

二氧化钛基纳米材料及其在清洁能源技术中的研究进展

张青红

(东华大学 纤维改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 二氧化钛纳米材料是当前纳米科技的研究热点, 其在太阳能光催化分解水制氢、二氧化碳的光催化还原、染料敏化太阳能电池等清洁能源技术方面均显示了重大的应用前景. 本文主要综述了近年来二氧化钛基纳米材料的研究趋势、存在的主要问题, 以及这些材料在上述清洁能源利用中的最新进展. 对备受关注的非金属掺杂、高能面暴露的二氧化钛、染料敏化太阳能电池阳极致密层等热点问题进行了评述和展望.

关 键 词: 光解水; 二氧化碳还原; 二氧化钛; 染料敏化太阳能电池; 光催化; 综述

中图分类号: TB321

文献标识码: A

Progress on TiO₂-based Nanomaterials and Its Utilization in the Clean Energy Technology

ZHANG Qing-Hong

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: TiO₂ nanomaterials are the research hotspots among recent nanotechnologies, and those are demonstrated having the crucial application prospects in the solar light photocatalytic splitting water into hydrogen, the photocatalytic reduction of CO₂, as well as dye-sensitized solar cells. This article mainly reviewed recent research trends of TiO₂-based nanomaterials, the existing problems, and the advances in the clean energy utilization. Especially, the hot research issues such as non-metallic element doping, high energy facets exposed titania, and compact film for dye-sensitized solar cells, were commented and prospected.

Key words: photocatalytic water splitting; reduction of carbon dioxide; titanium dioxide; dye-sensitized solar cells; photocatalytic; review

二氧化钛因其化学稳定性好、催化活性高、价廉易得、无毒等优点和优异的半导体性质, 在能源和环境方面有着广阔的应用前景. 二氧化钛的晶相主要包括锐钛矿、板钛矿、金红石和二氧化钛 B. 通常情况下, 实验室内比较容易制备出无定形二氧化钛, 其经煅烧后首先转变为亚稳相锐钛矿, 最后转变为金红石, 而相变中并不出现板钛矿或二氧化钛 B. 近年来, 通过控制制备条件, 已能较容易地获得锐钛矿、板钛矿、金红石、二氧化钛 B 等晶相. 其合成

规律可概括为: 在高酸度的盐酸、硝酸等介质中, 可在较低温度下得到金红石相; 在弱酸性、硫酸根离子存在下较容易形成锐钛矿相; 将无定形二氧化钛在弱碱性条件下经水热处理则可得板钛矿相或二氧化钛 B. 纳米二氧化钛因其比表面积大、表面活性中心多、性能优异, 使其在环境保护和新能源领域的应用而备受关注. 二氧化钛材料性能受多种因素共同影响、十分复杂, 最近国内外有多篇综述报导了最新研究进展: 如 Kitano 等^[1]综述了二氧化钛

收稿日期: 2011-09-22; 收到修改稿日期: 2011-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(50772127); 中央高校基本科研基金

National Natural Science Foundation of China (50772127); Chinese Central Universities Funds

作者简介: 张青红(1966-), 男, 教授. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn

基可见光光催化材料, Chen 等^[2]综述了二氧化钛纳米材料制备与应用, Hagfeldt 等^[3]最近综述了染料敏化太阳能电池方面的最新进展. 本文则侧重介绍二氧化钛非金属掺杂方面存在的主要问题、高能面暴露二氧化钛的制备与性能, 以及纳米二氧化钛在如光解水制氢、二氧化碳光催化还原和染料敏化太阳能电池等方面的应用.

1 非金属掺杂二氧化钛

TiO₂ 受到能量大于或等于其带隙的光照射后, 所产生的光生电子和空穴具有很强的氧化还原能力, 可有效降解废水或空气中的有机污染物. 但 TiO₂ 带隙较宽(3.0~3.2 eV), 只有波长小于 413 nm(金红石)或 387 nm(锐钛矿)的光才可激发它, 对太阳光中的可见光利用十分有限, 因而限制了其实际应用. 为了使其更有效的利用太阳光或人工可见光源, 人们在 TiO₂ 掺杂方面做了大量研究, 包括过渡金属离子掺杂^[4-5]和非金属离子掺杂^[6-8], 过渡金属离子掺杂虽然可以改善 TiO₂ 在可见光区的催化活性, 但由于金属离子成为复合中心, 使掺杂 TiO₂ 在紫外光区的催化活性下降, 并且在可见光区的催化活性远低于紫外光区的.

氮是 TiO₂ 非金属离子掺杂中的一种重要元素. Sato^[9]早在 1986 年就发现氮的引入可使 TiO₂ 具有可见光响应, 但是十几年来一直未引起人们的重视. 2001 年, Asahi 等^[10]报道了氮替代少量晶格氧可以使 TiO₂ 的带隙变窄, 在不降低紫外光区活性的同时, 使 TiO₂ 具有可见光活性, 逐渐掀起了非金属离子掺杂 TiO₂ 的热潮. Asahi 等指出通过掺杂提高 TiO₂ 可见光催化性能必须满足以下条件: (1)掺杂后应使 TiO₂ 带隙减小使其能够吸收可见光; (2)导带位置几乎与未掺杂 TiO₂ 相同, 仍负于 H₂/H₂O 的还原电位; (3)掺杂剂与 TiO₂ 的带隙必须重合, 以使光生载流子在复合之前即可迁移到催化剂表面的反应位置. 对于条件(2)和(3)而言, 阴离子掺杂要优于阳离子掺杂. 目前, 氮掺杂 TiO₂ 的制备方法有很多, 包括磁控溅射法^[11-13]、激光脉冲沉积^[14]、气-固反应法等. 气-固反应法是将二氧化钛或二氧化钛前驱体放在 NH₃、N₂ 或 NH₃ 与 Ar 的混合气中煅烧, 通过不同温度和不同气氛获得含氮量不同的 TiO₂^[15-18]. 此外, 胺盐与 TiO₂ 胶体反应^[19-20]、加热含 Ti 和 N 的有机前驱体^[21]等都可获得氮掺杂二氧化钛. 一些物理与化学相结合的方法也被用来制备氮掺杂二氧化钛, 如机械化学法^[21-22]、离子注入法^[23]、等离子

体处理法^[24]等.

除了氮掺杂以外, 卤素元素掺杂、硫掺杂、碳掺杂等也有较多研究, 如: Umebayashi 等^[25]将 TiS₂ 在空气中退火氧化得到了硫掺杂锐钛矿 TiO₂, 但 TiS₂ 在空气中退火氧化易造成环境污染. Ohno 等^[26]将异丙醇钛和硫脲混合并在保护气氛下煅烧得到了硫掺杂锐钛矿 TiO₂.

为了进一步拓宽二氧化钛的可见光响应和抑制高温气-固反应时二氧化钛晶粒的快速生长, 研究人员提出了两种或更多元素共掺杂, 其可以是两种或两种以上的非金属元素, 也可以是非金属与过渡金属或稀土元素. 由于稀土元素原子一般大于钛原子, 这些稀土元素往往不能取代晶格中的钛原子, 而是填充在晶胞的间隙中, 因此, 稀土元素往往能抑制二氧化钛煅烧过程中的晶粒生长并对锐钛矿有明显的稳定作用. 如: Nukumizu 等^[27]将 TiO₂ 和 (NH₄)₂TiF₆ 混合并在 NH₃ 气氛中煅烧得到了 TiO_xN_yF_z.

