

光解水制氢半导体光催化材料的研究进展

田蒙奎^{1,2},上官文峰²,欧阳自远¹,王世杰¹

(1.中国科学院地球化学研究所,贵州 贵阳 550002;

2.上海交通大学机械与动力学院燃烧与环境技术研究中心,上海 200030)

摘要: 自从 Fujishima-Honda 效应发现以来,科学研究者一直努力试图利用半导体光催化剂光分解水来获得既可储存而又清洁的化学能——氢能。近一二十年来,光催化材料的研究经历了从简单氧化物、复合氧化物、层状化合物到能响应可见光的光催化材料。本文重点描述了这些光催化材料的结构和光催化特性,阐述了该课题的意义和今后的研究方向。

关键词: 光解水;氢能;半导体光催化剂

中图分类号: X13

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2005)10-1489-04

1 引言

在能源危机和环境问题的双重压力下,氢能因其燃烧值高、储量丰富、无污染而成为最有希望替代现有化石能源的清洁能源,因而氢能的开发成了能源领域的研究热点。自从 Fujishima 和 Honda 于 1972 年发现了 TiO₂ 光电化学能分解水产生 H₂ 和 O₂ 以来^[1],科学研究者为实现太阳能光解水制氢一直在作不懈的努力。普遍接受的光解水制氢原理是:半导体光催化剂在能量等于或大于其禁带宽度的光辐射时,电子从最高电子占据分子轨道(HOMO,即价带)受激跃迁至最低电子未占据分子轨道(LUMO,即导带),从而在价带留下了光生空穴(h⁺),导带中引入了光生电子(e⁻)。光生空穴和光生电子分别具有氧化和还原能力。要实现太阳能光解水制氢和氧,光生电子的还原能力必须能还原 H₂O 产生 H₂,而光生空穴的氧化能力必须能氧化 H₂O 产生 O₂,即半导体光催化剂的导带底要在 H₂O/H₂ 电位(E₀ = 0V, pH=0)的上面(导带位置越高,电位越负,还原能力越强);而价带顶在 O₂/H₂O 电位(E_{NHE} = +1.23V, pH=0)的下面(价带位置越低,电位越正,氧化能力越强)。

近一二十年来, TiO₂ 以外的光催化剂的相继发现,特别是能响应可见光的光催化材料的出现,使得光解水制氢研究进入了非常活跃时期。本文就近期太阳能光解水制氢研究进展中的半导体光催化材料作一综述。

2 简单半导体氧化物,硫化物系光催化剂

目前广泛研究的简单化合物半导体材料的能带结构如图 1 所示。

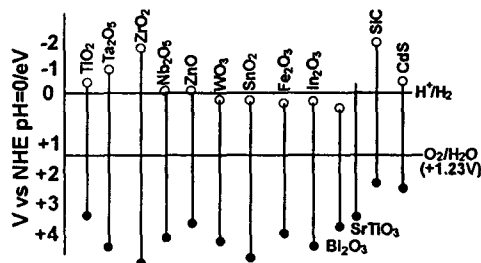
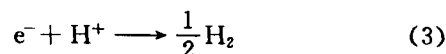
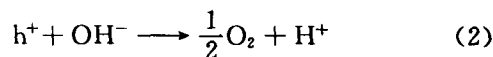
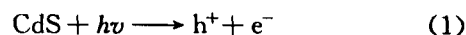


图 1 部分半导体材料的能带结构示意图

Fig 1 Schematic diagram of band structure for some semiconductors

TiO₂ 光催化剂由于光照不发生光腐蚀、耐酸碱性好、化学性质稳定、对生物无毒性、来源丰富等优点而被广为利用。具有代表性的 P25 二氧化钛粉体材料几乎是现在最成功的光催化剂之一。但 TiO₂ 能隙大(3.2eV),由此决定了其只能响应波长 < 385nm 的仅占太阳辐射 4% 左右的紫外光,对太阳能的利用率很低,并且只有在担载 Pt 或 RuO₂ 等情况下才有明显的制氢效果。在 TiO₂ 中 Pt 和 RuO₂ 等助催化剂的负载加快了光生电子和空穴向表面的迁移,有效抑制光生电子和空穴的复合,从而显著提高了光催化活性^[2]。同时, TiO₂ 的复合体系如 CdS-TiO₂、SnO₂-TiO₂、WO₃-TiO₂ 等也被广泛研究。这些复合体系光催化性能不是简单的机械叠加,而是通过能级的匹配使电子空穴实现有效的分离。通常光生电子从带隙窄、并且导带更低的半导体转移到 TiO₂ 中的导带中,而光生空穴仍留在窄带隙的半导体中,从而实现电子空穴的分离,提高了其量子效率。

