

提高二氧化钛可见光吸收的研究进展

赵而玲¹, 高立国¹, 马廷丽^{1,2}

(1.大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2.九州工业大学 生命体工学研究科, 日本 福岡北九州 808-0196)

摘 要: 随着社会工业化的发展, 环境污染问题日益严重, 控制与治理环境污染已经成为人类社会亟待解决的重大科学问题。在众多治理方法中, 半导体光催化材料以其独特的性能成为一种理想的环境污染治理清洁材料, 主要应用于降解有毒物质、光催化分解水和光电转化等方面。二氧化钛 (TiO_2) 作为一种应用广泛的宽带隙半导体光催化材料, 因其催化活性高、化学稳定性好、对人体无毒害、成本低廉等优点, 被认为是最重要的光催化剂之一。然而, TiO_2 的禁带宽度较宽 (3.2 eV), 对光的利用率较低, 只能吸收波长较短的紫外光, 直接制约着 TiO_2 的应用。围绕如何拓宽 TiO_2 的光谱吸收范围, 从化学和物理两个方面对近年来实现 TiO_2 可见光光催化的途径和方法进行了简要总结。化学方面主要对表面光敏化、元素掺杂进行总结, 物理方面主要对慢光效应、米氏散射效应及表面等离子体共振进行综述。此外, 还在深入理解现有 TiO_2 可见光体系的光催化机理, 发现更高效的体相掺杂剂和表面敏化剂, 设计和控制掺杂剂和表面敏化剂存在形态, 进一步提高 TiO_2 光催化效率等方面做了展望。

关键词: TiO_2 薄膜; 半导体; 光催化; 机理; 表面改性; 可见光

中图分类号: TQ134.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0038-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.008

Progress of TiO_2 Photocatalysis Enhanced under Visible Light Irradiation

ZHAO Er-ling¹, GAO Li-guo¹, MA Ting-li^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.Kyushu Institute of Technology Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kitakyushu 808-0196, Japan)

ABSTRACT: With the development of industrialized society, environmental pollution has become increasingly serious. Pollution control and management has been the major scientific issue urgently need to be addressed. Among various pollution management methods, semiconductor photocatalytic material, as an ideal cleaning material for pollution control and management due to its unique properties, is mainly used to degrade toxic substances, photocatalytic water splitting and photoelectric conversion, etc. Titanium dioxide (TiO_2), as a common wide-band gap semiconductor, is considered as one of the most vital photocatalysts because of its highly photoactivity, chemical stability, non-toxicity, low cost, etc. However, the application of TiO_2 is directly restricted by such key scientific and technological problems as low light utilization efficiency and wide band gap (3.2 eV) of TiO_2 . Approaches and methods of realizing TiO_2 visible light catalysis recently were summarized from chemical and physical

收稿日期: 2016-12-01; 修订日期: 2017-01-11

Received: 2016-12-01; Revised: 2017-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51402036, 51273032)

Fund: National Natural Science Foundation of China(51402036, 51273032)

作者简介: 赵而玲 (1991—), 女, 硕士, 主要从事太阳能电池及光催化的研究。

Biography: ZHAO Er-ling(1991—), Female, Master, Research focus: the solar cell and the study of photocatalysis.

通讯作者: 高立国 (1982—), 男, 博士, 讲师, 主要从事太阳能电池及光催化的研究。

Corresponding author: GAO Li-guo(1982—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: the solar cell and the study of photocatalysis.

perspectives. Chemical and physical methods including slow light effects, Mie scattering effect and surface plasma resonance were reviewed. In addition, the work has given prospect regarding deepening photocatalytic mechanism of existing TiO_2 visible light system, exploring effective volume phase dopant and surface sensitizer, designing and controlling existing forms of dopant and surface sensitizer, and further improving TiO_2 photocatalytic efficiency.

KEY WORDS: TiO_2 thin film; semiconductors; photocatalytic; mechanism; surface modification; visible light

1972 年, 日本学者 Fujishima 和 Honda^[1]成功利用半导体 TiO_2 光解水, 使太阳能直接转化为化学能成为可能。他们用波长小于 415 nm ($E_g > 3.0 \text{ eV}$) 的光源照射 TiO_2 电极, 在 TiO_2 电极 (光阳极) 表面产生氧气, 电子通过外电路转移到 Pt 电极 (光阴极), 将 H^+ 还原成 H_2 。1976 年, Carey 等^[2]将 TiO_2 光催化技术与污水处理技术相结合, 开辟了光催化技术新的应用方向。目前, 常用光催化剂多为金属氧化物或硫化物, 如 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 CdS 、 Cu_2O 、 PbS 等^[3-13]。 TiO_2 与其他催化剂相比, 具有稳定性好、催化活性高等优点, 从而成为环境与光电领域的研究热点。根据半导体的能带理论, TiO_2 禁带宽度除了与其本身的晶型有关外, 也与所处环境的 pH 有关, 当 pH=1 时, 锐钛矿型 TiO_2 的导带和价带分别为 -4.2 eV 和 -7.4 eV (都是相对真空能级而言), 带隙宽度为 3.2 eV 。其催化的基本原理是: 当用能量大于带隙宽度 (E_g) 的光照射到 TiO_2 半导体时, 价带上的电子 (e) 受到激发, 跃迁至导带, 在价带中生成相应的空穴 (h^+), 从而产生激发的电子-空穴对, 电子和空穴在电场的作用下向 TiO_2 表面的不同位置进行迁移, 最后, 电子和空穴分别与表面的供体或受体进行反应, 从而完成一个光催化反应的过程, 如图 1 所示。