非金属掺杂和共掺杂已经开展了大量工作, 通过对掺杂剂及掺杂工艺的优化, 二氧化钛在可见光下的光催化性能得到了明显提高. 但还存在着一些问题, 如氟掺杂或硫掺杂对二氧化钛可见光区的响应并不明显, 即使共掺杂等方法也无法改善掺杂材料较低吸光系数的缺点; 碳掺杂比较容易将吸收光谱拓展到可见光区的, 但需要弄清楚这种可见光响应是来源于哪种化学态的碳. 因为即使在二氧化钛中均匀混合少量黑色的碳, 其光谱响应性能显著改善, 但并不意味着它具有较高的可见光催化活性. 图 1 可进一步阐明掺杂二氧化钛较低的吸光系数. TiO₂/Ta₃N₅ 复合光催化剂中即使仅含有 10wt% 的红色催化剂 Ta₃N₅(3.8vol%), 其光谱响应也远远强于氮掺杂二氧化钛, 而且, 对于掺杂体系并不能通过提高掺杂剂的浓度来改善光谱响应, 因为掺杂剂浓度过高会成为半导体的复合中心, 将导致光催化活性的显著下降. 此外, 掺杂属于热力学的不稳定状态, 掺杂原子在持续光照条件下是否稳定也是需要研究的一个重要问题.

2 高能面暴露的二氧化钛

2.1 高能面暴露二氧化钛的制备科学

在晶粒生长的过程中, 通常遵循表面能最小化的原则, 随着晶体的形成, 表面能较高的晶面就会迅速消失, 因此, 最后所获得的二氧化钛往往都较少暴露高能面. 尽管晶面对材料性能的影响很早就

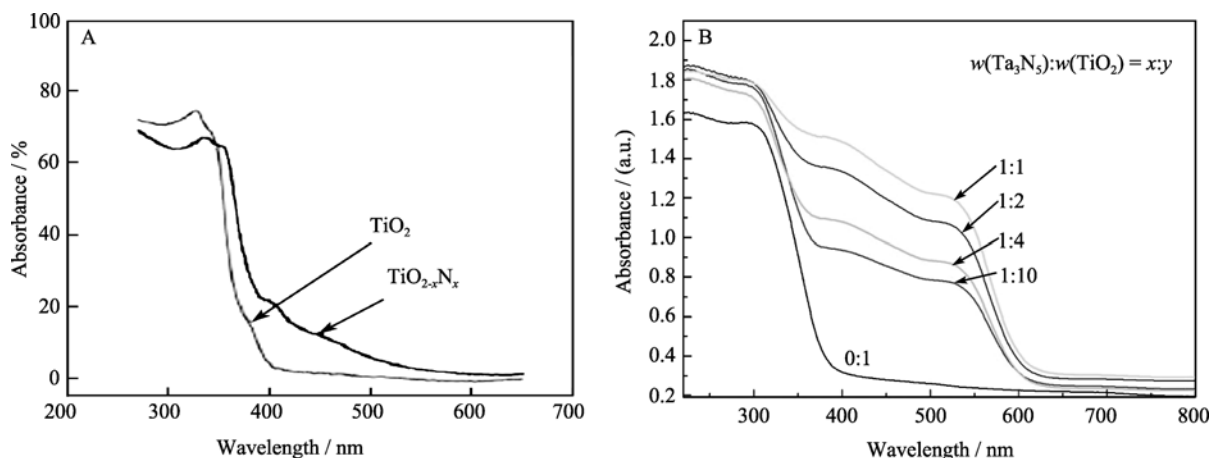


图 1 氮掺杂 TiO_2 ^[9](A)与 $\text{TiO}_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ (B)纳米复合光催化材料的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 1 UV-Vis diffuse reflectance spectra of nitrogen doping TiO_2 ^[9] and $\text{TiO}_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$ nanocomposite photocatalyst

得到科学家认识, 而且对于纳米材料来说控制晶面是比较容易做到的, 只是需要添加一些软模板或络合作用强的配体来控制晶面. 这些添加剂很容易对氧化物的催化性产生不良影响, 从而使得人们有关晶面对催化性能影响的认识变得更加复杂. 因此, 在不使模板剂的条件下, 要获得具有高能面的二氧化钛, 就必须在制备过程降低高能面的表面能, 从而使其在晶粒生长的过程中被保留下来. 2008 年 Yang 等^[28]在较高浓度的氢氟酸介质中水热处理钛酸丁酯等物质, 得到了{001}高能面暴露的二氧化钛十面体({001}面为两个相对的正方形, 如图 2 所示). 其中, {001}面的暴露率达到了 47%, 主要是氟离子降低了{001}面的表面能. 这对于高能面暴露的二氧化钛制备来说是个突破, 之前人们对于高能面的研究主要是停留于理论推测, 很少有关于合成高能面暴露二氧化钛的研究报道. 此后, 高能面暴露锐钛矿二氧化钛的制备及其性能的研究受到了

研究者的广泛关注, 共性的规律是较浓的含氟离子的酸介质中水热合成. 浓酸介质中细小的晶粒会被溶解而消失, 同时形核也更为困难, 所以, 所得到的晶粒一般较大. 如何制备超细晶粒尺寸、高比表面积、高能面暴露的二氧化钛还是一个挑战性的课题, 此外, 稳定高能面的离子同样对表面性质有着不可忽视的影响.

2.2 高能面暴露二氧化钛的性能与应用

随着研究的深入, 关于高能面暴露二氧化钛性能研究的报道也日益增多, 尤其是高能面暴露对二氧化钛光催化性能的影响. Han 等^[29]合成了{001}面暴露率达到 89%的锐钛矿单晶二氧化钛, 光催化结果表明{001}面暴露的二氧化钛在紫外光下可有效降解甲基橙, 并且循环效果好. Liu 等^[30]则通过使用双氧水来氧化金属钛粉, 再加入氢氟酸水热合成了同时具有{001}面与{110}面两种高能面的 TiO_2 , 其中{110}面较{001}面拥有更高的表面能(1.09 J/m^2 {110} > 0.90 J/m^2 {001}), 与不规则的大颗粒二氧化钛相比其具有更高的光催化性, 结果如图 3 所示. Yu 等^[31]结合 Xie 的合成方法将所合成的高能面纳米二氧化钛应用于染料敏化太阳能电池的组装, 并得到了光电转换效率较高的 DSSCs. 此外, 如图 4 所示, Pan 等^[32-33]提出在低指数晶面{001}、{010}以及{101}中, {010}具有最大的反应活性, 并通过水热法处理 $\text{Cs}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4/\text{H}_{0.68}\text{Ti}_{1.83}\text{O}_4$ 颗粒直接合成了富{010}面的锐钛矿型单晶 TiO_2 纳米棒. 同 P25 相比, 该纳米棒具有更高的可见光催化效率, 并可将 CO_2 选择性还原为甲烷. 高能面二氧化钛纳米晶确实具有特殊的性质与更好的性能, 未来还需要研究更高表面能的晶面暴露、暴露面积可控、使用过程中晶面稳定的二氧化钛纳米晶.

