

光催化材料的研究和应用涉及的领域非常宽,包括材料、能源、环境和生命起源等。目前,光催化研究内容大体分为:分解水或相关溶液制氢、太阳能电池、光伏器件、大规模污水处理、氮和碳的光化学固定、光催化环境净化材料、光催化反应化学等。

本书在定义光催化反应、光催化剂概念的基础上,阐述了光催化剂设计、制备与修饰基础;光催化反应的基本机制,包括光催化剂的工作原理和反应过程动力学。对半导体表面光诱导电荷过程、金属-半导体纳米结构界面的光诱导过程做了比较深入的介绍。在此基础上,结合环境发展的需求,重点介绍了光催化环境净化材料的工作原理、目前的应用发展状况和发展趋势。与以往不同的是,本书中介绍的很多内容是作者的研究组的研究结果,这使本书在一定程度上更贴近光催化研究领域的前沿和光催化环境净化材料的应用市场,反映了该领域科研关注的问题和工业应用反馈的信息。

本书可作为高等院校化学和材料专业和相关专业学生的课外读物,也可作为相关专业研究生和专业技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

纳米光催化及光催化环境净化材料/刘春艳编著. —北京:化学工业出版社, 2008. 1

ISBN 978-7-122-01683-6

I. 纳… II. 刘… III. 光催化-纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 193551 号

责任编辑:陈志良
责任校对:李 林

文字编辑:王 琪
装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市延风装订厂
720mm×1000mm 1/16 印张 10 $\frac{1}{4}$ 字数 148 千字 2008 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

第 1 章 非均相光催化

1 基本概念

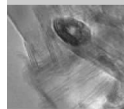
1.1 光催化反应及光催化剂

在光化学反应过程中有两个基本事件：一是接受光能；二是光化学反应本身。如果参加反应的物质只有一种，在光照条件下分解成它的各组成元素，即为光分解反应。如果化学氧化或还原反应是在光照条件下发生在半导体固体表面上，即为光诱导非均相催化反应。尽管反应类型不同，传统的卤化银成像过程中的潜影形成反应（光分解反应）和非均相光催化反应同属光诱导化学反应，基本相同的反应原理指导作为半导体的卤化银和光敏性的金属化合物的光子吸收的初始光化学过程和其后的光生载流子的分离、复合及注入过程。因此，非均相光催化反应与其他光诱导的化学反应过程具有许多共性。

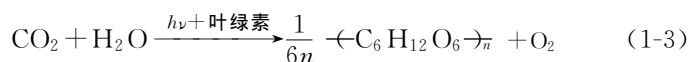
从对光的敏感性而言，固体，如半导体、金属氧化物、金属硫化物等可以分为光活性或非光活性物质。光活性固体，如卤化银、半导体光催化剂、半导体发光材料等。卤化银，包括碘化银、溴化银、氯化银，吸收紫外线和部分可见光进行光分解反应 [式(1-1)]，卤化银颗粒经过曝光形成潜影银的过程，就是卤化银在光诱导下发生分解反应，产生银原子簇的过程。



光催化反应，确切地讲，是当半导体吸收等于或大于其带隙的光的辐照时产生光生载流子——电子-空穴对。光生载流子随后发生分离形成电子和空穴，电子和空穴迁移到半导体的表面，与表面吸附的物质发生氧化或还原反应，这个过程叫做非均相光催化反应 [式(1-2)]。半导体称为光催化剂，也称为光触媒。光催化剂本身不参与化学反应，参与光诱导的电子过程，某些催化剂甚至不参与光诱导电子过程，只提供反应界面。光催化剂与催化剂的作用基本相同，只是需要在光的诱导下才能产生催化作用。好的光催化剂自身在反应前后无变化，但是可以吸收光诱导和促进反



应的进行。例如，植物中的叶绿素，也可以称为光触媒。光合作用是叶绿素通过太阳光的照射，使二氧化碳和水反应生成淀粉（有机物）和氧气的过程。叶绿素本身是不发生变化的，叶绿素吸收光能促进光合反应的进行[式(1-3)]。



1.2 光催化反应的类型

光催化反应基本可以分为两种类型，即催化光反应和敏化光反应^[1]。敏化光反应指起始光激发发生在催化剂表面吸附的分子上，该分子再与基态催化剂本底反应的过程。这通常有两种情况。如果半导体是非光活性的（非光敏性的），对于表面吸附的物质来说没有合适的能级，如 SiO_2 和 Al_2O_3 ，氧化物仅仅为反应提供二维（2D）环境，固体不参与光诱导电子过程，电子直接从被吸附物的给体向受体分子转移，如图 1-1(a) 所示。如果半导体光催化剂有合适的能级，并且半导体基底与被吸附物之间有很强的电子相互作用，半导体基底将对光诱导电子迁移过程有调节作用。电子可以从给体迁移进入半导体光催化剂，然后转移进入受体轨道。在这种情况下，光催化剂参与光诱导电子的动力学过程 [图 1-1(b)]。

