

特约评述

高效光催化材料最新研究进展及挑战

闫世成, 邹志刚

(南京大学 环境材料与再生能源研究中心, 江苏 南京 210093)

摘要: 光催化材料在能源转换和环境净化领域具有重要的应用前景。实现光催化技术的实际应用, 其关键是开发出高效的光催化材料, 高效的光催化材料需要满足带隙与太阳光谱匹配、导价带能级与反应物电极电位匹配、量子效率和光化学稳定等性能要求。综述了新型光催化材料开发策略及研究进展, 重点总结了包含能量转换效率提高方法、光催化机理认识与表征手段等光催化领域材料发展的新趋势。分析了提高光催化能量转换效率的关键所在及开展新型光催化材料研究工作的重要性, 展望了该领域的未来发展方向。

关键词: 光催化原理; 光催化材料; 再生能源; 环境净化

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2015)09-0652-06

Recent Progress and Challenge in Research of Novel Photocatalytic Materials

YAN Shicheng, ZOU Zhigang

(Ecomaterial and Renewable Energy Research Center, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Photocatalytic materials present the potential applications for energy conversion and environment purification. To develop the efficient photocatalysts is a key step for promoting the photocatalytic technique into practical applications. The efficient photocatalyst must have the moderate band gap to match the solar irradiation spectrum, the appropriate conduction and valence level to match the redox potential of reactant, the high quantum efficiency and high photoelectrochemical stability. This review article introduces the present research state of novel photocatalytic materials, including a summary on basic mechanism for photocatalysis, the development strategy for visible-light-driven photocatalysts, the novel methods to improve the energy conversion efficiency and the new characteristic tools to know the mechanism of photocatalytic reaction. The key problems for improving the energy conversion efficiency and significance on the development of novel photocatalytic materials are discussed. Finally, the potential research directions in the photocatalysis fields are viewed.

Key words: photocatalysis mechanism; photocatalytic materials; renewable energy; environmental purification

1 前言

当今世界正面临着能源短缺和环境污染的严峻挑战, 解决这两大问题是人类社会实现可持续发展的迫切需要。中国既是能源短缺国, 又是能源消耗大国。近年来, 伴随社会经济的快速发展, 中国石油对外依存度不断攀升, 已经严重影响国家经济健康发展和社会稳定, 并威胁到国家能源安全。同时, 石油等化石能源的过度消耗导致

污染物大量排放, 加剧了环境污染, 尤其是我国近年来雾霾天气的频繁出现, 严重影响了人民的生活和身体健康, 开发和利用太阳能是解决这一难题的有效方法之一。

我国太阳能资源十分丰富, 每年可供开发利用的太阳能约 1.6×10^{15} W, 大约是2010年中国能源消耗的500倍。从长远看, 太阳能的有效开发与利用对优化中国能源结构具有重大意义。然而太阳能存在能量密度低、分布不均匀、昼夜/季节变化大、不易储存等缺点。

如图1所示, 光催化技术可以将太阳能转换为氢能。氢能能量密度高、清洁环保、使用方便, 被认为是一种理想的能源载体。目前氢能的利用技术逐渐趋于成熟, 以氢气为燃料的燃料电池已开始实用化, 氢气汽车和氢气汽轮机等一些“绿色能源”产品已开始投入市场。氢利用技术的成熟提高了对制氢技术快速发展的要求。高效、

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 科技部973计划项目(2013CB632404)

第一作者: 闫世成, 男, 1979年生, 副教授

通讯作者: 邹志刚, 男, 1955年生, 教授, 博士生导师, Email: zgrou@nju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.09.03

低成本、大规模制氢技术的开发成为了“氢经济”时代的迫切需求。自 20 世纪 70 年代日本科学家利用 TiO_2 光催化分解水产生氢气和氧气以来, 光催化材料一直是国内外研究的热点之一。光催化太阳能制氢方法是一种成本低廉、集光转换与能量存储于一体的方法, 该领域的研究越来越受到各国的广泛关注。国际上光催化材料研究竞争十分激烈。光催化材料不仅具有分解水制氢的功能, 而且具有环境净化功能。如图 2 所示, 利用光催化材料净化空气和水已成为当今世界引人注目的高新环境净化