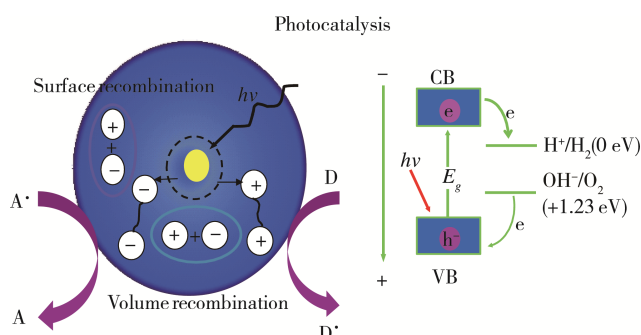


图 1 二氧化钛光催化原理示意图

Fig.1 Schematic picture of the TiO_2 photocatalytic reaction process

虽然 TiO_2 半导体的优点非常明显, 但也存在一些不足, 特别是它的禁带较宽, 仅在波长小于 387 nm 的紫外光的照射下表现出良好的光催化活性和化学稳定性, 而紫外光在太阳光中所占的比例非常小 (约为 5%), 因此纯的 TiO_2 晶体 (无论金红石还是锐钛矿) 对光的利用率很低。为了提高 TiO_2 的光催化效

率, 研究者做了大量的工作。本文主要从化学方面和物理方面入手来介绍拓宽 TiO_2 吸光范围的方法, 化学方面主要介绍了表面光敏化和掺杂法, 物理方面介绍了慢光效应、米氏散射效应及表面等离子体共振。

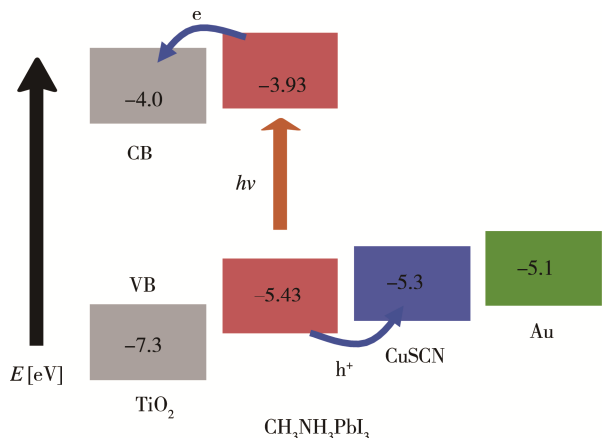
1 化学法拓宽 TiO_2 吸光范围

1.1 表面光敏化

表面光敏化是拓宽 TiO_2 吸收波长的有效途径之一。 TiO_2 的敏化主要包括复合敏化、有机染料敏化等。敏化法修饰的 TiO_2 催化剂能极大地提高 TiO_2 催化性能, 这使得表面敏化技术受到研究者的青睐。尤其是在敏化太阳能电池方向, 众多研究者做出了卓有成效的工作。1991 年, Grätzel^[14]首次报道了利用 TiO_2 的光电效应制备出太阳能电池, 其实验装置的光阳极是涂有敏化染料的纳米 TiO_2 薄膜 (厚度约 $10 \mu\text{m}$), 敏化染料加强了 TiO_2 对光的吸收。在模拟太阳光的照射下, 光电转化效率达到 7% 左右。自 Grätzel 提出敏化 TiO_2 的光伏电池后, 研究者们^[15-17]又做了大量的研究。目前, 关于光敏化的研究主要分为复合敏化和有机染料敏化两种。

复合敏化是利用浸渍法或者溶胶凝胶法制得的二元和多元的复合半导体来对 TiO_2 进行改性。复合之后的半导体通常表现出优异的光学性能, 如 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ^[18-19], 其降解染料的效率提高了 10 倍。由异质结工作原理可知, 若将两种禁带宽度不同的半导体材料形成一个异质结, 带隙小的半导体易受到光的激发产生电子和空穴。如果带隙小的半导体导带的功函比禁带宽的半导体导带的功函更正, 激发产生的电子迁移到宽禁带半导体的导带, 空穴留在带隙小的半导体的价带, 从而实现了电子与空穴的有效分离, 如图 2 所示。2009 年, Miyasaka^[20]课题组利用该原理制备出了钙钛矿太阳能电池, 此类电池在短短的数年时间里, 其转化效率已经突破 20%, 是目前研究最热、潜力最大的太阳能电池之一。

Gerischer 和 Tsubomura^[21-22]于 20 世纪 70 年代初开始对有机染料敏化进行研究。有机染料敏化的机理是染料分子在光照下, HOMO 能级上的电子 (e) 受到激发跃迁至 LUMO 能级上, 而有机染料 LUMO 能级的功函相比于半导体的导带功函更正, 因而激发