CdS 的带隙虽只有 2.4eV,能有效的利用可见光,但由于存在如下光腐蚀,限制了其单独作为光催化剂的应用。其光化学反应如下:



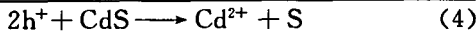
• 基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2003CB214500)

收到初稿日期:2005-01-25

收到修改稿日期:2005-04-25

通讯作者:上官文峰

作者简介:田蒙奎(1978-),男,贵州翁安县人,中国科学院地球化学研究所和上海交通大学联合培养博士研究生,从事光触媒材料及太阳能光解水制氢的研究。



因此,往往通过加入诸如 Na₂SO₃、Na₂S 等牺牲剂(正孔捕捉剂),使得产氢反应不断进行下去。同时,也常通过将 CdS 同其它宽带隙的光催化剂复合来改变光催化剂的能带结构和稳定性^[3]。

3 复合氧化物

3.1 d 区具有 d⁰ 构型的复合氧化物

近来,研究者把目光投向了具有半导体性质的过渡金属复合氧化物,试图寻求一些新型高效光解水制氢材料。由于光催化现象首先发现于半导体 TiO₂ 中,在复合金属氧化物中,人们首先对钛酸盐作了广泛的研究。继钙钛矿型的 CaTiO₃^[4]、SrTiO₃^[5]、A₂TiO₃ (A=Na, K, Rb)^[6]、Na₂Ti₃O₇^[7]、K₂Ti₄O₉^[8] 等光解水特性被报道,同处于 d 区具有 d⁰ 电子构型的铌酸盐(Nb⁵⁺)、钽酸盐(Ta⁵⁺) 体系也引起了一些研究者的兴趣。其中 A₄Nb₆O₁₇ (A=K, Rb)^[9]、Sr₂Nb₂O₇^[10]、ATaO₃ (A=Na, K)、MTa₂O₆ (M=Ca, Sr, Ba)、Sr₂Ta₂O₇^[11] 以及 A₂La₂Ti₃O₉ (A=K, Rb, Cs)^[12]、ALa₂Nb₂O₇ (A=K, Rb, Cs)^[13]、RbLnTa₂O₇ (Ln=La, Pr, Nd, Sm)^[14] 四元复合物等表现出光解水活性。这些复合氧化物的结构特点是由 TaO₆、NbO₆、TiO₆ 八面体以共棱或共角等形式构成了层板,而碱金属离子、碱土金属离子等穿插在层间的钙钛矿型和类钙钛矿型结构。在 ABO₃ 这种三元类钙钛矿型的复合物中,A 位阳离子相对于 B 位来说其对光催化性能的影响比较小,因为导带和价带分别由 Bd 电子轨道和 O2p 电子轨道决定。而在 RbLnTa₂O₇ (Ln=La, Pr, Nd, Sm) 等四元复合物中,Ln 系元素未占据和部分占据的 4f 电子轨道与 O2p 和 Ta5d 电子轨道的杂化对价带和导带都有影响,从而影响其光催化性能^[15]。部分铌酸盐、钽酸盐、钛酸盐的制氢活性如表 1、2 所示^[13~15]。

表 1 部分铌酸盐的光解水产氢活性

Table 1 Photocatalytic activity for H₂ evolution of various niobates

催化剂	活性(μmol/h)		
	H ₂		O ₂ ^b
	没有担载	担载 Pt(0.1wt%)	
KLaNb ₂ O ₇	28	54	46
RbLaNb ₂ O ₇	60	90	2
CsLaNb ₂ O ₇	12	28	3
KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	14	100	8
RbCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	3	26	16
CsCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	2	10	10
KSr ₂ Nb ₃ O ₁₀	10	110	30
KCa ₂ NaNb ₄ O ₁₃	5	280	39

测试条件:催化剂 1.0g;450W 高压汞灯,*MeOH 50ml+300ml H₂O;^b0.01mol/L AgNO₃ aq. 350ml。

在钽酸盐中,K₂TiO₃、Na₂Ti₆O₁₃ 以及 BaTi₄O₉ 等属于网状结构,其表面有凹凸不平,均匀分布的纳米级“鸟巢”^[16~18]。Zou 等^[19] 合成了一系列新的光催化材料 Bi₂XNbO₇ (X=Al, Ga, In, Y、稀土元素和 Fe)、Bi-