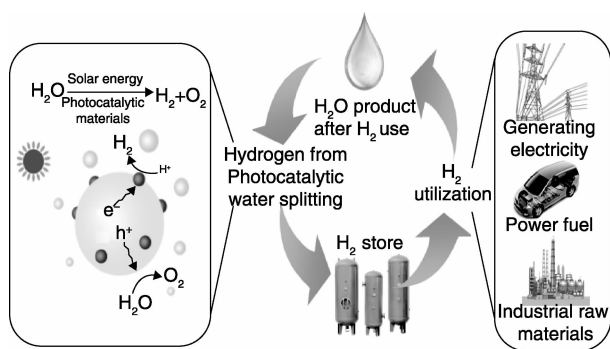


图 1 光催化技术能源利用途径: 光催化水分解产氢, 以氢气为燃料, 其燃烧产物为洁净的水

Fig. 1 Photocatalysis for energy conversion: photocatalytic water splitting to release hydrogen. The product after burning of hydrogen is water

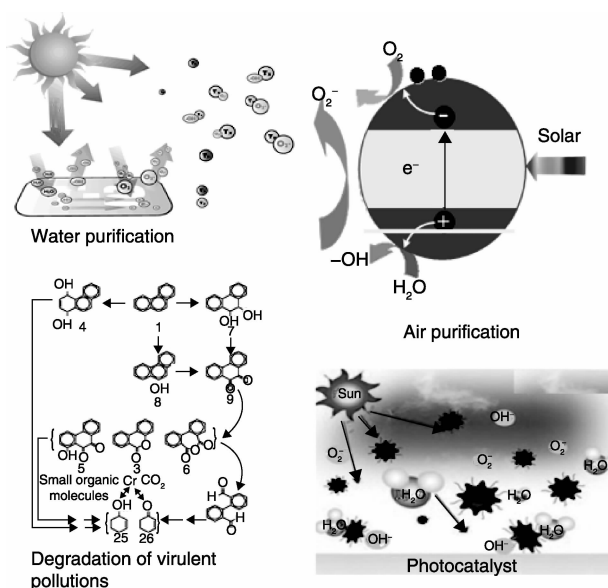


图 2 光催化技术环境利用途径: 光作用下产生多种强氧化性自由基, 自由基可以降解多种污染物, 实现水净化、空气净化

Fig. 2 Photocatalytic technique for environment purification: the free radicals with strong oxidability produced by photocatalysis and degraded the various pollutions for achieving the water and air purification

技术。太阳能转换效率是制约光催化技术走向实用化的关键因素之一, 光催化材料的光响应范围决定了太阳能转换氢能的最大理论转化效率。光催化领域经过 40 余年的发展和积累, 正孕育着重大突破, 光催化太阳能转换效率不断提高, 光催化技术正处于迈向大规模应用的关键阶段, 国际竞争十分激烈。

在能源和环境问题强大需求的推动下, 国际上光催化领域的研究已经从最初的实验现象发现, 逐步由基础理论研究转向光催化材料的应用基础研究; 由光催化材料探索逐步转向高效光催化材料体系设计^[1-2]。在研究手段上, 已经能够从分子、原子水平上揭示光催化材料基本物性以及光催化材料的构-效关系, 从飞秒时间尺度上研究光催化反应过程与反应机理。包括第一性原理与分子动力学模拟在内的现代科学计算方法, 逐渐在光催化材料物性与光催化反应机理研究方面起到重要作用。以半导体物理学、材料科学和催化化学为基础的较为完整的光催化基础理论体系已经初步建立。光催化已经发展为物理、化学、能源和环境等多学科交叉领域, 成为了热点研究领域之一。光催化领域最新的研究进展主要集中在认识光催化太阳能转换效率限制因素; 揭示光催化机理与发展表征手段; 设计基于新奇物理机制的光催化材料; 改善光催化反应效率; 阐明光催化材料构-效关系以及构建复杂、高选择性环境净化体系等方面。

