

知识介绍

半导体多相光催化氧化技术

王红娟 李 忠

(华南理工大学化工学院, 广州 510641)

摘要:阐述了半导体多相光催化氧化的特点、机理及其应用,总结了半导体光催化剂的种类、制备。指出了设计光催化反应器所要考虑的主要方面,对影响光催化反应的因素进行了简要分析。

关键词:半导体;多相;光催化;氧化

中图分类号:O643.3;O644.1

文献标识码:A

Heterogenous photocatalytic oxidation technology for semiconductors

WANG Hong-juan, LI Zhong

(College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Features, mechanisms and applications of heterogenous photocatalytic oxidation for semiconductors were described. Types and preparation methods of photocatalysts were introduced. Considerations in designing photocatalytic reactors were pointed out. Factors affecting photocatalytic oxidation were also analyzed.

Key words: semiconductor; heterogenous; photocatalysis; oxidation

半导体多相光催化是近 30 年发展起来的新型研究领域。它的研究是从光电化学太阳能的转化开始的,1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]报道采用 TiO₂ 光电极与铂电极组成光电化学体系来使水分解为氢和氧。数年之后,人们开发出了微光电极,即在 TiO₂ 粉体上沉积铂,也可以使水分解为氢和氧,同时还发现采用不同的金属氧化物进行沉积也可达到较好的效果,这方面目前仍然是研究的热点。之后,人们对半导体光催化技术的研究不仅仅局限于光电化学领域,也将研究的焦点转移至环境光催化领域。自 1977 年, Frank 和 Bard^[2,3]首先验证了用 TiO₂ 分解水中氰化物的可能性,光催化氧化技术在环保领域的应用成为研究的热点。1983 年, David Ollis 及其同事明确提出采用半导体光催化降解有机物作为水处理方法。1991 年,蔡乃才与董庆华^[4]介绍了悬浮体系中半导体光催化的应用,几乎与此同时 Ollis 等^[5]具体介绍了 TiO₂ 光催化对氯代芳烃、表面活性剂、除草剂与杀虫剂的降解结果,从污水处理这一侧面

对光催化的应用进行了综述。此后 Hoffmann 等人^[6]又详尽地阐述了半导体光催化在整个环境保护领域的应用情况。最近,光催化技术又转移至一新的领域——由光引起的高亲水性,它在环境方面的应用不仅涉及到自洁表面,还涉及到防雾表面。随着研究整体不断向前推进,应用研究不仅涉及到高效催化剂的制备和新型反应器的设计,应用范围也不再限于环境保护的课题,已拓展到卫生保健、贵金属回收、化学合成等许多方面。

1 半导体多相光催化反应机理

半导体材料 TiO₂ 之所以具有光催化特性,是由它的能带结构所决定的。根据定义,半导体的晶粒内含有能带结构,其能带结构通常是由一个充满电子的低能价带(valent band, VB)和一个空的高能导带(conduction band, CB)构成,价带和导带之间由禁带分开,该区域的大小称为禁带宽度,其能差为带隙能,半导体的带隙能一般为 0.2 ~ 3.0 eV。

当用能量等于或大于带隙能的光照射催化剂时,价带上的电子被激发,越过禁带进入导带,同时

收稿日期:2001-10-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20176012)和中法先进研究计划项目(PRA E 01-01)

作者简介:王红娟,女,1975 年生,博士生;李忠,男,1955 年生,博士,教授,博导,主要从事化工吸附与工业色谱分离应用方面的研究。

在价带上产生相应的空穴,即生成电子/空穴对。它们向催化剂表面迁移,同时也存在着电子和空穴的重新复合。当存在合适的俘获剂时,电子和空穴的重新复合会受到抑制。目前对光催化氧化机理普遍存在的观点认为,氧化和还原反应在催化剂颗粒的表面同时进行。光生空穴具有很强的氧化能力,可以将吸附在半导体表面的 OH^- 和 H_2O 进行氧化,生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,该羟基具有强的氧化能力,因而能完全分解各类有机物,最终生成 CO_2 和 H_2O ;同时,空穴本身也可夺取吸附在半导体表面的有机物中的电子,使原本不吸收光的物质被直接氧化分解。这两种氧化方式可能单独起作用也可能同时起作用,对于不同的物质两种氧化方式参与作用的程度有所不同。导带电子是良好的还原剂,电子一般与表面吸附的氧分子反应,生成氧负离子 ($\cdot\text{O}_2^-$), $\cdot\text{O}_2^-$ 进一步与 H^+ 作用生成 $\text{HO}_2\cdot$,最终生成 $\cdot\text{OH}$ 来氧化降解有机物^[7];因此,表面吸附分子氧的存在会影响光催化氧化反应速率和量子产率。