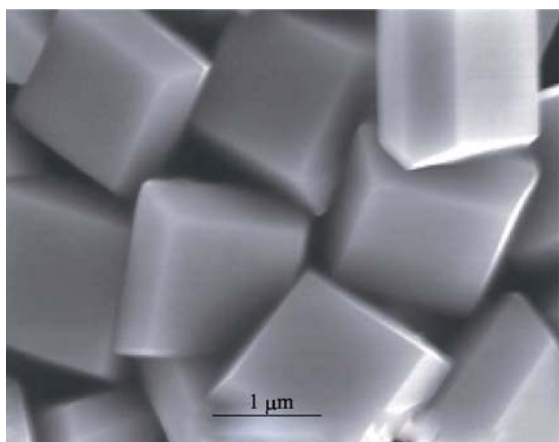


图 2 具有{001}高能面锐钛矿相二氧化钛的扫描电镜照片^[27]

Fig. 2 SEM image of anatase TiO_2 with {001} facets exposed^[27]

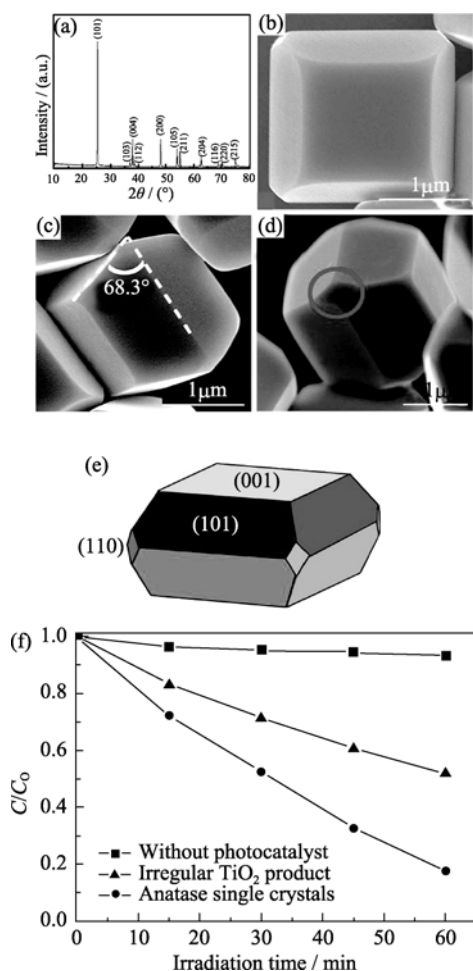


图 3 (a) 单晶锐钛矿相二氧化钛的 XRD 图谱; (b) 单晶锐钛矿相二氧化钛的 FE-SEM 照片; (c) {001} 面与 {101} 面的夹角, 白色虚线分别代表 {001} 面与 {101} 面; (d) 单晶锐钛矿相二氧化钛暴露的 {110} 面 (以圈表示); (e) 单晶锐钛矿相二氧化钛的结构示意图; (f) 单晶锐钛矿相二氧化钛与不规整二氧化钛光催化降解亚甲基蓝, 不同反应时间内亚甲基蓝溶液浓度的变化^[30]

Fig. 3 (a) XRD pattern of the anatase single crystals; (b) FE-SEM image of the anatase single crystals; (c) Interfacial angle between {001} and {101} facets ($68.3^\circ \pm 0.3^\circ$ on average). The white dashed lines indicate the {001} and {101} crystal planes of anatase TiO_2 , respectively; (d) Small rhombus {110} facets (indicated by red circle) of the anatase single crystals; (e) Schematic diagram of the anatase single crystal; (f) The variation of MB concentration by photochemical reaction with anatase TiO_2 single crystals and the irregular TiO_2 product^[30]

2.3 需要研究的主要问题

目前所制备的高能面暴露二氧化钛仍存在着一些问题, 其潜在性能没有被真正发掘. 多数方法合成的高能面暴露的二氧化钛晶粒尺寸都偏大 ($> 1 \mu\text{m}$), 对其可能的小尺寸效应和量子尺寸效应尚缺乏认识. 一些工作也相继报道了高能面暴露的二氧化钛纳米晶的制备. Amano 等^[34]利用气相法制备了几十纳米

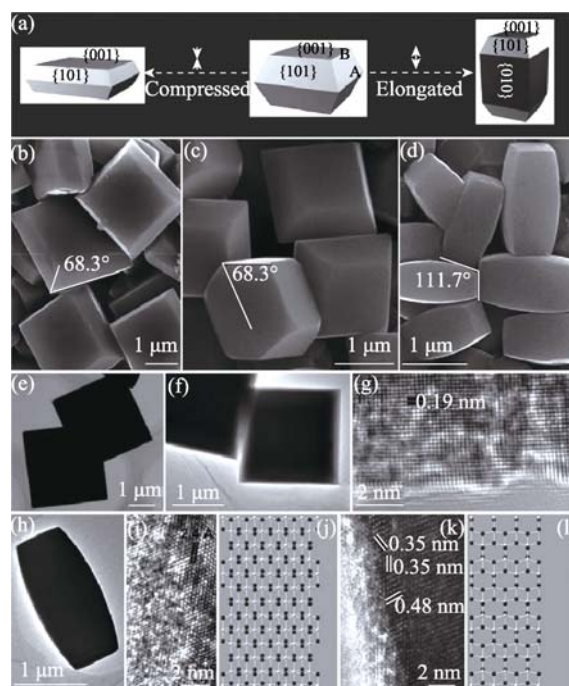


图 4 锐钛矿型 TiO_2 的晶体形貌和原子结构^[32]

Fig. 4 Morphology and atomic structure of anatase TiO_2 crystals^[32] (a) Schematic of anatase TiO_2 with different percentages of {101}, {001}, and {010} facets. b-d) SEM images of anatase crystals synthesized with different aqueous solutions of HF (120, 80, and 40 mm) containing different amounts of TiOSO_4 precursor (64, 32, and 32 mg) at 180°C for different times (12, 12, and 2 h). The samples shown in (b-d) are denoted T001-F, T101-F, and T010-F, where T indicates TiO_2 , 001/101/010 the dominant facet, and F surface-terminating fluorine. e, f, h) TEM images of representative particles of T001-F, T101-F, and T010-F. g) HRTEM image recorded from typical T001-F particle with [001] orientation. i, k) HRTEM images recorded from another T010-F particle along the [110] and [010] zone axis. j, l) Projected atomic models along [110] and [010] directions; white Ti^{4+} , black O^{2-}

到几百纳米不等的高能面暴露的纳米二氧化钛, 与商业二氧化钛相比其表现出了更高的光催化活性. Dai 等^[35]将醋酸溶解的静电纺氧化钛纳米纤维作为钛源, 通过水热法合成了 {001} 面暴露率达到 18% 的高能面纳米二氧化钛. 此外, Zhu 等^[36]使用溶剂热法代替水热法, 在不同有机溶剂中合成了一系列具有高能面的纳米二氧化钛.

氢氟酸具有强挥发性、强腐蚀性、易与钛离子络合等, 并不是一个理想的制备高能面暴露二氧化钛的介质, 并且所制备的二氧化钛晶粒表面通常会残留一些氟原子, 需要经高温煅烧才能去除. 为此研究者们便开始尝试在不使用氢氟酸条件下制备高能面暴露的二氧化钛^[34-35,37]. 虽然这些方法所获得的二氧化钛高能面的暴露率还比较低, 但无疑为高能面暴露二氧化钛的合成提供了新思路.