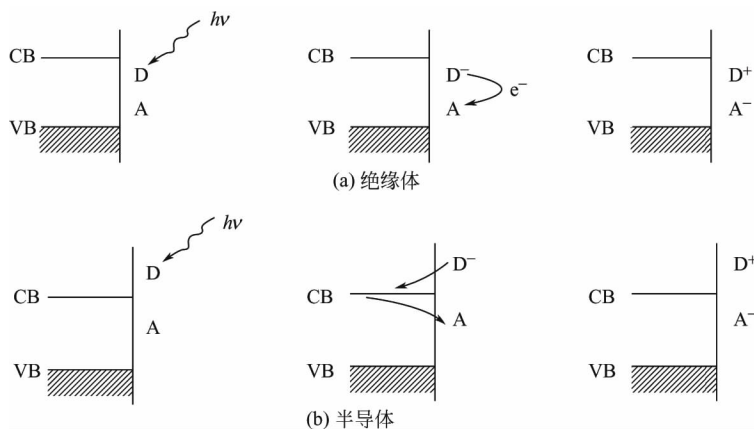


图 1-1 敏化光反应，初始激发的是表面吸附物^[1]

催化光反应是指，入射光首先激发半导体光催化剂，受激发的光催化剂再将光生电子或能量传递给吸附在其表面上的基态分子，然后进行反应。图 1-2 是催化光反应的例子。在图 1-2(a) 中，原始激发发生在光活性固体上，光生电子跃迁进入半导体的导带，空穴留在价带。电子从催化剂导带进入受体的空轨道。同时，来自给体轨道的电子与价带边缘的空穴复合。图 1-2(b) 是在金属表面上的吸附物的一般激发过程。当辐照金属时，在费米 (Fermi) 能级边缘上方产生热电子，电子进入吸附物分子的空轨道。一般情况下所说的光催化反应指的是催化光反应，即图 1-2(a) 的情况。

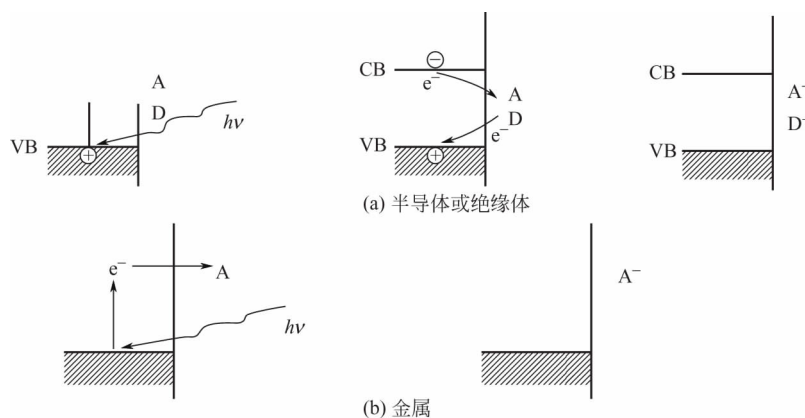


图 1-2 催化光反应，初始激发发生在固体上^[1]

这里需要说明的是，图 1-1 和图 1-2 中涉及的固体表面光反应的分类不是原引文中的分类。在 Yates 教授的论文原文里^[1]，将图 1-1 中的反应定义为“催化光反应”，图 1-2 中反应定义为“敏化光反应”。经过与 Yates 教授讨论，本书作者按照自己的理解做了修改，如图 1-1 和图 1-2 所示。希望修改之后的表述更符合对半导体表面的光诱导反应的分类。