图2 二氧化钛和钙钛矿的能级示意图^[19]Fig.2 Schematic energy level diagram of TiO_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

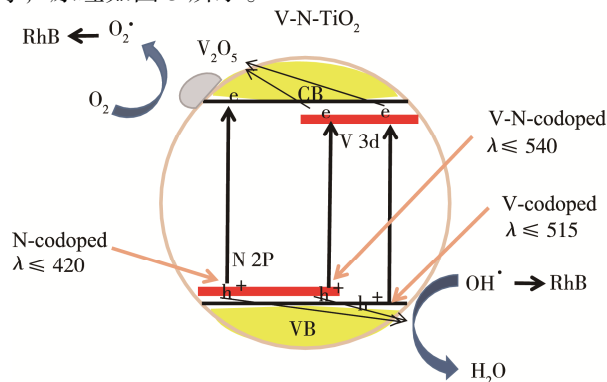
的电子会迁移到半导体的导带中,从而避免了激发电子的回迁。有机染料敏化首先在 TiO_2 半导体上吸附一层高比表面积的有机染料分子,这些染料主要被吸附在 TiO_2 薄膜表面,还有一部分被吸附在海绵状的薄膜内部,粗糙的催化剂表面可以增加太阳光的反射,从而使得染料分子可以反复吸收太阳光。由于染料的 HOMO 能级与 LUMO 能级的间隔较小,染料在可见区域有较强的吸收,从而敏化作用可以促进光的激发效率,起到了拓展吸收光谱的作用。

1.2 均匀掺杂

目前研究最多的改性方法是掺杂法,经过掺杂改性后, TiO_2 对光的吸收波谱范围可以拓展到可见光区,由此可以提高二氧化钛对光能的利用。1977 年, Schrauzer 和 Guth^[23]探究了以 Pt 和 Rh 金属颗粒掺杂的 TiO_2 粉末作为光解水实验的催化剂。催化剂受到太阳光的照射后,激发产生的电子转移到金属上发生还原反应,剩余的空穴转移到 TiO_2 表面上发生氧化反应。Choi^[24]等研究了 21 种过渡金属离子掺杂引起的光催化效率的变化,结果发现,当掺杂金属离子为 Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Ru^{3+} 、 Os^{3+} 、 Re^{3+} 、 V^{4+} 和 Rn^{3+} 时,能有效促进光催化反应,并且证明了掺杂浓度对催化剂活性有一定的影响。Xing 等^[25]研究表明 N 掺杂的 TiO_2 可以增强光催化作用,但是吸附在光催化剂表面的 N 对光催化是不利的。另外,不同 N 源催化效果也不同,尿素、二乙胺、硫脲、胍等都可以作为掺杂 TiO_2 的 N 源。

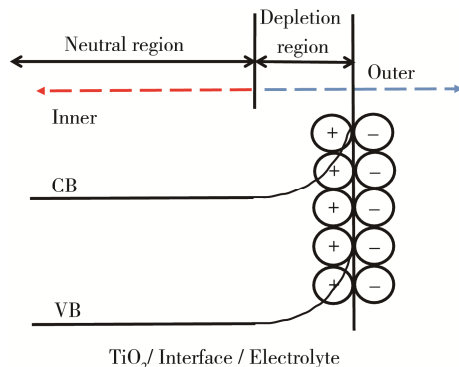
随着对掺杂改性研究的不断深入,共掺杂开始引起研究者的关注。半导体的能带、 TiO_2 的导带和价带分别是由 Ti 的 3d 轨道能级和 O 的 2p 轨道能级决定的,当掺杂入其他的非金属元素如 N、C、P 时,由于这些元素的 2p 轨道能级比 O 的更高,因此会在 TiO_2 的价带上方形成新的杂质能级,使得禁带宽度更窄,当用两种元素共掺杂时,他们的 2p 轨道共同促

进产生新的能级,因而 TiO_2 对可见光有更明显的吸收。Jaiswal 等^[26]通过溶胶凝胶法制备了钒氮共掺杂的 TiO_2 催化剂,在可见光区域内, TiO_2 对罗丹明 B 溶液有很高的光催化活性,而且 V-N- TiO_2 催化剂比单独的 V- TiO_2 或者 N- TiO_2 催化剂对可见光吸收更好,原理如图 3 所示。

图3 V2%-N4%共掺杂二氧化钛光催化剂的光催化降解原理图^[26]Fig.3 Schematic diagram for photocatalytic degradation over V2%-N4%-codoped TiO_2 photocatalyst

1.3 局部掺杂

当 TiO_2 电极插入到溶液中时,表面附近的能带(损耗区)会发生弯曲,但是 TiO_2 半导体的内部能带(中性区)仍然是平直的, TiO_2 的电极可以分为内层(中性区)和外层(损耗区和表面)^[27-28],金属掺杂在不同的部位对电子转移产生的影响也是不同的,如图 4 所示。在太阳光的照射下,损耗区能够产生更多的电子空穴对,提高电荷的分离能力,因此,几十个纳米的损耗区对光催化是有利的。目前,对半导体的修饰多采用均匀掺杂^[29-30],即掺杂剂被均匀分散到整个半导体中,这种掺杂方法能够增加导电性,提高催化性能,但是会使 TiO_2 对原有吸光区域的吸光效率下降。为了解决这一问题,研究者们开始转向局部掺杂。Cao 等^[31]通过脉冲激光沉积法制备了