2 光催化领域的发展动态和面临的挑战

光催化材料研究的国内外研究现状和发展趋势主要体现在以下几个方面。

2.1 光催化材料的太阳能转换效率逐步提高

构建高效的光催化反应体系的核心问题是开发高效光催化材料。近年来, 光催化薄膜材料分解水制氢的太阳能转换效率逐步提升。2008 年, Augustynski^[3]报道了 WO_3 光催化薄膜材料的饱和光电流达 3 mA/cm^2 (按外加偏压来自太阳能电池提供计算, 太阳能转换效率约 3.6%), 接近其极限值 3.9 mA/cm^2 。2010 年, Grätzel^[4]小组报道了 Si 掺杂的 Fe_2O_3 薄膜光催化材料, 在 1 M NaOH 水溶液中 AM1.5 模拟太阳光照射下, 其饱和光电流达到 3.75 mA/cm^2 (太阳能转换效率约 4.6%)。同年, Sayama^[5]等制备了 BiVO_4 光催化薄膜材料, 在 1 M Na_2SO_4 水溶液中 AM1.5 模拟太阳光照射下的饱和光电流为 1.5 mA/cm^2 (太阳能转换效率约 1.8%)。2011 年, 邹志刚课题组^[6]通过掺杂和表面修饰获得 BiVO_4 光催化薄膜材料的太阳能转换为氢能的效率可以达到 4.1%, 是 BiVO_4 材料里的最高值。可见, 利用光催化薄膜材料分解水制氢最有希望率先获得应用。

在太阳能分解水制氢领域,我国学者作出了很多高水平的工作。西安交通大学的郭烈锦教授^[7-8]采用超声喷雾热裂解方法制备了 BiVO_4 光催化薄膜材料,发现 W 掺杂可以提升其光电化学性能,他们还研究了 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 纳米异质结构光催化薄膜材料,在 AM1.5 模拟太阳光照射下的饱和电流为 1.6 mA/cm^2 (太阳能转换效率约 1.9%)。上海交通大学蔡伟民教授^[9]研究发现 Co_3O_4 修饰的 BiVO_4 光催化薄膜材料,量子转换效率提高了 4 倍,在 1V vs. Ag/AgCl 电极电势下,400 nm 光辐照下的量子转换效率达到 7% 左右。上海交通大学的上官文峰教授^[10]开发了 BiYWO_6 光催化材料,实现了可见光分解水制氢。邹志刚课题组^[11-13]系统研究了具有可见光响应的 BiFeO_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 BiVO_4 、 $(\text{SrTiO}_3)_{1-x}(\text{LaTiO}_2\text{N})_x$ 、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 、 Ta_3N_5 等半导体光催化材料分解水制氢的性能;利用低成本方法制备 Si, Ti 共掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化薄膜材料,太阳能转换为氢能的效率可以达到 3.3%。这些工作表明在这一研究领域我国学者在国际上处于先进水平。

2.2 光催化机理认识逐步深入、表征手段快速发展

对光催化机理的认识有助于开发高效光催化材料,提高光催化性能。2005 年,日本大阪大学 Majima T 小组^[14-15]将单分子荧光显微观察手段引入光催化领域,对光催化材料表面的反应活性位分布进行直接观测。时间分辨原位红外光谱具有原位实时监控和利用红外光谱精确分析物质结构的优点,能够实时跟踪反应物在不同条件的化学变化。2007 年,中国科学院大连化学物理研究所李灿教授课题组^[16]将这一技术运用于光催化反应机理研究,获得了光生电子的衰减动力学信息、光生电子寿命以及反应物对光生空穴的捕获行为。2008 年,英国帝国理工学院 Durrant 教授等^[17-19]利用瞬态吸收光谱确定了 TiO_2 光催化材料中光生电子-空穴复合、迁移、以及与水的氧化-还原反应的时间尺度。从时间尺度上来看,水氧化反应是光催化分解水反应的主要速率控制步骤。水氧化反应是多空穴参与过程且受光生空穴的界面传输控制,因此长寿命光生空穴的浓度将决定某些中间物种的形成与累积过程。2008 年,李灿教授课题组^[20]将紫外拉曼光谱表征手段引入 TiO_2 相变研究过程,揭示了 TiO_2 表面相的形成、演变及其对光催化性能的影响规律。利用原位衰减全反射表面增强红外光谱可以方便地获得表面分子振动信息。2009 年,日本东京大学 Domen 教授^[21]采用该技术监测吸附在贵金属表面的 CO 的振动频率,获得了贵金属助催化剂与光催化材料之间费米能级的匹配信息。先进的表征手段不断地引入,有助于深入认识光催化反应机理。