3 光解水制氢材料的研究进展

氢是一种理想的二次能源, 具有高效、清洁、热值高等特点, 是一种重要的化石燃料替代能源。传统的加热或电解水方法制氢成本较高、消耗大, 严重限制了氢能的推广和应用。大规模、低成本的制氢技术对未来后续能源系统有着重要意义, 光催化尤其是可见光催化制氢有望成为一种低成本的太阳能利用途径。1972 年, Fujishima 和 Honda^[38]首次报道金红石相 TiO_2 单晶电极在氙灯照射下将水分解成氢气, 开辟了太阳能光解水制氢的研究方向。

3.1 光解水制氢的催化材料的基本要求

太阳能光解水制氢技术的关键是获得具有高催化活性的催化材料, 而要实现规模化制氢, 这些催化材料至少需要具备三个条件: 1) 较窄的禁带宽度 ($<3\text{eV}$), 满足高效利用太阳能的需要; 2) 导带和价带能级与水的还原电位及氧化电位能够很好地匹配, 实现氢的释放或氢和氧的同时释放; 3) 稳定性好, 在光解水过程中不会发生光腐蚀。

除了材料能带结构外, 材料的晶粒尺寸、比表面积同样需要重点研究。对于半导体材料而言, 晶粒尺寸减小后, 光生载流子输运到晶粒表面的时间大大缩短, 因而可有效地抑制体相复合, 有更多的电子或空穴可参加光解水过程的氧化-还原反应。同时, 晶粒尺寸减小可望表现出量子尺寸效应, 半导体带隙蓝移, 表现出更高的氧化-还原能力。更大的比表面积能提供更多的活性位, 对光解水过程同样有利。

3.2 常用的制氢光催化材料

目前仍未找到一种能完全满足前文所提的三点要求、真正实用的光解水制氢材料。因此, 如何提高光催化材料的催化效率、发展新型窄能隙光催化材料、改善光催化材料的稳定性是光催化制氢的研究前沿。国内外围绕能带工程、晶体结构设计, 结合离子掺杂、半导体复合、助催化剂和光敏化剂等手段开展了大量研究, 逐步提高了材料的性能。

锐钛矿相 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV , 只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光。针对 TiO_2 禁带宽的缺点, 通过掺杂过渡金属离子或非金属离子改变能级位置与电子分布, 使其吸收边红移至可见光区, 能利用太阳光中的部分可见光。Choi 等^[4]分别将 21 种金属离子掺入到 TiO_2 中, 系统研究了掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响, 发现引入与 TiO_2 具有相近能级的掺杂离子有利于提高其光催化性能。Jing 等^[39]将

Ni^{2+} 掺入介孔 TiO_2 中, 指出 Ni 的存在有利于电荷的分离从而提高催化剂的活性。Wu 等^[40]讨论了 Co^{2+} 掺杂的 P25 氧化钛光催化的稳定性, 发现经过长时间的催化反应后, 催化剂的催化性能有所下降, 但与纯 P25 相比, Co^{2+} 掺杂 P25 的稳定性有很大提高。Kato 等^[41]用 Sb^{5+} 和 Cr^{3+} 共掺杂 TiO_2 , 可见光 ($>440\text{ nm}$) 照射 AgNO_3 水溶液释放出 O_2 , 其释放速度为 $89\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。在这个体系中, 掺杂的 Cr^{3+} 作为电子供体可使半导体对可见光响应, 而共掺杂的 Sb^{5+} 则可抑制 Cr^{6+} 和晶格中氧空穴的形成。用物理掺杂将过渡金属离子掺入 TiO_2 , 也可提高 TiO_2 的可见光响应性。Matsuoka 等^[42]用离子注入法将 Cr^{3+} 或 V^{5+} 嵌入 TiO_2 薄膜, 在可见光照射下, 其在甲醇水溶液中的制氢量子效率为 1.25% 。

Khan 等^[43]通过在一种天然气火焰中 850°C 高温烘烤金属钛片, 制备了 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$, 这种掺碳的 TiO_2 太阳光制氢的光量子效率可达 8.5% , 但后来一些学者对光量子效率的数据提出了质疑。In 等^[44]将硼掺入 TiO_2 得到了具有可见光响应的且活性较高的光催化剂。Liu 等^[45]制备了碘掺杂的 TiO_2 光催化剂, 发现碘掺杂形成的 $\text{I}-\text{O}-\text{I}$ 键可使催化剂的吸收边红移至 550 nm 。对于掺杂类的可见光催化材料最大的问题是其吸光系数不高、掺杂浓度不易控制, 虽然这几年取得了一些进展, 但可见光效率仍不够高, 在短期内仍难以得到实际应用。

对于氮氧化物固溶体, 由于 $\text{N}2\text{p}$ 轨道能级比 $\text{O}2\text{p}$ 轨道能级更负, 因此, 氮氧化物比其相应的氧化物具有更窄的带隙, 能吸收更多的可见光, 经可见光照射可分解水制氢。几年来, 研究者围绕 TaON 及其改性进行了大量工作, TaON 的带隙较窄, 光催化反应过程中稳定, 在含有合适的电子给体和受体的溶液中能够实现氢气和氧气的同时释放, 被认为是一种前景广阔的太阳能光催化制氢材料^[46-47]。Domen 研究组^[48-51]采用在流动的氨气气氛中高温氮化, 延长氮化反应时间使 Ta_2O_5 中的 O 原子逐渐被 N 原子取代, 得到了一系列氮氧化物或氮化物光催化剂。与 Ta_2O_5 相比, 氮化产物的吸收边红移, 且随氮化程度的增加, 吸光系数增大。 GaN 和 ZnO 固溶体 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 也是最早研究的体系之一。 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 的导带底主要由 $\text{Ga}4\text{s}4\text{p}$ 组成, 而价带顶 $\text{N}2\text{p}$ 和 $\text{Zn}3\text{d}$ 杂化轨道构成, 使得禁带较窄 (约 $2.4\sim 2.8\text{ eV}$), 并且可以通过调节材料的组成来调控材料的能带结构进而调控材料的性能。 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 本身的催化活性并不高, 但经表面助催化剂改性后能明显地增强其活性, 且在光催

化反应过程中稳定,因而在实现太阳能规模化制氢中具有重要的前景^[52-55]。在多种助催化剂中,对活性增强最显著的为 Rh/Cr 混合氧化物。2006 年, Domen 等^[56]以负载 Rh-Cr 混合氧化物的 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Ni}_{1-x}\text{O}_x)$ 作为光催化材料,420~440 nm 波长可见光照射下分解纯水的量子效率达到 2.5%。2008 年, Maeda 等^[57]以负载 Rh-Cr 的 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Ni}_{1-x}\text{O}_x)$ 作为光催化材料,420~440 nm 波长可见光照射下分解水的量子效率则达到 5.9%。2010 年, Maeda 等^[58-59]在 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Ni}_{1-x}\text{O}_x)$ 固溶体上同时负载 Rh/Cr₂O₃ 核壳结构和 Mn₃O₄ 纳米颗粒(分别作为 H₂、O₂ 释放中心),尽管量子效率较低(约 1%),但其首次证明了同时负载两种不同的助催化剂能有效促进可见光下水的分解。