MO₄ (M=Nb⁵⁺、Ta⁵⁺)、InMO₄ (M=Nb⁵⁺、Ta⁵⁺、V⁵⁺),并且考察了其晶型结构、电子结构及其光解水制氢活性。尽管这些催化剂有着不同的晶型结构,但它们都有一个共同的 TaO₆ 或者 NbO₆ 八面体,并且其能带结构的导带由 Ta、Nb 或 V 的 d 电子轨道决定,价带由 O2p 电子轨道决定。晶体结构中的 M—O—M 的键角和键长是影响半导体光催化剂光物理和光催化性能的重要因素。其相对于 TiO₂ 光催化活性较低的原因是用通常的高温固相法合成的催化剂的比表面积很小(<1m²/g),而 P25 的比表面在 50m²/g 左右。

表 2 部分钽酸盐和钛酸盐的光催化制氢活性

Table 2 Photocatalytic activity for H₂ evolution of various tantates and titanates

催化剂	活性(μmol/h)		催化剂	活性(μmol/h)	
	H ₂	O ₂		H ₂	O ₂
LiTaO ₃	6	2	CuTa ₂ O ₆	11	4
NaTaO ₃	4	1	ZnTa ₂ O ₆	7	0
KTaO ₃	29	30	PbTa ₂ O ₆	3	0
BaTa ₂ O ₆	33	15	LaTaO ₄	6.9	2.5
SrTa ₂ O ₆	52	18	SrTiO ₃	微量	0
CrTaO ₄	2	0	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	微量	0
MnTa ₂ O ₆	0.2	0	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	微量	0
CoTa ₂ O ₆	11	4	BaTi ₄ O ₉	微量	0

测试条件:催化剂 1.0g 分散于 350ml 蒸馏水中;400W 高压汞灯内部照射。

3.2 p 区具有 d¹⁰ 构型的复合氧化物

从电子结构来看,处于 d 区的具有 d⁰ 电子构型的复合物由于其全空的 d 层电子轨道有利于电子从 O2p 轨道跃迁至由 d 电子轨道确定的导带能级。对于 d 层电子轨道全充满的 p 区复合氧化物的光催化活性也引起了人们的研究兴趣。Sato 等^[20,21] 考察了铟酸盐(In³⁺)、锡酸盐(Sn⁴⁺)、锑酸盐(Sb⁵⁺)、锗酸盐(Ge⁴⁺)、镓酸盐(Ga³⁺) 等一系列 p 区具有 d¹⁰ 构型的复合氧化物(MIn₂O₄ (M=Ca, Sr)、NaInO₂、LaInO₃、Sr₂SnO₄、M₂Sb₂O₇ (M=Ca, Sr)、CaSb₂O₆、NaSbO₃、Zn₂GeO₄、ZnGa₂O₄ 等),揭示了这些复合物在表面负载 RuO₂ 后在紫外光下的光解水制氢活性,其中 Ca₂Sb₂O₇、Sr₂Sb₂O₇ 和 NaSbO₃ 在紫外光照射下,可以实现纯水的完全分解。该区的部分光催化剂的制氢活性如表 3^[20,21] 所示。

表 3 部分 p 区具有 d¹⁰ 电子构型的半导体光催化剂的光催化产氢活性

Table 3 Photocatalytic activity for H₂ evolution of some photocatalys in p block with d¹⁰ configuration

催化剂	活性(μmol/h)		催化剂	活性(μmol/h)	
	H ₂	O ₂		H ₂	O ₂
NaSbO ₃	1.8	0.9	NaInO ₂	0.9	0.4
CaSb ₂ O ₆	1.5	0.3	CaIn ₂ O ₄	13	5.5
Ca ₂ Sb ₂ O ₇	2.4	1.1	SrIn ₂ O ₄	3.8	1.9
Sr ₂ Sb ₂ O ₇	7.9	3.1	BaIn ₂ O ₄	微量	0
ZnGa ₂ O ₄	9.0	3.5	Zn ₂ GeO ₄	21	10