2.3 改善光催化反应效率的手段趋于明确化

半导体光催化材料的光生电子-空穴复合是限制光催化反应效率的重要因素。电子-空穴复合主要包括体相复合和表面复合,因此减小体相和表面复合是提高光催化反应效率的重要手段。邹志刚课题组^[6,22]提出了通过降低载流子的有效质量来提高载流子的迁移能力的方法,制备了 Mo 掺杂 BiVO_4 多孔氧化物薄膜材料,以 Mo 部分取代 V,有效地降低了光生空穴有效质量,提高了其扩散长度,有效地减少了光生载流子的体相复合。2011 年,邹志刚课题组^[23-24]发现在 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 和 Mo 掺杂 BiVO_4 的光催化薄膜材料制备中会出现表面偏析相,成为光生电子和空穴的复合中心。通过利用电化学腐蚀减少表面偏析相,可以有效减少光生电子-空穴的表面复合,显著提高了光催化材料的量子转换效率。此外,助催化剂修饰也是有效减少表面光生电子-空穴复合的有效手段。近年来,国外有几个研究组将钴磷配合物助催化剂用于修饰 BiVO_4 、 Fe_2O_3 和 WO_3 等光催化薄膜材料,均能显著提高光催化分解水的反应效率^[25-29]。

2.4 基于新奇物理机制的光催化材料逐渐兴起

近年来,光催化材料种类不断拓展。2008 年,福州大学付贤智教授课题组^[30]研究发现了二维共轭大 π 键结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 聚合物半导体光催化材料。与无机半导体光催化材料不同, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有简单的晶体结构,其导、价带分别由 $\text{C}2p$ 和 $\text{N}2p$ 轨道构成,光生电子-空穴是通过 $\pi\text{-}\pi$ 键传输,开辟了光催化材料研究的新方向。由于聚合物的种类丰富,功能易调节,组成元素来源丰富,成本低廉,因此这一类材料引起了人们的广泛关注。

近期,研究人员们将贵金属纳米颗粒与半导体光催化材料复合,利用贵金属纳米颗粒的表面等离子体共振效应,有效地拓展了光催化材料的光吸收范围。2008 年,山东大学黄柏标教授研究组^[31]开发了一系列 Ag@AgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 等离子体增强效应的光催化材料,显著提升可见光光催化降解有机污染物性能。日本的 Torimoto^[32]合成了复合体系的等离子体光催化材料 $\text{CdS@SiO}_2//\text{Au@SiO}_2$,发现该体系的光催化产氢效率很大程度上取决于 CdS 和 Au 纳米颗粒间的距离,这是由于金属颗粒的表面等离子体共振效应与其周围介质有很大关系。美国加州大学的 Duan 等^[33]利用 Au/Ag 核壳纳米棒制备出等离子体增强的 Pt/n-Si/Ag 光电二极管光催化材料,光谱特性研究表明光催化性能的增强很大程度上取决于 Au/Ag 核壳纳米棒的等离子体吸收光谱,进一步说明了等离子体增强在光催化中的作用。利用新奇物理机制拓宽光响应范围和提高光催化性能引起了人们的广泛关注。

2.5 光催化材料构-效关系逐渐被重视

随着光催化研究工作的推进,人们发现控制光催化

材料的形貌、尺寸以及晶面等微结构参数,能够有效调控光催化材料的性能。2002年, Jung等^[33]采用有机模板法制备了双层TiO₂纳米管。2007年, 武汉理工大学余家国教授^[34]制备了具有分级纳米孔结构的TiO₂。2008年, Awaga等^[35]利用模板法制备了TiO₂空心球。这些纳米管、空心球结构、分级结构等特殊结构的光催化材料均具有较大的比表面积,显示了比普通颗粒更好的光催化性能。