图4 TiO_2 光电极与电解液交互的能带结构^[31]Fig.4 Band structure of a TiO_2 photoelectrode interacting with the electrolyte

局部 N 掺杂的 TiO_2 , 人们曾一度认为 N 掺杂本身就会引起电子空穴的复合, 这不可避免地会降低光电流密度。然而, Lindgen 等人^[32]通过实验证明了并不是所有的 N 掺杂都会造成光催化效率的降低, 当 N 掺杂在 TiO_2 的外层时会降低光电流密度, 但当 N 局部掺杂在 TiO_2 的内层时能显著提高光电流密度, 局部掺杂避免了均匀掺杂带来的问题, 有效提高了 TiO_2 对光的吸收效率。

2 物理法增强 TiO_2 对光的吸收

2.1 慢光效应

当太阳光照射到 TiO_2 光催化剂的表面时, 入射光会发生反射、散射或被吸收, 根据光化学第一定律, 只有被 TiO_2 吸收的光才能激发产生电子和空穴, 在不同结构的 TiO_2 纳米结构中, 光传播的路径是不同的, 也是不确定的。当发生慢光效应^[33-35]或米氏散射^[36-37]时, 光线按照特定的路线发生多次反射或散射, 这样便促进了 TiO_2 对光的吸收。慢光效应的产生主要有两种途径—增加光的路径和减慢光速。在 TiO_2 光子晶体中, 介质结构的周期性能增加衍射或散射的次数, 相当于通过增加光的路径来产生慢光效应。如 Bragg 衍射, 它可以通过改变光子晶体的孔径来调整对光的吸收波长^[38-40], 计算公式见式 (1)。

$$2d\sin\theta=n\lambda, \quad (1)$$

其中, d 为晶面间距, θ 为入射 X 射线与相应晶面的夹角, λ 为 X 射线的波长, n 为衍射级数 (1, 2, 3)。

Ozin 等^[41]制备出不同孔径尺寸的反蛋白石结构 TiO_2 光子晶体, 其光子带隙集中在 280、300、325、345、370、430、500 nm。实验表明当 TiO_2 的电子带隙接近慢光光子的能量时, 光催化效率最高。另外, 减慢光速也是一种提高光利用率的有效方法, 其过程如图 5 所示^[42], 在没有色散的环境中, 使不同光谱组成的脉冲进入慢光系统, 前面的脉冲首先进入慢光系统, 速度减慢, 因此进行空间压缩, 若在交界面处没

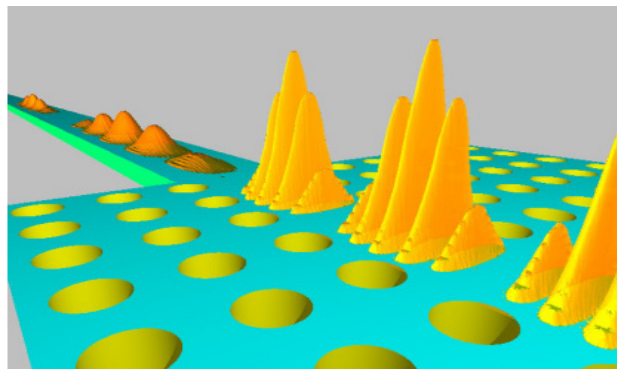


图 5 进入慢光系统后脉冲受到压缩强度增加的示意图^[42]
Fig.5 Illustration of pulse compression and intensity increase of a pulse after entering the slow light regime.

有能量的损失, 则相同的能量集中在了更小的空间, 所以脉冲的强度增强, 进而增加了 TiO_2 对光的吸收。

2.2 米氏散射

光催化反应的首要步骤是 TiO_2 受到光的照射后激发出电子, 当光照射到 TiO_2 球形颗粒上时, 光会向各个方向进行散射, 但当粒子的尺寸与入射光的波长比拟时, 光在特定方向上的散射会得到加强, 产生天线波瓣的散射形状, 在瓣上的散射最强, 这种现象就是米氏散射, 如图 6a 所示^[43]。米氏散射的辐射强度与波长的二次方成反比, 当光的波长与 TiO_2 颗粒直径相差不大时, 就会发生米氏散射, 散射在光线向前的方向比向后的方向更强, 方向性比较明显。实验中, 可以通过增加两个粒子之间路径来促进晶体对光的吸收。因此, 在不同波长范围内的散射与 TiO_2 球形颗粒有关, 只有散射共振峰与 TiO_2 的吸光区域相匹配时, 散射和吸收才是有效的, 进而提高 TiO_2 对光的吸收。米氏散射已经被广泛应用到染料敏化太阳能中, 但在 TiO_2 的光催化研究中却很少。