与过渡金属氮氧化物类似,过渡金属硫氧化物是氧化物中的部分 O 原子被 S 原子取代的产物, S3p 轨道能级比 O2p 轨道能级较高,因而过渡金属硫氧化物光催化剂的能带较过渡金属氧化物窄。但由于 S²⁻ 比水分子更易被氧化,金属硫化物在光催化反应中是不稳定的,易因光腐蚀而失活。因此通常选择合适的牺牲试剂如 Na₂S-Na₂SO₃ 混合盐类作为电子供体,防止金属硫化物光催化剂的光腐蚀。Domen 等^[60-61]采用高温固相反应及高温硫化技术制备了一系列新型 Ln₂Ti₂S₂O₅ (Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho 和 Er) 催化剂,在 Na₂S-Na₂SO₃ 溶液中,显示较高的光催化分解水活性,也是一类有前景的可见光催化分解水材料。

3.3 材料体系的创新

近年来,窄带隙半导体材料因具有吸收太阳光可见光波段能量,可用于太阳光光催化降解有机物及光解水制氢等方面而成为新型半导体材料的研发热点。在众多单相窄带隙半导体材料中, CdS 是最为常见,其特点是带隙窄、光催化活性较高,但易发生光腐蚀^[62-64]。此外,多元氧化物(A_xB_yO_z)也是近年来研究得比较多的可见光催化剂。Kudo 等^[65]用水热法制备了具有良好光催化活性的钒酸盐系列半导体,其中代表性的是 BiVO₄(带隙为 2.3~2.4 eV),单斜晶系 BiVO₄ 在波长 450 nm 光照下,光解水的量子效率为 9%。Tang 等^[66]系统地研究了钨酸盐系列的半导体材料,并从结构特点出发研究了 CaIn₂O₄、BaIn₂O₄、SrIn₂O₄ 等 3 种物质的可见光催化活性,发现 CaIn₂O₄ 催化性能较其它两者高,在 580 nm 可见光照射时表现出最高的活性。Tian 等^[67]制备了一系列的金属氧化物半导体 K₄Ce₂M₁₀O₃₀ (M=Ta, Nb) 材料,经 Pt、RuO₂ 和 NiO(NiO_x) 等助催化剂修饰后,带

隙能仅为 1.8~2.3 eV,吸收带边界为 540~690 nm,可高效利用太阳光。多元氧化物是一类具有丰富组成和结构的新型窄带隙光催化材料,但目前大多采用固相法制备,制得的样品粒径大、容易伴生杂相等,如何改进材料制备工艺获得更为高效的可见光光催化材料是当前研究的重点。

利用两种或两种以上晶格常数相近、能隙不同的半导体材料形成耦合催化剂体系,可制备出具有可见光响应、高活性、高稳定性,同时具有较高的光催化效率复合光催化剂。如: CdS-TiO₂^[68]、CdS-ZnO^[69]、WO₃-TiO₂^[70] 等。半导体耦合是调控禁带宽度、提高电荷分离效率、稳定光催化剂且扩展可见光谱响应范围的有效手段之一,研究最多的是 CdS-TiO₂ 体系, CdS 的带隙宽度为 2.5 eV,可响应大部分可见光,但其化学性质不稳定,在光照下容易发生光腐蚀,最终导致催化剂活性失效。耦合型半导体主要利用两种半导体间的导带或价带的能级差,使光生电子从更负的导带迁移到另一半导体的导带,或者使光生空穴从更正的价带迁移到另一半导体的价带,借助光生载流子的迁移完成对另一半导体的敏化,同时光生载流子的转移也抑制了半导体的体相复合。目前存在的主要难点是稳定的窄带隙半导体较少,通常来说,小尺寸的半导体纳米晶光催化活性大大提高,对于多相半导体纳米结构如何改善它们之间的欧姆接触也是材料制备与性能研究必须考虑的重要问题。

4 光催化还原二氧化碳的研究进展

CO₂ 的光催化还原是在太阳光照射下通过光催化剂将 CO₂ 和水或氢气直接转化为碳氢燃料,这既可降低大气中的 CO₂ 浓度,又能将太阳能转变为易于储存与运输的高能量燃料,从而缓解当今的能源危机,对低碳减排、太阳能利用、二氧化碳的资源化都具有十分重要的意义。

1978 年, Halmann 等^[71]将 p 型单晶 GaP 和石墨阳极组成电化学电池,用汞灯照射 GaP 电极后发现电流产生,同时在电解质溶液中有甲酸、甲醛和甲醇生成。这是最早的 CO₂ 光电化学还原研究之一,随后许多研究者尝试使用不同成分的半导体材料,期望获得提高其光催化活性。

TiO₂ 是最早用作 CO₂ 光催化还原的材料之一。Tan 等^[72]将 TiO₂ 球分散在水中,在 253.7 nm 紫外辐照下,其最高产率约为甲烷 0.25 μmol/h, 氢气 0.16 μmol/h 和少量 CO。混合相 TiO₂ 如 Degussa P25, 其锐钛矿

相和金红石相形成有利于电荷分离的界面, 既可以抑制光生电子-空穴的复合, 又能提供吸附和反应中心, 因而也具有高催化活性. Lo 等^[73]用 Degussa P25 和 ZrO_2 粉末作催化剂, 在 H_2 和 H_2O 存在的条件下经紫外辐射, 将 CO_2 催化还原为 CH_4 、 CO 和 C_2H_6 , 其中 ZrO_2 粉末的 CO_2 还原产物只有 CO . Li 等^[74]在水热合成后 773K 煅烧, 制得了金红石和锐钛矿的混合相 TiO_2 纳米复合颗粒, 其氧化和还原反应的活性均高于 Degussa P25, 其 CO_2 光催化还原产物主要为甲烷.

二氧化碳光催化还原的重要性是毋庸置疑的, 但如何利用太阳光将其选择性转换为燃料是一个挑战性的课题. 研究新材料体系、深入研究多电子参与的还原过程、模拟光合作用是当前的研究重点. 也有学者认为, 地球的有机物最初来源于光催化过程, 利用的是太阳光照射氧化铁等天然光催化剂.

5 染料敏化太阳能电池光阳极修饰与改性的研究

染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, DSSCs)是近 20 年来发展起来的效率高、成本低、制备工艺简单的一种新型光电化学太阳能电池^[75]. 以染料敏化的二氧化钛纳米晶太阳能电池为例, DSSCs 主要有三个部分组成: 吸附染料的二氧化钛光阳极、电解液以及对电极. 作为染料敏化太阳能电池最重要的组成部分之一, 多孔光阳极存在着大孔导致晶粒连通性差、与导电层结合不紧密、部分电子不能被收集等问题. 针对这些问题, 最近多个课题组提出了 DSSCs 光阳极界面修饰和改善电极内连通性的方法.

5.1 光阳极中的暗反应与内部缺陷

当 DSSCs 受到太阳光的照射时, 染料分子通过吸收太阳光形成激发态而产生电子, 多孔二氧化钛薄膜则可以将激发态染料分子产生的电子收集并传输到导电基底上, 最终通过外电路流向对电极从而形成光电流, 同时电解质中的 I^-/I_3^- 可将染料分子还原到基态. 由于多孔二氧化钛薄膜无法完全覆盖导电基底, 容易引起电解液和暴露的导电层直接接触, 使得导电层收集的电子与氧化态的染料分子和电解液中的 I_3^- 发生复合形成暗反应, 从而降低 DSSCs 的光电转换效率. 其中, 光生电子与 I_3^- 的复合要远远快于与染料分子的复合^[76]. 因此, 减少导电基底上的光生电子与电解液中 I_3^- 的复合, 是提高 DSSCs 光电转换效率的有效方法之一.