测试条件:催化剂 1g 300ml 蒸馏水中;200W Hg-Xe 灯(248~643nm) 内部照射;担载 1%(质量分数)RuO₂。

在该系列复合物中, O₂p 电子轨道能级决定了价带, 导带则由 In、Sn 等原子的外层 SP 杂化轨道决定, 这和处于 d 区的复合氧化物的导带由 d 电子轨道决定不一样, 其原因是全充满的 d¹⁰ 电子轨道对电子从价带的跃迁基本没有影响。由此形成的能级结构有助于光生电子迁移, 减少与空穴的复合。同时从晶型结构上来看, 其畸变的八面配位体 InO₆、SnO₆、SbO₆、GaO₆ 或四面体 GeO₄ 产生的内部偶极矩也有助于电子空穴的分离, 该特性对光催化活性起着重要作用。其中 Zn₂GeO₄ 是目前唯一的具有光解水活性的具有四面体配位 GeO₄ 的光催化剂^[21]。

d 区和 p 区体系的光催化剂集成图如图 2 所示^[21], 该图显示了目前光催化剂材料研究领域的重点考察区域。

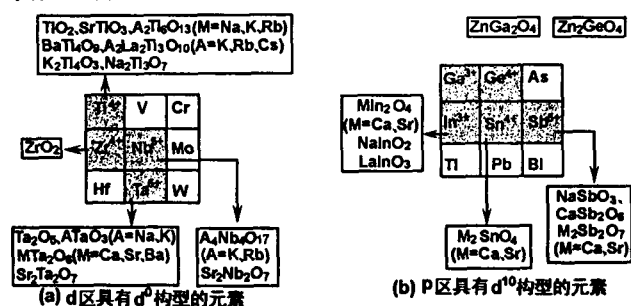


图 2 d 区和 p 区光催化剂集成图

Fig 2 Integration schematic diagram of d and p block photocatalysts

3.3 层柱复合氧化物

在光催化领域, 研究插层反应的目的是将主体和客体的光学和电性质通过插层复合而进行修饰和改性。由于层状材料具有二维的可膨胀的层间空间, 插层则意味着客体物质可逆地进入层状的主体材料中又能保持主体材料的结构特点。插层化合物作为催化剂及催化剂载体, 具有选择性吸附、离子交换和光催化功能, 其基质材料为石墨, 粘土矿物, 层状的双氢氧化物, 金属磷酸盐和磷酸盐以及过渡金属氧化物等。通过插层后的复合物具有高比表面积, 多孔结构且孔径可调, 具有酸中心并且可以通过层板和插层化合物的调控来改变其电学性质和光催化活性等优点。通常插层的步骤如下:

(1) 主体材料的制备, 常采用固相反应; (2) 质子的交换, 层状的钙钛矿结构或蒙脱石结构层间的碱金属或碱土金属离子被 H⁺ 取代; (3) 主体修饰, 将质子交换后的层状物移入含插层剂的液态溶液(一般为烷基胺, C_nH_{2n+1}NH₂, n=3~10), 在一定温度下搅拌, 过滤分离, 得到有机胺溶胀后的层状物; (4) 插层反应: 将需要插入的客体物质(如 Al₂O₃、TiO₂、SiO₂、CdS、ZnS、Fe₂O₃ 等)经不同的盐(柱化剂)离子交换插入后再通过光沉积, 煅烧等手段实现柱撑。