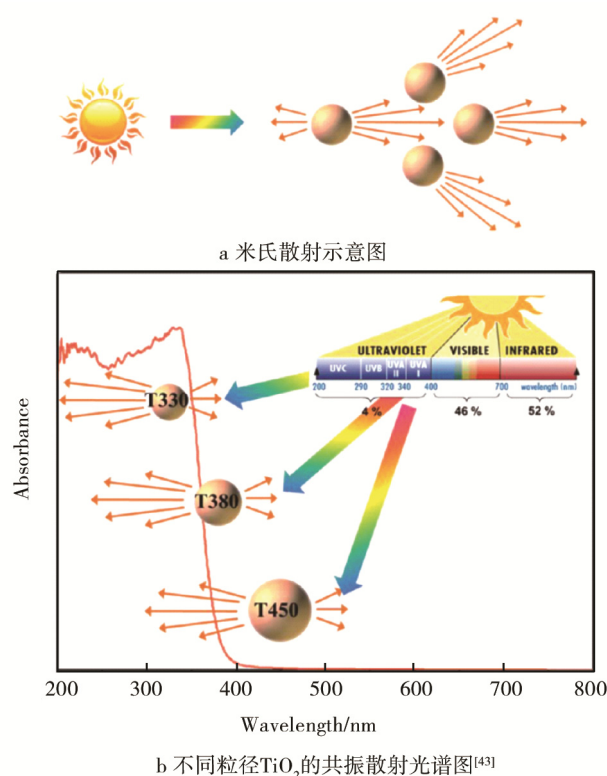


图 6 米氏散射和不同粒径 TiO_2 的共振散射光谱图
Fig.6 a) Schematic illustration of Mie's scattering, b) Scattering resonance spectra of TiO_2 suspensions with various particle sizes.

Xu 等^[43]制备了粒径为 330 ~ 750 nm 的 TiO_2 来探究粒径大小与散射强度之间的关系。从图 6b 中可以看出粒径为 330、380、450 nm 的 TiO_2 (吸收波长 387 nm) 可以发生很强的散射现象, 研究者猜想不同粒

径的 TiO_2 对散射强度的影响也是不同的, 基于这样的假设, 研究人员再次以粒径为 330、380、450、600、750 nm 的 TiO_2 进行了实验, 进一步验证了粒径与散射之间的相关性 (图 7)。380 nm 的光被吸收后第一次发生散射, 路径的增长延长了光子在晶体空隙间的停留时间, 也就增加了晶体对光的吸收效率。450 nm 和 600 nm 散射的光不在 TiO_2 的吸收范围, 利用率也比较低。在这些粒径不同的 TiO_2 中, 380 nm 的光催化活性最高 ($313 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$), 分别约为 330 nm 的 5 倍和 450 nm 的 3 倍, 如图 8 所示。实验通过改变粒径的尺寸增强了 TiO_2 对光的吸收范围, 将 TiO_2 的吸收光谱从紫外拓展到了可见光区, 从而提高了 TiO_2 的光催化效率。

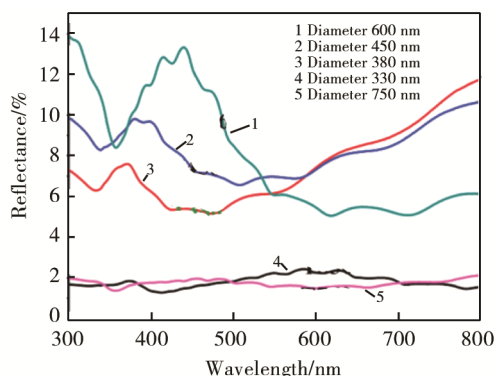


图 7 TiO_2 悬浮液的紫外可见反射光谱图

Fig.7 UV-visible reflectance spectra of the TiO_2 suspensions

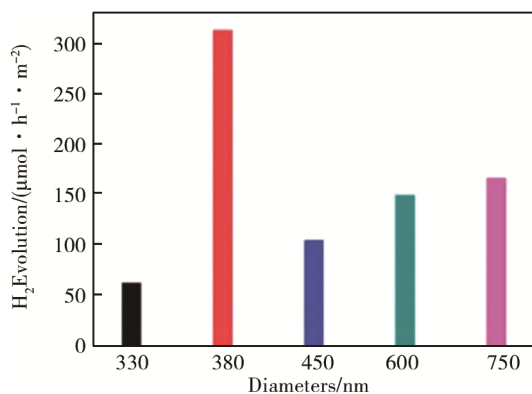


图 8 不同尺寸的 TiO_2 纳米球光催化氢气的变化

Fig.8 Photocatalytic evolution of H_2 using TiO_2 sphere samples

2.3 局部表面等离子体共振 (LSPR)

局部表面等离子体共振 (LSPR) 也是增强 TiO_2 吸收光谱的方法^[44-45]。当光线照射到由贵金属构成的纳米颗粒上时, 如果入射光子频率与贵金属纳米颗粒或者金属传导电子的整体振动频率相匹配时, 纳米颗粒或者金属岛会对光子能量产生很强的吸收作用, 这样就会发生局部表面等离子体共振。一般说来, 表面等离子体共振吸收带频率主要取决于该材料的微观结构特征, 例如组成、形状、结构、尺寸、局域传