同时, 一般 DSSCs 光阳极中多孔二氧化钛薄膜内部颗粒间的桥接作用不明显. 经过热处理后的电极, 由于有机物的烧蚀, 内部留下许多大的空隙, 减少了颗粒间的桥连作用. 这会延长电子的传输路径, 降低电子的传输效率, 增加电子在多孔电极内部传输电阻, 同时也增加了电子的复合几率^[77]. 为了提高电子在光阳极内部的传输效率, 可通过制备出有利于电子传输的特殊的结构来实现^[78-79], 而且也可通过对多孔结构的界面修饰来完成^[80].

5.2 阻挡层的制备方法

研究发现, 暗反应主要发生在导电基底上^[81], 因此, 在光阳极的导电基底上涂覆一层致密二氧化钛阻挡层可有效抑制光生电子与电解液中的 I_3^- 离子的复合, 从而增强 DSSCs 的光电流, 达到提高其光电性能的目的^[82]. 目前制备阻挡层最早的方法是用 TiCl_4 稀溶液对导电基底进行处理, 制备一层致密的二氧化钛薄膜, 从而有效地阻止导电基底和多孔二氧化钛薄膜的直接接触, 抑制背反应的发生, 提高 DSSCs 的光电性能^[83]. 随着对研究的深入以及对阻挡层作用中的重视, 近年来关于制备阻挡层提高 DSSCs 效率的工作报道也越来越多, 现阶段常用阻挡层的成分主要有 TiO_2 ^[84-88]、 ZnO ^[88-89] 和 Nb_2O_5 ^[90-91] 等, 制备阻挡层的方法则包括喷雾热解法、浸渍提拉法和旋涂法等. 本课题组最近的研究结果表明^[92], 将高结晶度的中性锐钛矿相二氧化钛溶胶用浸渍提拉法在导电基底上制备出一层致密薄膜, 有效地提高了 DSSCs 的光电转换效率.

5.3 染料敏化太阳能电池光阳极的后处理改性

在提高电子在光阳极内部的传输效率方面, 研究者们采用后处理改性二氧化钛多孔薄膜的方法, 有效地改善了薄膜中二氧化钛颗粒的连通性, 为电子的高效传导提供良好的三维网络结构. 传统的后处理工艺是用将 TiCl_4 稀溶液在 70℃ 对烧结后的薄膜进行处理. Barbe 等^[83]证实通过使用 TiCl_4 后处理后可以有效地提高 DSSCs 的性能, 同时二氧化钛薄膜的比表面积和孔隙率也有所减小. Sommeling 等^[93]通过研究表明, 经 TiCl_4 后处理后可使 TiO_2 的导带向更负的方向移动, 从而提高电子的注入效率, 进而提高 DSSCs 的光电流和光电转化效率. O'Regan 等^[94]则提出用 TiCl_4 水溶液处理过的二氧化钛光阳极, 可减少电子的复合几率, 优化电子的输运路径. 然而, TiCl_4 水溶液在光阳极热处理的过程中会释放出 HCl 气体, 腐蚀导电基底, 从而破坏二氧化钛薄膜和导电基底的结合力, 一定程度上限制了 DSSCs 性能的提高. 为了解决所存在的困难, 研究者开始

尝试开发新型的后处理工艺, Yu 等^[77]使用有机二氧化钛溶胶对多孔二氧化钛薄膜进行后处理改性, 有效地改善了二氧化钛薄膜的网络结构, 提高电子的传输效率和寿命, 增强二氧化钛薄膜和导电基底的结合力, 进而提高了 DSSCs 的光电转换效率. 锐钛矿相二氧化钛溶胶对多孔二氧化钛薄膜处理时, 因所使用的溶胶为中性溶胶, 因此在烧结的过程中, 不会释放出任何腐蚀性气体, 同时结晶的二氧化钛颗粒不会出现像无定形二氧化钛在烧结过程中出现的放热及收缩现象, 从而更有效地改善了二氧化钛薄膜中颗粒的连通性, 增强了二氧化钛薄膜的强度, 并进一步改善了二氧化钛薄膜和导电基底的结合力, 提高了 DSSCs 的光电性能^[95].

6 总结与展望

随着研究的深入, 二氧化钛纳米结构的晶相和形貌控制技术已逐渐成熟, 面向一些重要应用需求时, 其规模化制备是下一步研究的重点与方向. 材料的应用对其性能提出了更高的要求, 并焕发了人们对非金属掺杂、高能面暴露等热点问题的研究热情. 从实际效果看, 掺杂二氧化钛存在的主要问题是光谱响应不够宽、吸光系数比较小、掺杂浓度难以控制, 尚难以在可见光催化的实际应用中发挥重要作用, 发展新的材料体系应是可见光催化的主要方向. 高能面暴露的二氧化钛从晶体工程的层面给我们带来的惊喜, 它的小尺寸效应与量子尺寸效应尚待发掘, 尤其是具有高比例暴露的高能面. 而对于染料敏化太阳能电池, 阻挡层以及溶胶渗透处理多孔阳极有望成为这类电池制作的标准处理工序之一, 为高效染料敏化太阳能电池开发发挥重要作用.

参考文献:

- [1] Kitano M, Matsuoka M, Ueshima M, *et al.* Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Appl. Catal. A*, 2007, **325**(1): 1–14.
- [2] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(7): 2891–2959.
- [3] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L C, *et al.* Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(11): 6595–6663.
- [4] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(51): 13669–13679.
- [5] Fuente A, Hernández-Alonso M D, Maira A J, *et al.* Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts. *Chem. Commun.*, 2001, **2001**(24): 2718–2719.
- [6] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, *et al.* Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Appl. Catal. A*, 2004, **265**(1): 115–121.
- [7] Livraghi S, Paganini M C, Giamello E, *et al.* Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(49): 15666–15671.
- [8] Jin Zhi-Liang, LV Gong-Xuan. Modification of TiO₂ photocatalysts with metalloid anions and the application in salt solution system. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(6): 571–578.
- [9] Sato S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **123**(1/2): 126–128.
- [10] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293**(5528): 269–271.
- [11] Kazemini M H, Berezin A A, Fukuhara N. Formation of thin TiN_xO_y films by using a hollow cathode reactive DC sputtering system. *Thin Solid Films*, 2000, **372**(1–2): 70–77.
- [12] Mohamed S H, Kappertz O, Ngaruiya J M, *et al.* Influence of nitrogen content on properties of direct current sputtered TiO_xN_y films. *Phys. Stat. Sol. A*, 2004, **201**(1): 90–102.
- [13] Irie H, Washizuka S, Yoshino N, *et al.* Visible-light induced hydrophilicity on nitrogen-substituted titanium dioxide films. *Chem. Commun.*, 2003, **2003**(11): 1298–1299.
- [14] Suda Y, Kawasaki H, Ueda T, *et al.* Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method. *Thin Solid Films*, 2004, **453**–**454**: 162–166.
- [15] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(23): 5483–5486.
- [16] Miyauchi M, Ikezawa A, Tobimatsu H, *et al.* Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**(4): 865–870.
- [17] Sakthivel S, Kisch H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide. *Chem. Phys. Chem*, 2003, **4**(5): 487–490.
- [18] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, *et al.* Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, **42**(4): 403–409.
- [19] Burda C, Lou Y B, Chen X B, *et al.* Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles. *Nano Lett.*, 2003, **3**(8): 1049–1051.
- [20] Gole J L, Stout J D, Burda C, *et al.* Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(4): 1230–1240.
- [21] Sano T, Negishi N, Koike K, *et al.* Preparation of a visible light-responsive photocatalyst from a complex of Ti⁴⁺ with a nitrogen-containing ligand. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**(3): 380–384.
- [22] Yin S, Yamaki H, Komatsu M, *et al.* Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(12): 2996–3001.
- [23] Okada M, Yamada Y, Jin P, *et al.* Fabrication of multifunctional coating which combines low-e property and visible-light-responsive photocatalytic activity. *Thin Solid Films*, 2003, **442**(1/2): 217–221.
- [24] Miao L, Tanemura S, Watanabe H, *et al.* The improvement of optical reactivity for TiO₂ thin films by N₂-H₂ plasma surface-treatment. *J. Crystal Growth*, 2004, **260**(1/2): 118–124.
- [25] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, *et al.* Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(3): 454–456.
- [26] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. *Chem. Lett.*, 2003, **32**(4): 364–365.
- [27] Nukumizu K, Nunoshige J, Takata T, *et al.* TiN_xO_yF_z as a stable photocatalyst for water oxidation in visible light (<570 nm). *Chem. Lett.*, 2003, **32**(2): 196–197.
- [28] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, *et al.* Anatase TiO₂ single crystals