2 半导体的光催化反应机制

2.1 带隙激发

根据固体能带理论，固体是由许多原子或分子在空间以一定的方式排

列而成的凝聚态结构。许多原子相互靠近使原子外层的电子波函数交叠、能级分裂，形成能量上的准连续带，即能带。原子中的电子按照能量从低到高的顺序填充在这些能带中。充满了电子的低能级的带叫做价带，未填满电子的高能级的带叫做导带。价带与导带之间的能量空隙叫做禁带，也叫做带隙，以 ΔE_g 表示。根据带隙的大小，可将固体分为导体、半导体和绝缘体。导体、半导体和绝缘体的能带结构是不同的（图 1-3）。①导体：组成金属的原子中的价电子占据的能带是部分充满的。在外电场的作用下，电子跃迁到未被占满的能带部分，形成了电流，起导电作用，这是金属的导带。满带中的能级已经为电子占满，在电场作用下，满带中的电子不形成电流。②半导体：能带是不连续的，具有由价带和导带构成的带隙。价带由一系列填满电子的轨道构成，导带由一系列未填充电子的空轨道组成。当入射光的能量等于或超过半导体带隙（ ΔE_g ）时，价带上的电子吸收光子被激发，从价带跃迁到导带，空穴留在价带；即产生电子-空穴对（电荷载流子）；载流子发生电荷分离和迁移，在表面进行光诱导反应（图 1-4）。由于电子在导带处于较高的能级，可以作为还原剂；价带中空穴有较高的氧化电位，可以作为氧化剂。③绝缘体：有宽的禁带，在一般情况下，入射光的能量不能使绝缘体的价带中的电子激发到导带。

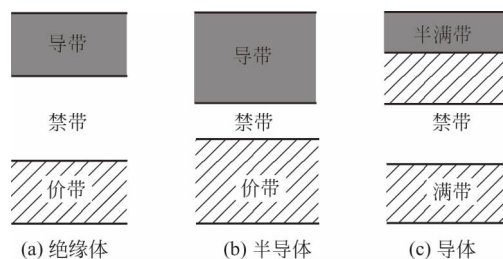


图 1-3 不同类型物质的能带结构

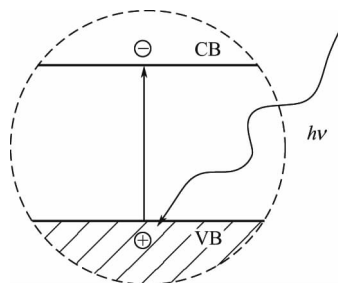


图 1-4 半导体的带隙激发

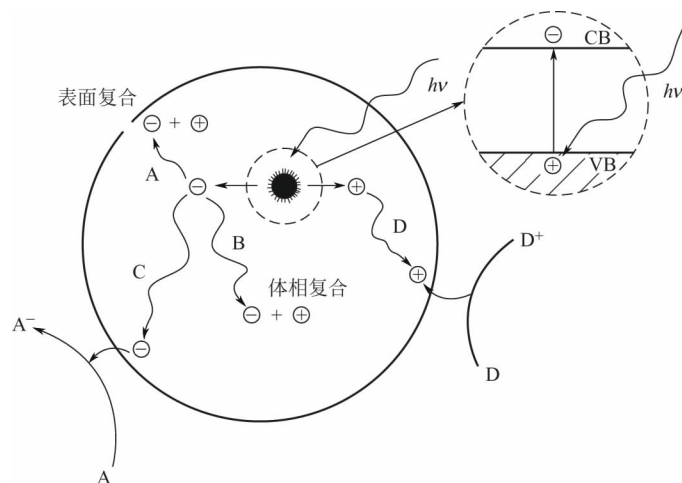
不同的半导体的带隙有非常大的差别。在纳米级，半导体的带隙随其尺寸减小而增大，即尺寸量化效应。只有当辐照光的能量满足带隙激发需要的能量要求时，才能产生电子从半导体的价带到导带的跃迁。

根据价带和导带位置的不同，又可以把半导体分为三类，即氧化型、还原型、氧化还原型。氧化型半导体的价带边低于 O_2/H_2O 的氧化还原电位，在光照下可以氧化水放出氧气，如 WO_3 、 Fe_2O_3 、 MoS_2 等；还原型半导体的导带边高于 H^+/H_2 的氧化还原电位，在光照下能使水还原放出氢气，如 $CdSe$ ；氧化还原型半导体的导带边高于 H^+/H_2 的氧化还原电位，价带边低于 O_2/H_2O 的氧化还原电位，在光照下能够同时放出氧气和氢气，如 TiO_2 、 CdS 等。

2.2 去活化过程

半导体接受光照后，即接受了光子的能量，产生了光生载流子（电子-空穴对），本身处于不稳定的激发态。与激发态有机分子的能量松弛过程相同，获得光子能量处于激发态的半导体将释放接受的外来能量，使本身处于稳定状态。半导体的能量松弛过程主要包括四个途径（图 1-5），光生载流子分离后产生的电子与空穴在迁移过程中在体相的复合（图 1-5B）、迁移到半导体表面后的复合（图 1-5A）、迁移到半导体表面的电子与表面吸附的电子受体反应（图 1-5C），使其还原。最后一种方式是，迁移到半导体表面的空穴与半导体表面上吸附的电子给体反应，使其氧化（图 1-5D）。在上述四种受激半导体的去活化过程中，后两种是光催化反应的目标反应，前两种是光催化反应的竞争反应，是副反应，将导致光催化反应效率的降低，是需要抑制的反应过程。