导率等。当纳米贵金属修饰到 TiO_2 薄膜的表面时, 它们充当了光敏剂的作用, 在可见光的照射下, 金属可以将电荷转移到 TiO_2 的表面上。理论上认为 Au ^[46-48]、 Pt ^[49-52]、 Cu ^[53-55]、 Pd ^[56-58]等都能产生共振效应, 但是金属 Cu 在所处的环境中容易发生氧化还原反应而限制了 Cu 的共振效应。

因此, 目前基于 TiO_2 的共振研究主要集中在贵金属上。Sliva 等^[59]制备出 Au 纳米颗粒复合的 TiO_2 薄膜, 并测得其在 550 nm 有一个表面共振带, 用 532 nm 的激光照射时可以产生 0.1 mL/h 的 H_2 。Furube^[47]认为 Au 的局域表面共振能够增加 TiO_2 吸光范围的原理为: 纳米 Au 颗粒受光激发能产生电子, 并注入到 TiO_2 的导带中, 进而促进光解水的反应, 如图 9 所示。Zhai 等人^[52]的研究表明, Pt-TiO_2 薄膜在氧化芳香醇为芳香醛时, Pt 的局部表面等离子体共振效应大大提高了反应的选择性。Zheng 等^[60]探究了不同金属 (Au 、 Ag 、 Pt) 与 TiO_2 复合材料的共振效应, 结果表明, Au-TiO_2 和 Ag-TiO_2 局域表面共振峰分别在 540 nm 和 451 nm 左右, 但是 Pt-TiO_2 没有出现共振峰, 只出现了一个较宽的吸收带。在可见光的照射下进行苯的氧化实验时, 结果表明 Au-TiO_2 的选择性最高。

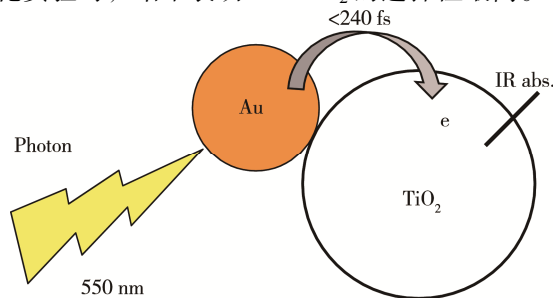


图 9 TiO_2 表面的金纳米点受光激发将电子注入 TiO_2 的过程示意图^[47]

Fig.9 Schematic diagram of a gold nanodot attaching on a TiO_2 nanoparticle, also indicating the revealed electron injection process

上述研究只能将 TiO_2 对光的吸收扩展到可见光区域, 但如何在光催化反应过程中充分利用紫外光仍是我们面临的巨大挑战。Liu 等人^[61]通过实验证明, 用 Au 纳米棒来代替 Au 的纳米颗粒可以使 TiO_2 的光谱吸收发生更大的红移, 甚至达到红外光区。在这个实验中, 他们制备了不同尺寸 (630、660、710、760、810 nm) 的球形和棒状纳米 Au , 并以光催化氧化异丙醇评估表面共振波长的反应, 发现 Au 纳米棒与 TiO_2 复合材料的吸光范围能达到 810 nm, 远高于 Au 纳米球与 TiO_2 复合薄膜 (520 nm)。

3 前景展望

自从 TiO_2 被应用到光催化领域以来, 拓宽 TiO_2 的吸收光谱一直是人们研究的重要内容, 拓宽的途径

主要从物理和化学两个方面来实现。化学方面是利用掺杂的方法来改变禁带,使导带和禁带之间的带隙更窄;物理方面是增加光的传播路径或产生电子耦合促进吸收。除了本文所提到的方法外,还有不少其他的方法来提高 TiO_2 的光催化效率,比如采用复合半导体、表面贵金属沉积改性等,也有研究者开始转向碳纳米材料(石墨烯、碳纳米管、 C_{60} 等)。虽然通过对 TiO_2 的物理和化学修饰在一定程度上实现了它对可见光的响应,但是 TiO_2 在可见光区域的吸收光谱还相对较差,不能实现其大面积的工业化生产。因此,为进一步提高 TiO_2 的光催化效率,应该从以下三方面入手:进一步拓宽 TiO_2 的光吸收范围,使更多的电子从价带激发到导带中;实现电子和空穴的有效分离;优化表面机制,使电子和空穴被有效利用。

综上所述,尽管 TiO_2 已被人们应用在门窗及空气净化中,但较宽的带隙依然限制其在光催化制 H_2 及太阳能光电转换中的应用。

参考文献:

- [1] BACH U, LUPO D, COMTE P, et al. Solid-state Dye-sensitized Mesoporous TiO_2 Solar Cells with High Photon-to-Electron Conversion Efficiencies[J]. *Nature*, 1998, 395(6702): 583—585.
- [2] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269—271.
- [3] KHAN S U M K, AL-SHAHRY M, INGLER W B. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n- TiO_2 [J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2243—2245.
- [4] YANG H G, SUN C H, QIAO S Z, et al. Anatase TiO_2 Single Crystals with a Large Percentage of Reactive Facets[J]. *Nature*, 2008, 453(7195): 638—641.
- [5] CHEN X, LIU L, PETER Y Y, et al. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals[J]. *Science*, 2011, 331(6018): 746—750.
- [6] SETVÍN M, ASCHAUER U, SCHEIBER P, et al. Reaction of O_2 with Subsurface Oxygen Vacancies on TiO_2 Anatase(101)[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 988—991.
- [7] VINODGOPAL K, BEDJA I, KAMAT P V. Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis. Photoelectrochemical Behavior of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye[J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(8): 2180—2187.
- [8] XI G, YE J, MA Q, et al. In Situ Growth of Metal Particles on 3D Urchin-like WO_3 Nanostructures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(15): 6508—6511.
- [9] LIU M, LI H, ZENG Y. Facile Preparation of Efficient WO_3 Photocatalysts Based on Surface Modification[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015: 1—7.
- [10] SUN W T, YU Y, PAN H Y, et al. CdS Quantum Dots Sensitized TiO_2 Nanotube-array Photoelectrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(4): 1124—1125.
- [11] JING D, GUO L. A Novel Method for the Preparation of a Highly Stable and Active CdS Photocatalyst with a Special Surface Nanostructure[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(23): 11139—11145.
- [12] FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis-decomposition of Water at the Surface of an Irradiated Semiconductor[J]. *Nature*, 1972, 238(5385): 37—38.
- [13] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCB's in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1976, 16(6): 697—701.
- [14] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO_2 Films[J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737—740.
- [15] GHOSH A K, MARUSKA H P. Photoelectrolysis of Water in Sunlight with Sensitized Semiconductor Electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1977, 124(10): 1516—1522.
- [16] MARUSKA H P, GHOSH A K. Transition-metal Dopants for Extending the Response of Titanate Photoelectrolysis Anodes[J]. *Solar Energy Materials*, 1979, 1(3): 237—247.
- [17] HERRMANN J M, DISDIER J, PICHAT P. Effect of Chromium Doping on the Electrical and Catalytic Properties of Powder Titania under UV and Visible Illumination[J]. *Chemical Physics Letters*, 1984, 108(6): 618—622.
- [18] VINODGOPAL K, KAMAT P V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Coupled Semiconductor Thin Films[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(3): 841—845.
- [19] PARK N G. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology[J]. *Materials Today*, 2015, 18(2): 65—72.
- [20] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-light Sensitizers for Photovoltaic Cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050—6051.
- [21] GERISCHER H, WILLIG F. Reaction of Excited Dye Molecules at Electrodes[J]. *Topics in Current Chemistry*, 1976, 61(61): 31—84.
- [22] TSUBOMURA H, MATSUMURA M, NOMURA Y, et al. Dye Sensitized Zinc Oxide: Aqueous Electrolyte: Platinum Photocell[J]. *Nature*, 1976, 261(5559): 402—403.
- [23] SCHRAUZER G N, GUTH T D. Photocatalytic Reactions. 1. Photolysis of Water and Photoreduction of Ni-