半导体光催化氧化体系在光照有氧的条件下产生多种高反应活性的自由基和反应中间体,如 $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ 和 e^- , h^+ 及 H_2O_2 ,发生一系列有意义的氧化还原反应。

2 半导体光催化剂

2.1 半导体光催化剂的种类

从理论上讲,只要半导体吸收的光能不小于其带隙能,就足以激发产生电子和空穴,该半导体就有可能用作光催化剂。由于涉及到材料成本、化学稳定性、抗光腐蚀能力及光匹配性能等多种因素,真正适用的尚需优化研究。

常见的单一化合物光催化剂多为金属氧化物或硫化物,如 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、 CdS 及 PbS 等。这些催化剂各自对特定反应有突出优点,具体研究中可根据需要选用,如 CdS 半导体带隙能较小,跟太阳光谱中的近紫外光段有较好的匹配性能,可以很好地利用自然光能,但它容易发生光腐蚀,使用寿命有限。相对而言, TiO_2 的综合性能较好,是最广泛使用和研究的单一化合物光催化剂。

2.2 半导体光催化剂的制备

TiO_2 光催化剂的制备方法很多,主要有气相合成法(干法)和液相合成法(湿法)。气相法是通过四氯化钛与氧气反应或在氢氧焰中气相水解获得纳米级 TiO_2 ,目前德国 Degussa 公司 P-25 粉末光催化剂是通过该法生产的。液相法主要包括硫酸法、水解

法、溶胶-凝胶(Sol-gel)法、超声雾化、热解法等。固定相 TiO_2 的制备方法主要包括: TiO_2 悬浮料浆法、液相沉积法(liquid phase deposition, LPD)以及溶胶-凝胶法、热溶剂法。

2.2.1 硫酸法

将含钛的矿石粉碎,先用硫酸溶解,静置,然后水解得水合二氧化钛(偏钛酸),再通过煅烧,制成金红石型或锐钛型 TiO_2 。此法制得的 TiO_2 含有硫酸根离子,会影响表面酸性。

2.2.2 TiO_2 粉末料浆法

以 TiO_2 粉末(一般是 Degussa P-25 粉末)为原料,将其分散在加有添加剂的水中制成 TiO_2 浆液,再将其负载在载体上,一定温度下干燥后,洗去附着不牢的 TiO_2 粉末,即可用于光催化反应。此法的特点是:可保持 TiO_2 粉末良好的光催化性能;但涂层厚度不易控制。目前国外多采用此法来制备负载型催化剂^[8~12]。

2.2.3 液相沉积法(LPD)

LPD 是利用水溶液中氟的金属配离子和金属氧化物之间的化学平衡反应,将金属氧化物沉积到浸渍在反应液中的底物上的。此种方法特点是:室温下不用特殊的设备就可将 TiO_2 膜沉积在大比表面积和各种形状的底物上;膜厚可控制; TiO_2 膜晶相可控制,但不易得到纯的 TiO_2 膜。

2.2.4 溶胶-凝胶法(Sol-gel)

Sol-gel 法一般以钛醇盐及无水乙醇为原料,加入少量水及不同的酸或有机聚合添加剂,经搅拌、陈化制成稳定的涂膜溶胶,再利用溶胶将 TiO_2 附着在各种载体上。Sol-gel 法的特点是: TiO_2 膜与载体结合牢固,不易脱落;控制灼烧温度可得到所需晶相的 TiO_2 膜;膜厚可控制;可制得成分分布均匀的复合化合物催化剂,是固定相光催化剂的常用制备方法。

2.2.5 热溶剂法^[13]

该法与溶胶-凝胶法相似,只是加入很少量的水,并采用热溶剂来制备溶胶。用这种方法所制备的催化剂薄膜具有比溶胶-凝胶法更好的性能,所得到的 TiO_2 催化剂的粒径更小、更均匀,在 200°C 的温度下密闭干燥 1 h,即可得到锐钛矿型的结构。

2.3 光催化剂的修饰改性

二氧化钛的光催化性能主要由下列 3 个方面决定^[14]:光催化剂粒径;光催化剂表面状态;光催化剂晶型。由于电子向 O_2 的输运速率远远不能与光生空穴的反应相匹配,过量的电子聚集在 TiO_2 的表面,从而导致光生电子和空穴的复合,这势必会降低