因此，当半导体接受等于或大于其带隙能的光照后，在半导体上将发生多种过程和反应，包括：①产生荷电载流子（飞秒级）；②载流子在半导体表面上的俘获（皮秒级）；③电子（ e^- ）与空穴（ h^+ ）在体相和表面的复合（纳秒级）；④半导体与表面吸附物之间的电荷转移（皮秒级到微秒级）。只有当半导体表面上的反应速率大于电子与空穴的复合反应速率，半导体光催化反应才能顺利进行。

图 1-5 受激半导体的松弛过程^[1]

2.3 半导体光催化反应机理

如上所述，半导体光催化剂的催化能力来自光生载流子，即光诱导产生的电子-空穴对。电子转移的驱动力是半导体导带或价带电位与受体或给体的氧化还原电对之间的能级差。光催化还原反应的基本要求是半导体的导带电位比受体的电位更负；光催化氧化反应的基本要求是半导体的价带电位比给体的电位更正。也即半导体的导带边的电位代表了其还原能力；价带边缘所处能级代表了半导体的氧化能力。实际上，半导体的光催化氧化或还原能力与电化学中物质的氧化还原反应的电势驱动原则是一致的。除了电位满足光催化氧化或还原反应要求之外，半导体光催化反应至少还需要满足三个条件：即电子或空穴与受体或给体的反应速率要大于电子与空穴的复合速率；催化剂的电子结构与被吸收的光子能级匹配，即诱导反应发生的光的能量要等于或大于半导体的带隙；半导体表面对反应物有良好的吸附特性。

在反应动力学上，非均相光催化反应一般包括：①光吸收反应的初级过程；②光催化氧化和还原反应的次级过程。

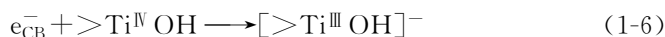
2.3.1 初级过程

TiO_2 是最早被发现、光催化活性高、化学和光化学性质稳定、廉价的光催化剂,是目前使用最广泛、光催化效果最好的光催化剂。下面以 TiO_2 为例阐述光催化反应的初级过程。根据激光闪光光解的研究结果, Hoffmann 等人^[2~4]提出了非均相光催化反应的一般机理。即半导体吸收入射光的初级反应过程一般包括下面几个步骤^[2]。

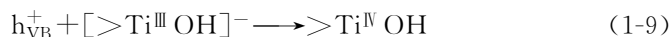
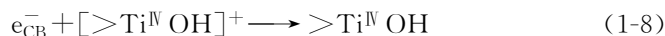
① 半导体吸收光,产生荷电载流子,即电子-空穴对。



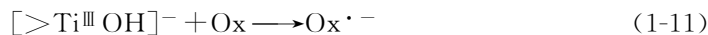
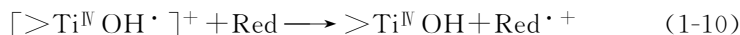
② 载流子俘获反应,电子和空穴分离后向半导体表面移动,空穴被表面羟基 ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$) 俘获,形成表面俘获空穴 ($[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}]^+$);电子被表面羟基俘获,形成表面俘获电子 ($[\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}]^-$)。



③ 载流子复合。



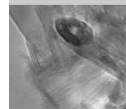
④ 界面电荷转移。



式中, TiOH 为 TiO_2 表面羟基; h_{VB}^+ 和 e_{CB}^- 分别为价带空穴和导带电子; Red 和 Ox 分别为电子给体(还原剂)和电子受体(氧化剂)。

2.3.2 次级过程

在半导体表面被俘获的电子和空穴分别与表面吸附的电子受体和给体进行电荷转移的表面反应,也即光催化还原和氧化反应。在光催化反应体系中,被表面俘获的电子容易与体系中的氧反应,使氧还原,形成氧负离子 (O_2^-)。氧负离子与水或质子反应,形成氧自由基 ($\text{O}_2\cdot^-$) 和 HO_2 。之后,这些物种继续与氧和水反应,形成一系列的反应中间体和中间物种,