选择性暴露晶面成为提高光催化材料反应活性的另一个有效途径。近期,关于晶体各向异性和活性面的研究已向多种半导体材料扩展,并取得了重要进展。2008年, Yang等^[36]发现F能够有效稳定TiO₂的高活性{001}晶面。此后,研究人员在{001}高活性晶面TiO₂的可控制备方面开展了一系列的研究工作。2010年, Lou等^[37]利用溶剂热法合成了近100% {001}面暴露的锐钛矿TiO₂。同年, Ye等^[38]利用水热法通过控制溶液的pH值合成了{001}面暴露的BiVO₄,显示出了较高的光催化氧化水性能。2011年, 邹志刚课题组^[39]研究发现,通过调控Zn₂GeO₄不同晶面暴露可以实现光催化反应的选择性。这些研究结果,进一步表明光催化材料微结构调控是改善光催化材料性能的有效手段之一。

2.6 光催化环境净化向复杂体系和高选择性方向发展

与光催化分解水反应类似,有机污染物光催化降解反应过程是一个典型的界面反应,并且污染物分子的吸附构型和分子反应机理是紧密相关的。最近几年,人们在对高毒性、高稳定性的有机污染物的矿化、光催化降解的选择性等方面的研究取得了一定的进展。

中国科学院化学研究所赵进才教授研究组^[40-44]在光催化选择性氧化、降解界面反应方面取得了显著的进展,该课题组在简单染料分子敏化TiO₂反应体系内,成功地实现了选择性氧化醇类化合物为醛类化合物,提出了染料受光激发产生电子注入TiO₂的导带,还原O₂为超氧,处于激发态的染料自由基促进TEMPO氧化为TEMPO⁺,利用TEMPO⁺选择性地氧化醇类化合物为醛类化合物这一反应途径。后续,他们进一步实现了不需要染料敏化,在TiO₂光催化反应体系中氧化醇类化合物为醛类化合物的反应途径。

3 结 语

光催化技术展示了巨大的潜在应用前景,也面临着艰巨的挑战,如何实现光催化材料带隙与太阳光谱匹配、如何实现光催化材料的导价带位置与反应物电极电位匹配、如何降低电子-空穴复合提高量子效率、如何提高光

催化材料的稳定性等问题仍是这一领域必须要解决的关键科学问题。

“我相信总有一天可以用水来作燃料,组成水的氢和氧可以单独或和在一起使用,这将为热和光提供无限的来源,所供给光和热的强度是煤炭所无法达到的,水将是未来的煤炭。”1870年, 吉尔斯·费恩在科幻小说《神秘岛》中写下了这段看似“梦呓”般的预言。光催化技术在国际上被喻为“梦”的技术,它的实现将会给人类社会带来一个崭新的变革。如图3所示,光催化技术给我们展现了一个十分美好的前景。

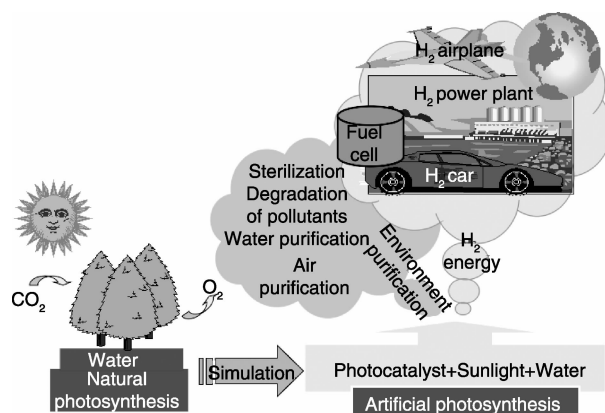


图3 光催化应用前景展望

Fig. 3 The prospective future in application of photocatalysis.

参考文献 References

- [1] Kubacka A, Fernández-García M, Colón G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112: 1 555 - 1 614.
- [2] Polman A, Atwater H A. Photonic Design Principles for Ultrahigh-Efficiency Photovoltaics[J]. *Nature Materials*, 2012, 11: 174 - 177.
- [3] Alexander B D, Kulesza P J, Rutkowska I, et al. Metal Oxide Photoanodes for Solar Hydrogen Production[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18: 2 298 - 2 303.
- [4] Tilley S D, Cornuz M, Sivula K, et al. Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis[J]. *Angewandte Chemie*, 2010(122): 6 549 - 6 552.
- [5] Sayama K, Wang N, Miseki Y, et al. Effect of Carbonate Ions on the Photooxidation of Water over Porous BiVO₄ Film Photoelectrode under Visible Light[J]. *Chemistry Letters*, 2010(1): 17 - 19.
- [6] Luo W, Yang Z, Li Z, et al. Solar Hydrogen Generation from Seawater with a Modified BiVO₄ Photoanode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 4 046 - 4 051.
- [7] Li M, Zhao L, Guo L. Preparation and Photoelectrochemical Study of BiVO₄ Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 7 127 -

