Jin Z L, Peng Z G, *et al.* High-efficient photocatalytic hydrogen evolution on Eosin Y-sensitized Ti-MCM41 zeolite under visible-light irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(23): 8237–8241.
- [56] Zhang X J, Jin Z L, Li Y X, *et al.* Efficient photocatalytic hydrogen evolution from water without an electron mediator over Pt-rose bengal catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113** (6): 2630–2635.
- [57] Zhang X J, Jin Z L, Li Y X, *et al.* Photosensitized reduction of water to hydrogen using novel Maya blue-like organic–inorganic hybrid material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **333**(1): 285–293.
- [58] Li Y X, Guo M, Peng S Q, *et al.* Formation of multilayer-Eosin Y-sensitized TiO₂ via Fe³⁺ coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(14): 5629–5636.
- [59] 付宁, 吕功煊(FU Ning, *et al.*) 杂多蓝在可见光照射下对 TiO₂ 的光敏作用研究. *化学学报(Acta Chim. Sinica)*, 2007, **65**(14):

- 1325–1332.
- [60] Fu N, Lu G X. Photo-catalytic H₂ evolution over a series of Keggin-structure heteropoly blue sensitized Pt/TiO₂ under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 2009, **255(8)**: 4378–4383.
- [61] Fu N, Lu G X. Graft of lacunary Wells–Dawson heteropoly blue on the surface of TiO₂ and its photocatalytic activity under visible light. *Chemical Communications*, 2009, **40(37)**: 3591–3593.
- [62] Sato S, White J M. Reaction of water with carbon and ethylene over illuminated Pt/TiO₂. *Chemical Physics Letters*, 1980, **70(1)**: 131–134.
- [63] Kawai T, Sakata T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. *Nature*, 1980, **286(5772)**: 474–476.
- [64] Sayama K, Arakawa H. Remarkable effect of Na₂CO₃ addition on photodecomposition of liquid water into H₂ and O₂ from suspension of semiconductor powder loaded with various metals. *Chemistry Letters*, 1992, **21(1)**: 253–256.
- [65] Sayama K, Arakawa H. Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated K₄Nb₆O₁₇ catalyst on water splitting in carbonate salt aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 1998, **114(2)**: 125–135.
- [66] Arakawa H, Sayama K. Solar hydrogen production. Significant effect of Na₂CO₃ addition on water splitting using simple semiconductor photocatalysis. *Catalysis Surveys from Japan*, 2000, **4**: 75–78.
- [67] Ohno T, Saito S, Fujihara K, *et al.* Photocatalyzed production of hydrogen and iodine from aqueous solutions of iodide using platinum-loaded TiO₂ powder. *Bulltion Chemical Society Japan*, 1996, **69**: 3059–3064.
- [68] Abe R, Sayama K, Arakawa H. Significant effect of iodide addition on water splitting into H₂ and O₂ over Pt loaded TiO₂ photocatalyst: suppression of backward reaction. *Chemical Physics Letters*, 2003, **371(3/4)**: 360–364.
- [69] Abe R, Sayama K, Domen K, *et al.* A new type of water splitting system composed of two different TiO₂ photocatalysts (anatase, rutile) and a IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator. *Chemical Physics Letters*, 2001, **344(3/4)**: 339–344.
- [70] Ohmori T, Mametsuka H, Suzuki E. Photocatalytic hydrogen evolution on InP suspension with inorganic sacrificial reducing agent. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, **25(10)**: 953–955.
- [71] Galinska A, Walendziewski J. Photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ in the presence of sacrificial reagents. *Energy & Fuels*, 2005, **19(3)**: 1143–1147.
- [72] Ma G J, Yan H J, Li C, *et al.* Direct splitting of H₂S into H₂ and S on CdS-based photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, 2008, **260(1)**: 134–140.
- [73] Sayama K, Mukasa K, Abe R, *et al.* A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **148(1/2/3)**: 71–77.
- [74] Araña J, Dona J M, Herrera J A, *et al.* Role of Fe³⁺/Fe²⁺ as TiO₂ dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2003, **197(1/2)**: 157–171.
- [75] Kato H, Hori M, Kudo A. Construction of Z-scheme type heterogeneous photocatalysis systems for water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation. *Chemistry Letters*, 2004, **33(10)**: 1348–1349.
- [76] Yang H H, Chen Y B, Guo L J, *et al.* Homogenous photocatalytic decomposition of acetic acid using UV-Fe³⁺/Fe²⁺ system in the absence of oxygen. *Catalysis Communications*, 2010, **11(8)**: 1099–1103.
- [77] Sayama K, Abe R, Arakawa H. Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation. *Chemical Communications*, 2001, **23**: 2416–2417.
- [78] 高丹, 彭绍琴, 李越湘, 等. 乙二醇作电子给体的 Pt/TiO₂ 光催化海水制氢反应. *南昌大学学报(理科版)*, 2010, **34(1)**: 82–93.
- [79] Micha J A R, Loes J A G, Vicky E C, *et al.* Enhancement and inhibition of iron photoreduction by individual ligands in open ocean seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70(11)**: 2790–2805.
- [80] Makita M, Harata A. Photocatalytic decolorization of rhodamine B dye as a model of dissolved organic compounds: influence of dissolved inorganic chloride salts in seawater of the Sea of Japan. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, **47(5)**: 859–863.
- [81] Sang M J, Hwihan J, Jae S, *et al.* Photocatalytic hydrogen production from natural seawater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **189(1)**: 141–144.
- [82] Nam W, Oh S, Yoon J, *et al.* Preparation of anodized TiO₂ photoanode for photoelectrochemical hydrogen production using natural seawater. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 2010, **94(10)**: 1809–1815.