高活性基团的产率,导致催化剂催化能力的下降。因此,为提高光催化剂的活性,需要对催化剂进行修饰改性,一般可采用两种方法:一种是对催化剂进行表面修饰,另一种是把催化剂制成纳米材料。

2.3.1 光催化剂的表面修饰

对光催化剂进行表面修饰改性的目的和作用包括:提高激发电荷的分离、抑制载流子复合以提高量子效率;扩大起作用光的波长范围;改变产物的选择性或产率;提高光催化材料的稳定性等。表面修饰主要有以下 5 种方式:贵金属的沉积、过渡金属离子的掺杂、半导体的复合、表面光敏化、表面整合及衍生作用等。

2.3.2 纳米材料

反应体系中催化剂粒径越小,单位体积内的粒子数就越多,体系的比表面积越大,反应物与催化剂接触面积越大,越有利于光催化氧化反应进行,反应速率和效率也越高。当离子大小与第一激子的德布罗意半径相当,即在 1~10 nm 时,成为量子化粒子,出现表面效应和量子效应,导致明显的禁带变宽,从而使电子/空穴具有更强的氧化-还原电位,催化活性将随尺寸量子化程度的提高而增加。

2.4 光催化剂的载体

研究固定相 TiO_2 催化剂所要涉及的问题除了与悬浮相 TiO_2 催化剂相关的问题如催化剂的晶相、粒径、用量、表面修饰以及外界因素如光源与光强、反应物的种类及浓度、pH 值、反应温度等外,更重要的就是催化剂的载体以及 TiO_2 催化剂在载体上的固定问题。

2.4.1 载体的选择

由于光催化是靠光和催化剂的结合来发挥催化作用的,只有激活的催化剂才具有光催化效果,所以用于光催化的载体不同于一般的催化剂载体。光催化剂的载体除了需要具有一般载体所要求的稳定性、高强度、低价格和大的比表面积外,更重要的是附着在载体上的催化剂能够尽可能多地被光照射而激活以发挥催化作用。

目前国内外应用的载体主要有^[15]:硅胶^[16]、活性氧化铝、玻璃纤维网^[17]、空心陶瓷球^[18]、海砂^[19]、空心玻璃珠^[20]、石英玻璃管(片)^[21]、普通(导电)玻璃片、有机玻璃、光导纤维^[22]等。

然而属于多孔性的载体如:硅胶、活性氧化铝、玻璃纤维网、空心陶瓷球、海砂、层状石墨等孔内深层的光催化剂得不到光的照射,不能发挥光催化的作用,反而会造成催化剂的浪费。而像空心玻璃珠、

石英玻璃管(片)、导电玻璃片、普通玻璃片、光导纤维等非多孔性的载体虽然不是一般意义上的好载体,但却因不存在催化剂浪费及实际耐用、容易制成反应器而日益受到关注。

2.4.2 载体的主要作用

光催化剂载体的主要作用有以下 5 点:①用载体将 TiO_2 固定,可防止 TiO_2 粉末粒子的流失并且易于回收利用,克服了悬浮相 TiO_2 的缺点;②将 TiO_2 负载于载体表面,能够避免悬浮相中 TiO_2 颗粒的团聚,增加 TiO_2 的比表面积,提高 TiO_2 的利用率;③有些载体可成为电子的俘获中心,有利于电子空穴对的分离,有些载体具有吸附性能,可增加对反应物的吸附,从而提高 TiO_2 的光催化活性;④将 TiO_2 制成薄膜后,不存在催化剂粒子间的遮蔽问题,受到光照射的催化剂粒子数目增加,提高光源的利用率;⑤用载体将催化剂固定,便于对催化剂进行表面修饰并制成各种形状的反应器。

3 光催化反应器

3.1 间歇式反应器

间歇式反应器多为透光效果较好的玻璃或石英管槽,结构简单,操作方便,适用于实验室研究和小批量物料的处理。例如间歇式方形板反应器和 TiO_2 包覆玻璃珠反应器等。在这种反应器中,光催化剂多以分散状态存在,反应面积较大,但由于有一定的混浊程度,因而会影响紫外光的照射效果,而且反应结束后催化剂微粒的回收比较麻烦,产物分离提纯也不方便,用过的光催化剂要经过洗涤过滤干燥后才能重复使用,不适合大批量物料的处理。