- with a large percentage of reactive facets. *Nature*, 2008, **453**(7195): 638–641.
- [29] Han X G, Kuang Q, Jin M S, *et al.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed {001} facets and related photocatalytic properties. *J. Am. Chemical Soc.*, 2009, **131**(9): 3152–3153.
- [30] Liu M, Piao L Y, Zhao L, *et al.* Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(10): 1664–1666.
- [31] Yu J G, Fan J J, Lv K. Anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2010, **2**: 2144–2149.
- [32] Pan J, Liu G, Lu G Q, *et al.* On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO₂ crystals. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**(9): 2133–2137.
- [33] Pan J, Wu X, Wang L Z, *et al.* Synthesis of anatase TiO₂ rods with dominant reactive {010} facets for the photoreduction of CO₂ to CH₄ and use in dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(29): 8361–8363.
- [34] Amano F, Prieto-Mahaney O O, Terada Y, *et al.* Decahedral single-crystalline particles of anatase titanium(IV) oxide with high photocatalytic activity. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(13): 2601–2603.
- [35] Dai Y Q, Cobley C M, Zeng J, *et al.* Synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets. *Nano Lett.*, 2009, **9**(6): 2455–2459.
- [36] Zhu J, Wang S H, Bian Z F, *et al.* Solvothermally controllable synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with dominant {001} facets and enhanced photocatalytic activity. *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**(7): 2219–2224.
- [37] Ma X Y, Chen Z G, Hartono S B, *et al.* Fabrication of uniform anatase TiO₂ particles exposed by {001} facets. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(35): 6608–6610.
- [38] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [39] Jing D W, Zhang Y J, Guo L J. Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **415**(1/2/3): 74–78.
- [40] Wu Y Q, Lu G X, Li S B. The long-term photocatalytic stability of Co²⁺-modified P25-TiO₂ powders for the H₂ production from aqueous ethanol solution. *J. Photochem. Photobio. A*, 2006, **181**(2/3): 263–267.
- [41] Kato H, Kudo A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106** (19): 5029–5034.
- [42] Matsuoka M, Kitano M, Takeuchi M, *et al.* Photocatalysis for new energy production—recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catal. Today*, 2007, **122**(1/2): 51–61.
- [43] 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.
- [44] In S, Orlov A, Berg R, *et al.* Effective visible light-activated B-doped and B, N-doped TiO₂ photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(45): 13790–13791.
- [45] Liu G, Chen Z G, Dong C L, *et al.* Visible light photocatalyst: iodine-doped mesoporous titania with a bicrystalline framework. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(42): 20823–20828.
- [46] Maeda K, Domen K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(22): 7851–7861.
- [47] Maeda K, Terashima H, Kase K, *et al.* Nanoparticulate precursor route to fine particles of TaON and ZrO₂-TaON solid solution and their photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light. *Appl. Catal. A*, 2009, **357**(2): 206–212.
- [48] Hitoko G, Takata T, Kondo J N, *et al.* An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda < 500$ nm). *Chem. Commun.*, **2002**(16): 1698–1699.
- [49] Hitoki G, Ishikawa A, Takata T, *et al.* Ta₃N₅ as a novel visible light-driven photocatalyst ($\lambda < 600$ nm). *Chem. Lett.*, 2002, **31**(7): 736–737.
- [50] Hara M, Chiba E, Ishikawa A, *et al.* Ta₃N₅ and TaON thin films on Ta foil: surface composition and stability. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(48): 13441–13445.
- [51] Hara M, Hitoki G, Takata T, *et al.* TaON and Ta₃N₅ as new visible light driven photocatalysts. *Catal. Today*, 2003, **78**(1-4): 555–560.
- [52] Maeda K, Domen K. Solid solution of GaN and ZnO as a stable photocatalyst for overall water splitting under visible light. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(3): 612–623.
- [53] Yashima M, Yamada H, Maeda K, *et al.* Experimental visualization of covalent bonds and structural disorder in a gallium zinc oxynitride photocatalyst (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x): origin of visible light absorption. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(14): 2379–2381.
- [54] Sun X J, Maeda K, Faucheur M, *et al.* Preparation of (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) solid-solution from ZnGa₂O₄ and ZnO as a photo-catalyst for overall water splitting under visible light. *Appl. Catal. A*, 2007, **327**(1): 114–121.
- [55] Maeda K, Takata T, Hara M, *et al.* GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(23): 8286–8287.
- [56] Maeda K, Teramura K, Lu D L, *et al.* Photocatalyst releasing hydrogen from water—enhancing catalytic performance holds promise for hydrogen production by water splitting in sunlight. *Nature*, 2006, **440**(7082): 295.
- [57] Maeda K, Teramura K, Domen K. Effect of post-calcination on photocatalytic activity of (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) solid solution for overall water splitting under visible light. *J. Catal.*, 2008, **254**(2): 198–204.
- [58] Maeda K, Sakamoto N, Ikeda T, *et al.* Preparation of core-shell-structured nanoparticles (with a noble-metal or metal oxide core and a chromiashell) and their application in water splitting by means of visible light. *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**(26): 7750–7759.
- [59] Maeda K, Xiong A, Yoshinaga T, *et al.* Photocatalytic overall water splitting promoted by two different cocatalysts for hydrogen and oxygen evolution under visible light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **122**(24): 4096–4099.
- [60] Ishikawa A, Takata T, Kondo J N, *et al.* Oxysulfide Sm₂Ti₂S₂O₅ as a stable photocatalyst for water oxidation and reduction under visible light irradiation (< 650 nm). *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(45): 13547–13553.
- [61] Ishikawa A, Takata T, Matsumura T, *et al.* Oxysulfides Ln₂Ti₂S₂O₅ as stable photocatalysts for water oxidation and reduction under visible-light irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(8): 2637–2642.
- [62] Vogel R, Hoyer P, Weller H. Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(12): 3183–3188.
- [63] Lin G F, Zheng J W, Xu R. Template-free synthesis of uniform CdS hollow nanospheres and their photocatalytic activities. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(19): 7363–7370.
- [64] Lei Z B, You W S, Liu M Y. Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn₂S₄ catalyst synthesized by hydrothermal method. *Chem. Commun.*, 2003(17): 2142–2143.
- [65] Kudo A, Omori K, Kato H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**(49): 11459–11467.