最后形成羟基和羟基自由基。上面的物种还可以与体系中的有机物发生系列的复杂反应，形成活性氧自由基，如图 1-6 所示。

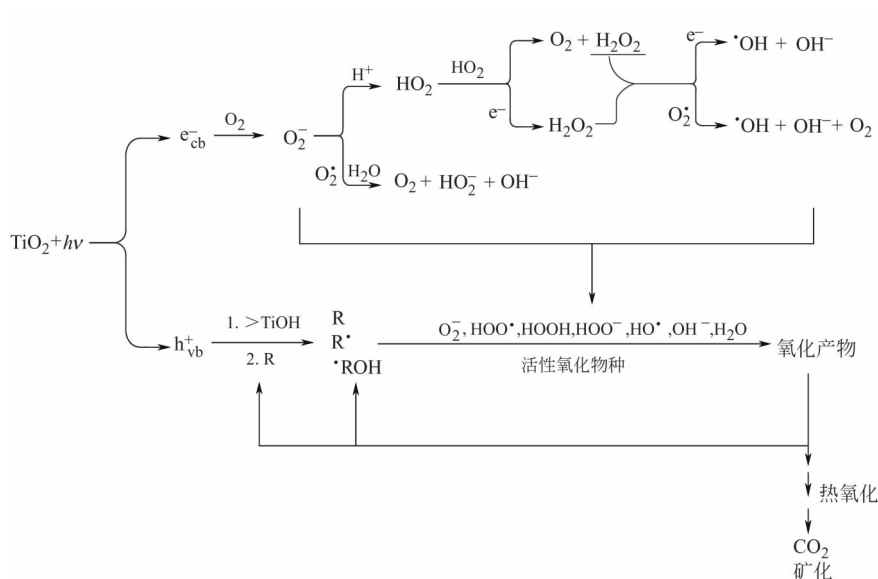


图 1-6 TiO_2 光催化的次级反应过程^[2]

表面俘获的空穴可以直接与体系中的给体反应生成自由基，或者与水反应，使水中的羟基氧化，形成各种活性氧自由基。正空穴和在光催化过程中产生的各种自由基具有非常强的氧化能力，几乎可以氧化所有的有机物，使有机物氧化分解，直至完全矿化为二氧化碳和水。

2.4 反应过程动力学

如上所述，在半导体光催化反应过程中，参与有机物氧化反应的是空穴、羟基自由基、各种活性氧物种，其中具有代表性的是羟基自由基。对大多数有机分子而言，尽管不能排除体系中羟基自由基参与均相反应的可能性，但它对整个光催化反应的贡献是很有限的，而表面反应是主要的。有机物在催化剂表面反应，要经过扩散、吸附、表面反应、产物脱附等步骤。在悬浮相催化反应体系中，悬浮颗粒之间的距离在微米级，传质的速率对反应的影响很小。当传质作用很小，反应物的吸附和产物的解吸速率

很快，反应的每一步之间都建立了吸附和解吸平衡，多相催化反应的速率将由表面反应所决定。因此，为了简化讨论，在推导非均相光催化反应速率时假设：参与有机物反应的主要是羟基自由基；表面反应是主要的，传质作用对反应的影响很小；反应物吸附与产物的解吸速率很快，可以达到平衡；光催化反应速率由表面反应所决定^[5]。假设反应速率为 R ，根据表面反应动力学，则：

$$R = k\theta_A\theta_{OH} \quad (1-12)$$

式中， k 为表面反应速率常数； θ_A 为有机分子 A 在催化剂表面的覆盖度； θ_{OH} 为 $OH\cdot$ 在 TiO_2 表面的覆盖度。在一个具体的反应体系中， θ_{OH} 可认为是常数，因此：

$$R = k\theta_A \quad (1-13)$$

假定产物的吸附很弱， θ_A 可以由 Langmuir 公式求得：

$$R = \frac{kK_A c_A}{1 + K_A c_A} \quad (1-14)$$

$$\text{即} \quad \frac{1}{R} = \frac{1}{kK_A} \times \frac{1}{c_A} + \frac{1}{k} \quad (1-15)$$

式中， K_A 为反应物 A 在 TiO_2 表面上的吸附平衡常数； c_A 为反应物 A 的浓度。上式为 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程^[2]，表明 $1/R$ 与 $1/c_A$ 之间服从直线关系。由上式可得式(1-16)～式(1-20)。