- 7 133.
- [8] Su J, Guo L, Bao N, *et al.* Nanostructured $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Heterojunction Films for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting [J]. *Nano Letters*, 2011, 11: 1 928 – 1 933.
- [9] Long M, Cai W, Kisch H. Visible Light Induced Photoelectrochemical Properties of $n\text{-BiVO}_4$ and $n\text{-BiVO}_4/p\text{-Co}_3\text{O}_4$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 548 – 554.
- [10] Liu H, Yuan J, Shangguan W, *et al.* Visible-Light-Responding BiYWO_6 Solid Solution for Stoichiometric Photocatalytic Water Splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 8 521 – 8 523.
- [11] Zhang M, Luo W, Li Z, *et al.* Improved Photoelectrochemical Responses of Si and Ti Codoped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Photoanode Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97: 042 105.
- [12] Luo W, Liu B, Li Z, *et al.* Stable Response to Visible Light of In-GaN Photoelectrodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 262 110.
- [13] Luo W, Li Z, Jiang X, *et al.* Correlation between the Band Positions of $(\text{SrTiO}_3)_{1-x} \cdot (\text{LaTiO}_2\text{N})_x$ Solid Solutions and Photocatalytic Properties under Visible Light Irradiation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008(10): 6 717 – 6 723.
- [14] Naito K, Tachikawa T, Fujitsuka M, *et al.* Single-Molecule Fluorescence Imaging of the Remote TiO_2 Photocatalytic Oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 23 138 – 23 140.
- [15] Tachikawa T, Wang N, Yamashita S, *et al.* Design of a Highly Sensitive Fluorescent Probe for Interfacial Electron Transfer on a TiO_2 Surface [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49: 8 593 – 8 597.
- [16] Chen T, Feng Z, Wu G, *et al.* Mechanistic Studies of Photocatalytic Reaction of Methanol for Hydrogen Production on Pt/TiO_2 by in Situ Fourier Transform IR and Time-Resolved IR Spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 8 005 – 8 014.
- [17] Tang J, Durrant J R, Klug D R. Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO_2 . Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 13 885 – 13 891.
- [18] Tang J, Cowan A J, Durrant J R, *et al.* Mechanism of O_2 Production from Water Splitting: Nature of Charge Carriers in Nitrogen Doped Nanocrystalline TiO_2 Films and Factors Limiting O_2 Production[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 3 143 – 3 150.
- [19] Cowan A J, Barnett C J, Pendlebury S R, *et al.* Activation Energies for the Rate-Limiting Step in Water Photooxidation by Nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and TiO_2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 10 134 – 10 140.
- [20] Zhang J, Xu Q, Feng Z, *et al.* Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO_2 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 1 766 – 1 769.
- [21] Yoshida M, Yamakata A, Takanabe K, *et al.* ATR-SEIRAS Investigation of the Fermi Level of Pt Cocatalyst on a GaN Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 13 218 – 13 219.
- [22] Zhao Z, Luo W, Li Z, *et al.* Density Functional Theory Study of Doping Effects in Monoclinic Clinobisvanite BiVO_4 [J]. *Physics Letters A*, 2010, 374: 4 919 – 4 927.
- [23] Li M, Luo W, Liu B, *et al.* Remarkable Enhancement in Photocurrent of $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ Photoanode by Using an Electrochemical Surface Treatment [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99: 112 108.
- [24] Luo W, Li Z, Yu T, *et al.* Effects of Surface Electrochemical Pretreatment on the Photoelectrochemical Performance of Mo-Doped BiVO_4 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 5 076 – 5 081.
- [25] Kanan M W, Nocera D G. In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} [J]. *Science*, 2008, 321: 1 072 – 1 075.
- [26] Pilli S K, Furtak T E, Brown L D, *et al.* Cobalt-Phosphate (Co-Pi) Catalyst Modified Mo-Doped BiVO_4 Photoelectrodes for Solar Water Oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011(4): 5 028 – 5 034.
- [27] Barroso M, Cowan A J, Pendlebury S R, *et al.* The Role of Cobalt Phosphate in Enhancing the Photocatalytic Activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ toward Water Oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 14 868 – 14 871.
- [28] Seabold J A, Choi K S. Effect of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst on the Stability and the Selectivity of Photo-Oxidation Reactions of a WO_3 Photoanode[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 1 105 – 1 112.
- [29] Wang X, Maeda K, Thomas A, *et al.* A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 76 – 80.
- [30] Zhong D K, Gamelin D R. Photoelectrochemical Water Oxidation by Cobalt Catalyst (“Co-Pi”)/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Composite Photoanodes: Oxygen Evolution and Resolution of a Kinetic Bottleneck [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 4 202 – 4 207.
- [31] Wang P, Huang B, Qin X, *et al.* Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 7 931 – 7 933.
- [32] Torimoto T, Horibe H, Kameyama T, *et al.* Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity of Cadmium Sulfide Nanoparticle Immobilized on Silica-Coated Gold Particles[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2: 2 057 – 2 062.
- [33] Jung J H, Kobayashi H, van Bommel K J, *et al.* Creation of Novel Helical Ribbon and Double-Layered Nanotube TiO_2 Structures