部分插层化合物与其预支撑有机胺以及柱化剂的情况如表 4 所示^[22]。Uchida 等^[23] 合成了 HNbWO₆/Pt、HNbWO₆/(Pt、TiO₂)、HNbWO₆/Fe₂O₃ 和 HNbWO₆/(Pt、Fe₂O₃), 并发现其制氢活性比没有经过插层的制氢活性大大提高, 相同的现象也发现在 H₂Ti₄O₉-TiO₂、H₄Nb₆O₁₇-TiO₂、H₂Ti₄O₉-Fe₂O₃ 和 H₄Nb₆O₁₇-Fe₂O₃ 体系中。Fujishiro^[24] 等通过离子交换、C₃H₇NH₂ 预胀, 再与柱化剂 [Fe₃(CH₃COO)₇OH·2H₂O] 和 [Pt(NH₃)₄]Cl₂ 离子交换制备了 H₄Nb₆O₁₇/Cd_{1-x}Zn_xS、H₂Ti₄O₉/Cd_{1-x}Zn_xS、H₄Nb₆O₁₇/Fe₂O₃、H₂Ti₄O₉/Fe₂O₃、H₄Nb₆O₁₇/(Pt、TiO₂)、H₂Ti₄O₉/(Pt、TiO₂) 等层柱氧化物, 柱撑后的氧化物的带隙比原客体(host)的要稍大一些, 但由于粒子粒径减小引起的量子效应产生的带隙增大要小。光催化制氢活性得到强化的原因可能是光生电子由插入的半导体迁移到主体材料的层板上, 从而提高了电子空穴的分离。Shangguan 等^[25,26] 通过直接离子交换和硫化处理在层状 Nb-Ti 复合氧化物中插入 CdS, 制备了 CdS/KTiNbO₅、CdS/K₂Ti₄O₉、CdS/K₂Ti_{3.9}Nb_{0.1}O₉ 等, 并考察了其光催化制氢性能。把光催化性能的提高归因于在插入层间的 CdS 纳米粒子和层板间形成了紧密联接, 从层间的 CdS 上产生的光生电子能很快的迁移到层板上的 TiO₆ 和 NbO₆ 八面体上, 从而有效的抑制了光生电子与空穴的复合, 实现了可见光诱导光解水制氢。由于层柱支撑具有显著改善层状复合物的空间结构, 能显著提高其比表面积, 通过与插层半导体化合物的复合, 能改善其光催化性能, 是光解水光催化剂的研究热点。

表 4 部分插层化合物与其预支撑有机胺及其使用的柱化剂

Table 4 Some layered intercalation compounds as well as their pre-pillaring organic amines and pillaring agents

插层化合物	预支撑有机胺	柱化剂	层间距(nm)(500℃)
Al ₂ O ₃ -H ₂ Ti ₄ O ₉	正己胺	Al ³⁺	1.70
Al ₂ O ₃ -HNb ₆ O ₁₇	正己胺	Al ³⁺	1.90
Al ₂ O ₃ -H ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	正己胺	Al ³⁺	2.10
SiO ₂ -H ₂ Ti ₃ O ₇	C _n H _{2n+1} NH ₂ (n=3~12)	TEOS	1.04~294
SiO ₂ -HNb ₆ O ₁₇	无	APS	1.30
SiO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	正己胺	APS	1.32
TiO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	正辛胺	TiO ₂ 胶体	1.13
Fe ₂ O ₃ -H ₂ Ti ₄ O ₉	无	FeSO ₄ 溶液	1.00
ZrO ₂ -HLaNb ₂ O ₇	正十六胺	[Zr(OH) _{4-x} (H ₂ O) _{8+x}] ⁴⁺	1.36
Cr ₂ O ₃ -H ₂ Ti ₄ O ₉	正丙胺	Cr(OAc) ₃	1.06

注: 其中 Al³⁺ 指的是含铝 Keggin 离子 [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺; TEOS 指的是四乙氧基硅烷; APS 指的是 NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃。

4 能在可见光下响应的光解水催化剂

在光解水制氢过程中,为了能利用占太阳辐射中 47% 的可见光,实现太阳能的高效转化,追求能在可见光区响应的光催化剂一直是光解水制氢的主要研究目标。不过遗憾的是就目前所研究开发的光催化剂中能响应可见光的很少,能实现在可见光下完全光解纯水产生 H_2 和 O_2 的更少。比较有代表性的能响应可见光的光催化剂有 Zou 和 Ye 等^[27,28] 合成 NiO_x (R773-O473) 搭载的 $In_{1-x}Ni_xTaO_4$ ($x=0\sim 0.2$), 该催化剂能在可见光下完全光解水生成化学计量比为 2:1 的 H_2 和 O_2 , 在 402nm 下的量子效率达到 0.66%。Hara 等^[29] 等通过把 Ta_2O_5 、 MTa_2O_7 ($M=Ca, Sr, Ba$) 通以 NH_3 在 1123K 反应 15h 制得了 $TaON$ ($E_g=2.5eV$)、 Ta_3N_5 ($E_g=2.1eV$) 和 $MTaO_2N$ ($M=Ca, Sr, Ba$) ($E_g=2.5\sim 2.0eV$), 它们在可见光下显示了很好的光解水性能。作者将其能带结构归因于导带由 Ta 的 d 电子轨道决定, 而价带由 N2p 电子轨道决定, 由于 N2p 电子轨道的比 O2p 电子轨道位置更高一些, 从而相对于 Ta_2O_5 来说其带隙变窄了, 因此能响应可见光。Asahi 等^[30] 在 N_2 (40%)/Ar 混和气氛下通过溅射法制备了 $TiO_{2-x}N_x$ 薄膜, 同时在 NH_3 (67%)/Ar 混和气氛下合成了 $TiO_{2-x}N_x$ 粉体, 它们都显示了很好的可见光吸收性, 能吸收 <500nm 的可见光, 包含了太阳辐射中可见光区中最强的 480nm 左右的光。