① 当 A 的浓度很低时， $K_A c_A \ll 1$ ，则：

$$R \approx kK_A c_A \quad (1-16)$$

$$\ln \frac{c_0}{c_A} = kK_A t = k_1 t \quad (1-17)$$

此时为一级反应：

$$\ln \frac{c_0}{c_A} \sim t \quad (1-18)$$

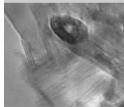
② 当 A 的浓度很高时，A 在催化剂表面吸附达到饱和状态，则：

$$\theta_A \approx 1 (R = k\theta_A)$$

$$R = k \quad (1-19)$$

$$c_A = c_0 - k_0 t \quad (1-20)$$

反应为零级，反应速率与反应物的浓度无关，式中， k_0 为表观零级



反应速率常数；如果反应物浓度适中，反应速率由式(1-15)表示，反应级数介于 0~1 之间。

2.5 影响光催化反应的因素

光催化反应速率与催化剂特性、体系组成、反应物类型等内在和外在的多种因素密切相关。一般说来，催化剂本身特性、催化剂的表面态（电荷、吸附物种、缺陷、组成）、反应介质条件（pH、溶剂、电荷、空间大小）、反应物种类和浓度、反应物的吸附与产物的解吸、氧浓度、光源（波长、强度、距离）等对光催化反应有决定性影响；体系中的干扰吸附质、负载光催化剂的材料等对反应也有重要影响。与化学反应不同，反应体系温度对光催化反应的影响不明显，反应的活化能一般为 5 ~ 16kJ/mol^[6]。

2.5.1 光催化剂类型

光催化剂一般分为单一型及复合型光催化剂。单一型光催化剂有：TiO₂、ZnO、CdS 等；复合型光催化剂包括金属/半导体（氧化物或硫化物等）、金属掺杂或非金属掺杂半导体、多种半导体复合光催化剂；过渡金属络合物等。不同的半导体光催化剂的带隙不同，对光源的选择性不同，带隙激发需要的光能不同，催化活性不同。图 1-7 给出了几种半导体带隙、导带、价带的电位。图 1-8 是常用的 n 型半导体光催化剂的带隙能级位置^[7,8]。

如前所述，由于无毒、廉价、广谱适用性，高光催化活性（吸收紫外线性能强；光生电子的还原性和空穴的氧化性强）、化学性质稳定（耐酸碱和光化学腐蚀），以 TiO₂ 为基础的光催化剂是目前公认的性能优良的光催化剂。但是 TiO₂ 的带隙比较宽（3.2eV），只能吸收紫外线和近紫外线，对太阳能利用率低。因此，以 TiO₂ 为基础的复合光催化剂得到迅速发展。可以采用光催化剂表面修饰的方法改善 TiO₂ 光催化剂的活性，拓展光催化剂的光响应，包括染料或有机分子敏化、金属与非金属掺杂、表面金属沉积、窄能带或宽能带半导体修饰、离子注入等，将在第 4 章对 TiO₂ 光催化剂的表面改性和复合进行详细讨论。

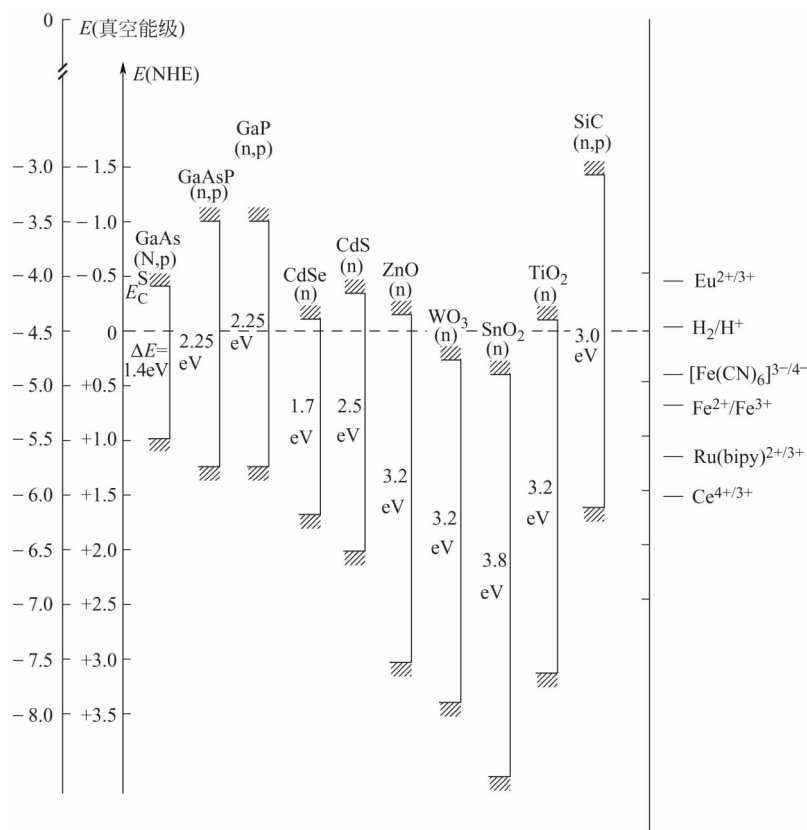
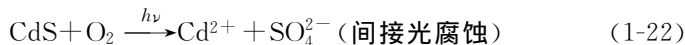
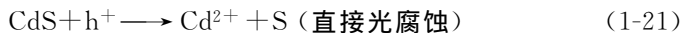