- trogen on Titanium Dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(22): 7189—7193.
- [24] CHOI W, TERMIN A, HOFFMANN M R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(51): 13669—13679.
- [25] XING M, ZHANG J, CHEN F. New Approaches to Prepare Nitrogen-doped TiO_2 Photocatalysts and Study on Their Photocatalytic Activities in Visible Light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3): 563—569.
- [26] JAISWAL R, PATEL N, KOTHARI D C, et al. Improved Visible Light Photocatalytic Activity of TiO_2 Co-doped with Vanadium and Nitrogen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 126: 47—54.
- [27] SALVADOR P. Hole Diffusion Length in n- TiO_2 Single Crystals and Sintered Electrodes: Photoelectrochemical Determination and Comparative Analysis[J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55(8): 2977—2985.
- [28] WILSON J N, IDRIS H. Effect of Surface Reconstruction of $\text{TiO}_2(001)$ Single Crystal on the Photoreaction of Acetic Acid[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 214(1): 46—52.
- [29] KAVAN L, GRÄTZEL M. Highly Efficient Semiconducting TiO_2 Photoelectrodes Prepared by Aerosol Pyrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(5): 643—652.
- [30] RADECKA M, REKAS M, TRENCZEK-ZAJAC A, et al. Importance of the Band Gap Energy and Flat Band Potential for Application of Modified TiO_2 Photoanodes in Water Photolysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 181(1): 46—55.
- [31] CAO J, ZHANG Y, TONG H, et al. Selective Local Nitrogen Doping in a TiO_2 Electrode for Enhancing Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(69): 8649—8651.
- [32] LINDGREN T, LU J, HOEL A, et al. Photoelectrochemical Study of Sputtered Nitrogen-doped Titanium Dioxide Thin Films in Aqueous Electrolyte[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 84(1): 145—157.
- [33] ZHANG K, SHI X J, KIM J K, et al. Inverse Opal Structured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on Graphene Thin Films: Enhanced Photo-assisted Water Splitting[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(5): 1939—1944.
- [34] VLASOV Y A, O'BOYLE M, HAMANN H F, et al. Active Control of Slow Light on a Chip with Photonic Crystal Waveguides[J]. *Nature*, 2005, 438(7064): 65—69.
- [35] BABA T. Slow Light in Photonic Crystals[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(8): 465—473.
- [36] MIE G. Beitrage Zur Optic Truber Medien[J]. *Annalen Der Physik*, 1908, 330(3): 377—445.
- [37] SCHOLZ S M, VACASSY R, DUTTA J, et al. Mie Scattering Effects from Monodispersed ZnS Nanospheres[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(12): 7860—7866.
- [38] LEUNG D Y C, FU X, WANG C, et al. Hydrogen Production over Titania-based Photocatalysts[J]. *Chemsuschem*, 2010, 3(6): 681—694.
- [39] JING D, ZHANG Y, GUO L. Study on the Synthesis of Ni Doped Mesoporous TiO_2 and Its Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution in Aqueous Methanol Solution[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 415(1): 74—78.
- [40] REN M, RAVIKRISHNA R, VALSARAJ K T. Photocatalytic Degradation of Gaseous Organic Species on Photonic Band-gap Titania[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(22): 7029—7033.
- [41] CHEN J I L, VONFREYMANN G, CHOI S Y, et al. Amplified Photochemistry with Slow Photons[J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 1915—1919.
- [42] KRAUSS T F. Slow Light in Photonic Crystal Waveguides[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(9): 2666.
- [43] XU H, CHEN X, OUYANG S, et al. Size-dependent Mie's Scattering Effect on TiO_2 Spheres for the Superior Photoactivity of H_2 Evolution[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(5): 3833—3839.
- [44] WANG P, HUANG B, DAI Y, et al. Plasmonic Photocatalysts: Harvesting Visible Light with Noble Metal Nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(28): 9813—9825.
- [45] WANG Z, LIU Y, HUANG B, et al. Progress on Extending the Light Absorption Spectra of Photocatalysts [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(7): 2758—2774.
- [46] HU M, CHEN J, LI Z Y, et al. Gold Nanostructures: Engineering Their Plasmonic Properties for Biomedical Applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(11): 1084—1094.
- [47] FURUBE A, DU L, HARA K, et al. Ultrafast Plasmon-induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO_2 Nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(48): 14852—14853.
- [48] NISHIJIMA Y, UENO K, YOKOTA Y, et al. Plasmon-assisted Photocurrent Generation from Visible to Near-infrared Wavelength Using a Au-nanorods/ TiO_2 Electrode[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(13): 2031—2036.
- [49] HENGLEIN A, ERSHOV B G, MALOW M. Absorption Spectrum and Some Chemical Reactions of Colloidal Platinum in Aqueous Solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(38): 14129—14136.
- [50] BIGALL N C, HÄRTLING T, KLOSE M, et al. Monodisperse Platinum Nanospheres with Adjustable Diameters from 10 to 100 nm: Synthesis and Distinct Optical Properties[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(12): 4588—4592.
- [51] LI R, CHEN W, KOBAYASHI H, et al. Platinum nanoparticle-loaded Bismuth Oxide: An Efficient Plasmonic Pho-

- tocatalyst Active under Visible Light[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(2): 212—215.
- [52] ZHAI W, XUE S, ZHU A, et al. Plasmon-driven Selective Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes in Water with Recyclable Pt/TiO₂ Nanocomposites[J]. *Chem*, 2011, 3(1): 127—130.
- [53] MARIMUTHU A, ZHANG J, LINIC S. Tuning Selectivity in Propylene Epoxidation by Plasmon Mediated Photo-switching of Cu Oxidation State[J]. *Science*, 2013, 339(6127): 1590—1593.
- [54] TAN Z Y, YONG D W Y, ZHANG Z, et al. Nanostructured Cu/ZnO Coupled Composites: Toward Tunable Cu Nanoparticle Sizes and Plasmon Absorption[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(20): 10780—10787.
- [55] RICE K P, WALKER J E J, STOYKOVICH M P, et al. Solvent-dependent Surface Plasmon Response and Oxidation of Copper Nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 1793—1799.
- [56] XIONG Y, MCLELLAN J M, CHEN J, et al. Kinetically Controlled Synthesis of Triangular and Hexagonal Nanoplates of Palladium and Their SPR/SERS Properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(48): 17118—17127.
- [57] XIONG Y, WILEY B, CHEN J, et al. Corrosion-based Synthesis of Single-crystal Pd Nanoboxes and Nanocages and Their Surface Plasmon Properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(48): 7913—7917.
- [58] XIONG Y, CHEN J, WILEY B, et al. Size-dependence of Surface Plasmon Resonance and Oxidation for Pd Nanocubes Synthesized Via a Seed Etching Process[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(7): 1237—1242.
- [59] GOMES S C, JUÁREZ R, MARINO T, et al. Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania 135 Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 133(3): 595—602.
- [60] ZHENG Z, HUANG B, QIN X, et al. Facile in Situ Synthesis of Visible-light Plasmonic Photocatalysts M@TiO₂ (M=Au, Pt, Ag) and Evaluation of Their Photocatalytic Oxidation of Benzene to Phenol[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(25): 9079—9087.
- [61] LIU L, OUYANG S, YE J. Gold-nanorod-photosensitized Titanium Dioxide with Wide-Range Visible-light Harvesting Based on Localized Surface Plasmon Resonance[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(26): 6821—6825.