5 结 语

目前的大多数光催化剂都面临同样的问题: (1) 能隙太宽, 只能响应不足太阳能辐射 5% 的紫外光区, 相对太阳能中 47% 的可见光利用率很低; (2) 价带和导带的电位很难同时满足完全分解水的电位, 需要如 CH_3OH 、 $AgNO_3$ 溶液等牺牲剂才能实现 H_2 或 O_2 的产生; (3) 光生电子空穴易复合, 量子效率很低。由此光催化光解水研究方向或者研究重点是应该集中在光响应范围宽和量子效率高的新型光催化剂的设计和制备。这就要求研究者一方面要通过加强固体物理、量子物理、半导体光电化学、材料学等学科的交叉, 利用量子计算等手段来指导新型光催化剂的创制, 同时采用先进的物理表征手段原位表征光照下所发生在催化剂表面的微观物理和化学过程, 以促进对光催化机理的认识, 从而寻求新的突破。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. [J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Kawai T, Sakata T. [J]. Nature, 1980, 286: 474-476.
- [3] Ashokkumar M. [J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23: 427-431.
- [4] Mizoguchi H, Ueda K, Orita M, et al. [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 2401-2406.
- [5] Domen K, Kudo A, Onishi T. [J]. J Catal, 1986, 102: 92-

- 98.
- [6] Ogura S, Kohno M, Sato K, et al. [J]. Appl Surf Sci, 1997, 121/123: 521-524.
- [7] Ogura S, Kohno M, Sato K, et al. [J]. J Mater Chem, 1994, 8: 2335-2337.
- [8] Ogura S, Sato K, Inoue K. [J]. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2: 2449-2454.
- [9] Kudo A, Tanaka A, Domen K, et al. [J]. J Catal, 1998, 111: 67-76.
- [10] Kudo A, Kato H, Nakagawa S. [J]. J Phys Chem B, 2000, 104: 571-575.
- [11] Kato H, Kudo A. [J]. Catalysis Today, 2003, 78: 561-569.
- [12] Kohno M, Kaneko T, Ogura S, et al. [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, 94: 89-94.
- [13] Yamasita D, Takata T, Hara M, et al. [J]. Solid State Ionics, 2004, 172: 591-595.
- [14] Machida M, Yabunaka J, Kijima T, et al. [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3: 545-550.
- [15] Kato H, Kudo A. [J]. Catalysis Today, 2003, 78: 561-569.
- [16] Shanguan W, Yashida A. [J]. Int J Hydrogen Energy, 1999, 24: 425-429.
- [17] Inoue Y, Kubokawa T, Sato K. [J]. J Phys Chem, 1991, 95: 4059-4064.
- [18] Inoue Y, Asai Y, Sato K. [J]. Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90: 797-802.
- [19] Zou Z G, Arakawa H. [J]. J Photochem Photobiol A, 2003, 158: 145-162.
- [20] Sato J, Saito S, Nishiyama H, et al. [J]. J Phys Chem, 2001, 105: 6061-6063.
- [21] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, et al. [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 4369-4375.
- [22] 郭宪吉, 侯文华, 颜其洁, 等. [J]. 科学通报, 2002, 47: 1681-1690.
- [23] Uchida S, Yamamoto Y, Sato T. [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1997, 93: 3229-3232.
- [24] Fujishiro Y, Uchida S, Sato T. [J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 1: 67-72.
- [25] Shanguan W, Yoshida A. [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 69: 189-194.
- [26] Shanguan W, Yoshida A. [J]. J Phys Chem B, 2002, 106: 12227-12230.
- [27] Zou Z, Ye J, Sayama K, et al. [J]. Nature, 2001, 414: 625-627.
- [28] Zou Z, Ye J, Arakawa H J. [J]. Mater Res, 2002, 17: 1419-1423.
- [29] Yamasita D, Takata T, Hara M, et al. [J]. Solid State Ionics, 2004, 172: 591-595.
- [30] Asahi R, orikawa T, Ohwaki T, et al. [J]. Science, 2001, 293: 269-271.

(下转第 1500 页)