图 1-7 几种半导体在水溶液中 (pH=1.0) 的带隙能级
及其导带与价带电位 (NHE)^[7]

某些窄能带半导体光催化剂在可见光照射下即有光催化活性，但是由于本身的光不稳定性和化学不稳定性，不是良好的光催化剂，不能单独使用。如铁的氧化物会发生阴极光腐蚀反应，并且活性不高；ZnO 在水中不稳定，会在颗粒表面生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ；金属硫化物在水溶液中或光线照射下不稳定，会发生阳极光腐蚀反应：



一些新型非 TiO_2 的光催化剂，如 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的可见光催化活性比掺杂氮的 TiO_2 光催化剂的活性高^[9]， CaBi_2O_4 不但具有良好的光催化活性，光稳定性也比较好^[10]。

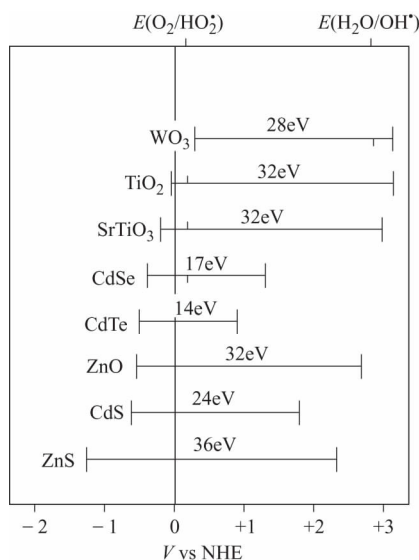
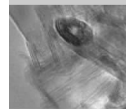


图 1-8 常用 n 型半导体光催化剂在 pH=0 时的能带位置
以及 H₂O/OH·、O₂、HO₂· 氧化还原对的氧化还原电位^[8]

2.5.2 环境影响

尽管半导体相同，但是因为半导体所处反应体系和环境的不同，表面态的不同，反应活性的差异也很大。以 TiO₂ 为例，当反应体系的 pH 改变时，由于半导体表面所带电荷的变化，反应物的吸附和产物的解吸也发生了变化。图 1-9^[11] 是在不同 pH 溶液中 TiO₂ 表面所带电荷的情况。显然，只有在 pH 4~9 的范围内，TiO₂ 半导体表面才是电中性的。

TiO₂ 的导带电位与反应体系 pH 之间的关系遵循式(1-21)：

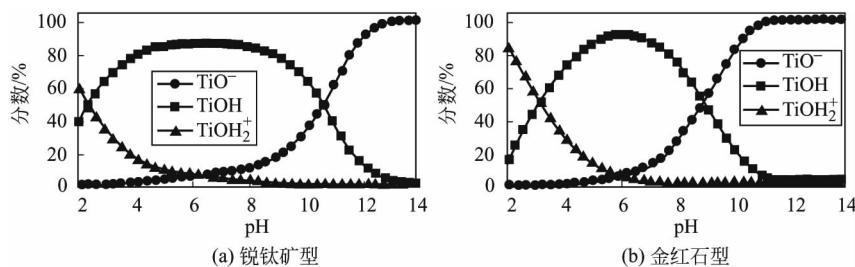


图 1-9 TiO₂ 表面所带电荷随体系 pH 的变化情况^[9]

$$E_{cb} = -0.1 - 0.059\text{pH} \quad (1-24)$$

环境对半导体的性能影响非常大。作者的研究组^[10]研究了在反胶束体系水团中的亚甲基蓝、曙红和罗丹明 B 三种染料在卤化银半导体表面的吸附情况。亚甲基蓝和曙红染料在水溶液中分别带有正电荷和负电荷；罗丹明 B 染料在水溶液中基本呈电中性。当反胶束是由带负电荷的表面活性剂 AOT 组成，在水团中没有卤化银颗粒时，由于表面活性剂的负电荷效应，亚甲基蓝阳离子靠在由表面活性剂组成的水团的壁膜附近；由于组成水团壁膜的表面活性剂的负电荷的排斥作用，曙红负离子位于水团的中心位置，如图 1-10 所示。当水团中有卤化银颗粒存在时，由于卤化银颗粒表面带有负电荷（制备时卤离子过量），因为组成水团的表面活性剂壁膜的负电荷及卤化银颗粒表面负电荷的双重作用，以及水团的空间限定效应，曙红负离子和亚甲基蓝阳离子都吸附在卤化银颗粒的表面上，如图 1-10 所示。染料在反胶束水团中的位置及与卤化银颗粒的相互作用情况由染料吸收光谱的移动及卤化银颗粒对染料荧光的猝灭效应很容易判断。在由非离子表面活性剂 Tritonx-45 组成的反胶束中，当水团中有卤化银颗粒存在时，卤化银颗粒只能有效猝灭亚甲基蓝的荧光，对曙红的荧光和吸收光谱都没有影响，因为组成水团壁膜的表面活性剂不带电荷，对曙红没有排斥作用（图 1-11）。上述研究结果说明，半导体的反应活性与其所处的环境有密切关系。