- [66] Tang J W, Zou Z G, Ye J H. Effects of substituting Sr^{2+} and Ba^{2+} for Ca^{2+} on the structural properties and photocatalytic behaviors of CaLn_2O_4 . *Chem. Mater.*, 2004, **16**(9): 1644–1649.
- [67] Tian M K, Shangguan W F, Yuan J, *et al.* $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{M}_{10}\text{O}_{30}$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$) as visible light-driven photocatalysts for hydrogen evolution from water decomposition. *Appl. Catal. A*, 2006, **309**(1): 76–84.
- [68] So W W, Kim K J, Moon S J. Photo-production of hydrogen over the CdS-TiO_2 nano-composite particulate films treated with TiCl_4 . *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, **29**(3): 229–234.
- [69] Spanhel L, Weller H, Henglein A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**(22): 6632–6635.
- [70] Chai S Y, Kim Y J, Lee W I. Photocatalytic WO_3/TiO_2 nanoparticles working under visible light. *J. Electroceramics*, 2006, **17**(2/3/4): 909–912.
- [71] Halmann M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon-dioxide on p-type gallium-phosphide in liquid junction solar-cells. *Nature*, 1978, **275**(5676): 115–116.
- [72] Tan S S, Zou L, Hu E. Photosynthesis of hydrogen and methane as key components for clean energy system. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, **8**(1/2): 89–92.
- [73] Lo C C, Hung C H, Yuan C S, *et al.* Photoreduction of carbon dioxide with H_2 and H_2O over TiO_2 and ZrO_2 in a circulated photocatalytic reactor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**(19): 1765–1774.
- [74] Li G H, Ciston S, Zoran V, *et al.* Synthesizing mixed-phase TiO_2 nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications. *J. Catal.*, 2008, **253**(1): 105–110.
- [75] Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, **414**(6861): 338–344.
- [76] Frank A J, Kopidakis N, van de Lagemaat J. Electrons in nanostructured TiO_2 solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**(13/14): 1165–1179.
- [77] Yu H, Zhang S Q, Zhao H J, *et al.* High-performance TiO_2 photoanode with an efficient electron transport network for dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(36): 16277–16282.
- [78] Adachi M, Murata Y, Takao J, *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like TiO_2 nanowires made by the "oriented attachment" mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(45): 14943–14949.
- [79] Li S, Li Y G, Wang H Z, *et al.* Peptization-hydrothermal method as a surfactant-free process toward nanorod-like anatase TiO_2 nanocrystals. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, (27): 4078–4084.
- [80] 杨术明, 寇慧芝, 汪玲, 等(YANG Shu-Ming, *et al.*) N_3 敏化 Ho^{3+} 离子修饰 TiO_2 纳米晶电极的光电化学性质. 物理化学学报(Acta Physico-Chimica Sinica), 2009, **25**(6): 1219–1224.
- [81] Zhu K, Schiff E A, Park N G, *et al.* Determining the locus for photo-carrier recombination in dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(4): 685–687.
- [82] Cameron P, Peter L. Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(51): 14394–14400.
- [83] Barbe C J, Arendse F, Comte P, *et al.* Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(12): 3157–3171.
- [84] Burke A, Ito S, Snaith H J, *et al.* The function of a TiO_2 compact layer in dye-sensitized solar cells incorporating "Planar" organic dyes. *Nano Lett.*, 2008, **8**(4): 977–981.
- [85] Xia J B, Masaki N, Jiang K J, *et al.* Deposition of a thin film of TiO_x from a titanium metal target as novel blocking layers at conducting glass/ TiO_2 interfaces in ionic liquid mesoscopic TiO_2 dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(50): 25222–25228.
- [86] Zhang L, Xie A J, Shen Y H, *et al.* Preparation of TiO_2 films by layer-by-layer assembly and their application in solar cell. *J. Alloys Compd.*, 2010, **505**(2): 579–583.
- [87] Liu X M, X H Sun, Q D Tai, *et al.* Influences on photovoltage performance by interfacial modification of FTO/mesoporous TiO_2 using ZnO and TiO_2 as the compact film. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(37): 9264–9270.
- [88] ZHOU Wen-Qian, LU Yu-Ming, CHEN Chang-Zhao, *et al.* Effect of Li-doped TiO_2 compact layers for dye sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(8): 819–822.
- [89] Liu Y M, Sun X H, Tai Q D, *et al.* Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells by interfacial modification of conducting glass/mesoporous TiO_2 using a novel ZnO compact blocking film. *J. Power Sources*, 2011, **196**(1): 475–481.
- [90] Xia J B, Masaki N, Jiang K J, *et al.* Sputtered Nb_2O_5 as an effective blocking layer at conducting glass and TiO_2 interfaces in ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 2007(2): 138–140.
- [91] Xia J B, Masaki N, Jiang K J, *et al.* Sputtered Nb_2O_5 as a novel blocking layer at conducting glass/ TiO_2 interfaces in dye-sensitized ionic liquid solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(22): 8092–8097.
- [92] Qian D F, Li Y G, Zhang Q H, *et al.* Anatase TiO_2 sols derived from peroxotitanium acid and to form transparent TiO_2 compact film for dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(41): 10121–10126.
- [93] Sommeling P M, O'Regan B C, Haswell R R, *et al.* Influence of a TiCl_4 post-treatment on nanocrystalline TiO_2 films in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(29): 19191–19197.
- [94] O'Regan B C, Durrant J R, Sommeling P M, *et al.* Influence of the TiCl_4 treatment on nanocrystalline TiO_2 films in dye-sensitized solar cells. 2. Charge density, band edge shifts, and quantification of recombination losses at short circuit. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(37): 14001–14010.
- [95] 郝艳明, 石国英, 钱迪峰, 等(HAO Yan-Ming, *et al.*) 基于锐钛矿相二氧化钛溶胶的高效染料敏化太阳能电池. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2011, **39**(7): 1091–1097.

作者学术成就介绍:

张青红, 男, 博士, 东华大学教授, 博士生导师. 主要从事光催化、染料敏化太阳能电池、自组装、有机/无机杂化材料的研究, 在二氧化钛纳米结构的晶相控制、形貌调控、构效关系、锐钛矿水性溶胶、可见光催化等方面成果突出, 已在 *Chem. Commun.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, *Langmuir*, *J. Mater. Chem.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 等国内外核心期刊发表学术论文 80 余篇, 论文他引超过 1100 余篇次, 单篇论文他引超过 200 余篇次, 获 20 余项中国发明专利授权, 合著《纳米氧化钛光催化材料及应用》一部. 先后主持科技部十一五支撑计划子课题 1 项、国家自然科学基金项目 3 项, 参与上海市纳米科技专项 3 项, 作为主要研究人员分别于 2002 年、2006 年获得上海市自然科学奖二等奖各 1 项.