- Using an Organogel Template[J]. *Chemistry of Materials*, 2002 (14): 1 445 – 1 447.
- [34] Yu J, Su Y, Cheng B. Template-Free Fabrication and Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Macro-/Mesoporous Titania [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17: 1 984 – 1 990.
- [35] Kondo Y, Yoshikawa H, Awaga K, *et al.* Preparation, Photocatalytic Activities, and Dye-Sensitized Solar-Cell Performance of Sub-micron-Scale TiO₂ Hollow Spheres [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 547 – 550.
- [36] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, *et al.* Anatase TiO₂ Single Crystals with a Large Percentage of Reactive Facets[J]. *Nature*, 2008, 453: 638 – 641.
- [37] Chen J S, Tan Y L, Li C M, *et al.* Constructing Hierarchical Spheres from Large Ultrathin Anatase TiO₂ Nanosheets with Nearly 100% Exposed (001) Facets for Fast Reversible Lithium Storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 6 124 – 6 130.
- [38] Xi G, Ye J. Synthesis of Bismuth Vanadate Nanoplates with Exposed {001} Facets and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46: 1 893 – 1 895.
- [39] Yan S, Wan L, Li Z, *et al.* Facile Temperature-Controlled Synthesis of Hexagonal Zn₂GeO₄ Nanorods with Different Aspect Ratios toward Improved Photocatalytic Activity for Overall Water Splitting and Photoreduction of CO₂ [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 5 632 – 5 634.
- [40] Zhang M, Chen C, Ma W, *et al.* Visible-Light-Induced Aerobic Oxidation of Alcohols in a Coupled Photocatalytic System of Dye-Sensitized TiO₂ and TEMPO [J]. *Angewandte Chemie*, 2008 (120): 9 876 – 9 879.
- [41] Zhang M, Wang Q, Chen C, *et al.* Oxygen Atom Transfer in the Photocatalytic Oxidation of Alcohols by TiO₂: Oxygen Isotope Studies[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 6 081 – 6 084.
- [42] Wang Q, Zhang M, Chen C, *et al.* Photocatalytic Aerobic Oxidation of Alcohols on TiO₂: the Acceleration Effect of a Brønsted Acid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49: 7 976 – 7 979.
- [43] Chen C, Ma W, Zhao J. Semiconductor-Mediated Photodegradation of Pollutants under Visible-Light Irradiation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010(39): 4 206 – 4 219.
- [44] Lang X, Ji H, Chen C, *et al.* Selective Formation of Imines by Aerobic Photocatalytic Oxidation of Amines on TiO₂ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011(50): 3 934 – 3 937.
- [45] Liu Q, Zhou Y, Kou J, *et al.* High-Yield Synthesis of Ultralong and Ultrathin Zn₂GeO₄ Nanoribbons toward Improved Photocatalytic Reduction of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuel[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 14 385 – 14 387.

(编辑 盖少飞)