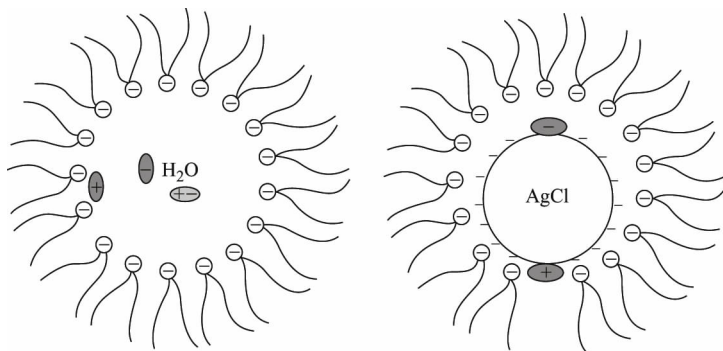


图 1-10 亚甲基蓝（带正电荷）、曙红（带负电荷）、罗丹明 B 在由 AOT 组成的反胶束中的位置示意图^[12]

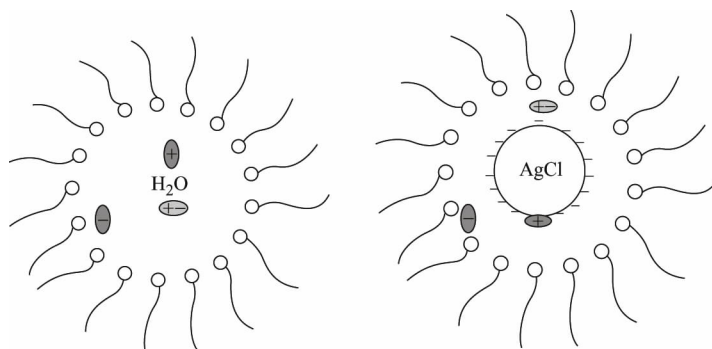


图 1-11 亚甲基蓝 (带正电荷)、曙红 (带负电荷)、罗丹明 B

在由 Tritonx-45 组成的反胶束中的位置示意图^[12]

最近, Moudgil 等人^[13]将水溶性富勒烯与 TiO_2 混合后发现, 水溶性富勒烯的存在提高了 TiO_2 光催化降解有机染料的能力, 因为富勒烯本身特殊的亲电性质改善了 TiO_2 上光生载流子的分离效率。Tada 等人^[14]研究了 SiO_x 单层包覆的 TiO_2 的性质, 研究发现, 在不改变光学性质的情况下, TiO_2 的亲水性和分散性得到提高。

显然, 在讨论光催化反应效率与光催化剂的活性时, 对光催化剂的体系和所处的环境影响是不能忽略的。除了半导体内在的特性, 光催化反应体系的外在影响也是非常重要的。



参考文献

- [1] Linsebigler A L, Lu G-g, Yates J T. Chem. Rev., 1995, 95: 725.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Chem. Rev., 1995: 69-96.
- [3] Martin S T, Herrmann H, Choi W, et al. J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc., 1994, 90: 3315-3323.
- [4] Martin S T, Herrmann H, Hoffmann M R. J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc., 1994, 90: 3323-3330.
- [5] 魏宏斌等. 光催化环境治理学术讨论会论文集. 1996.
- [6] Banemann D, Bockelmann D, Goslich R. Sol. Energy Mater., 1991, 24: 564.
- [7] Hagfeldt A, Graetzel M. Chem. Rev., 1995, 95: 49-68.
- [8] Mills A, Davies R H, Worsley D. Chem. Rev., 1993, 22: 417-425.
- [9] Kim H G, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 8912-8913.
- [10] Tang J, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 4463-4466.
- [11] Bandara J, Mielczarski J A, Kiwi J. Langmuir, 1999, 15: 7670-7679.

- [12] Liu Chunyan, Zhang Zhiying, Wang Chuanyi. J. Imaging Sci. & Technol., 1999, 43: 492-497.
- [13] Krishna V, Noguchi N, Koopman B, et al. J. Colloid & Interf. Sci., 2006, 304: 166-171.
- [14] Tada H, Nishio O, Kubo N, et al. J. Colloid & Interf. Sci., 2007, 306: 274-280.