3.2 连续式反应器

在连续式反应器中催化剂多以固定相存在,总反应面积有所减小,有些受物质扩散过程影响的反应的反应速率也要比分散相慢一些,但采用这种反应装置无需考虑使分散状催化剂在溶液中均匀分布的问题,且能有效地制止催化剂的流失损耗,还省去了回收催化剂的复杂过程,可进行大规模的处理。现在已开发的装置有污水处理装置、废气处理装置,又有同时适合于污水和废气的装置,还有净化饮用水的装置。

光催化反应器设计的问题远比传统化学反应器复杂。除了传统反应器涉及的问题外,还必须考虑光照因素。因此首先为了提供尽可能多的激活光催化剂,光反应器必须能提供尽可能大的而且是能被光照射的催化剂比表面积。其次为了减少反应器的

体积,还要求单位体积的反应器提供尽可能大的安装催化剂的面积。

4 光催化技术的应用

4.1 光催化在环保方面的应用

4.1.1 有机污染物的处理

光催化以其强劲的氧化能力可以分解破坏许多有机物。至目前为止,详细研究过的已达100余种以上,其中很大部分是环保上十分关注的物质,包括有害气体及污水中的农药、染料、表面活性剂、臭味物质,均可进行消毒、脱色、除臭等处理。

TiO₂光激发产生h⁺的氧化电位以标准氢电位计为3.0 V,比起氯气的1.36 V和臭氧的2.07 V来,h⁺的氧化性强得多。因此能够绝对抗拒光催化强氧化性破坏的有机物为数极少,使它有希望对污染源中各种有机物进行综合治理。光催化降解结构稳定的有机物的反应历程极其复杂,涉及的中间体种类多,因条件各异产物也不尽相同。许多物质能被降解得十分彻底,最终产物除了CO₂和H₂O之外,污物初始含有卤原子、硫原子、磷原子和氮原子被分别转化为X⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、NO₃⁻等无机盐类,减轻乃至完全消除了原先具有的危害性。目前对有机污物的研究大都着眼于污水处理和环境大气的净化。

4.1.2 无机污染物的处理

光催化能够解决汞、铬、铅等金属离子的污染问题。利用光催化在柠檬酸根离子存在下,Hg²⁺从含氧溶液中被e⁻还原为Hg沉积在TiO₂表面,此法同样还适用于铅。其他污染性金属与上述方法类似。光催化可能降解的无机污染物还有氰化物^[23]。SO₂、H₂S、NO和NO₂等有害气体吸附于催化剂表面能在光作用下转化,如SO₂可转变为S²⁻或SO₃²⁻,H₂S转变为S和H₂。值得一提的是,光催化除了用于治理重金属污染外,基于其还原能力还可应用于金属催化剂的制备和贵金属的提取回收等方面。

4.2 光催化在卫生保健方面的应用

实验证明,光催化的氧化性对大多数微生物都有强杀伤力,因此可以考虑作为杀菌消毒的手段,尤其是用于生活用水的净化。光催化不仅仅能杀死普通的细菌和病毒,它还能使某些癌细胞失活。TiO₂覆着于细胞外部的同时还会侵入细胞内部,并且TiO₂粉末越细小就越易侵入,内外夹攻对细胞造成破坏。光催化破坏癌细胞可能基于以下两条途径:其一是价带h⁺的直接氧化杀伤;其二是体系中产生

的·OH和HO₂·自由基进攻细胞膜及在细胞内消耗组织成分。

4.3 光催化化学合成

4.3.1 有机合成

光催化不仅可分解破坏有机物,在适当条件下还能用来合成一些有机物。Tada及其合作者^[24]报道了由金红石型的TiO₂微粒光催化使纯1,3,5,7-四甲基环四氧硅烷开环聚合,在催化剂表面形成了聚甲基氧硅烷(PMS)。以量子尺寸ZnO(直径通常在1~10 nm)胶体作光引发剂很容易使甲基丙烯酸甲酯聚合^[25]。Hoffman等人研究了量子尺寸的CdS光催化引发丙烯酸甲酯聚合的情况^[26],并于其他的催化剂引发聚合的能力作了比较,发现TiO₂<ZnO<CdS,其中以CdS较为适宜。利用光催化不但可以合成高聚物,还可将膜产物被覆在催化剂上,对某些半导体进行表面改性。

4.3.2 无机合成

光催化可用于合成氨及制备过氧化氢和氢气等。

光催化合成氨的催化剂是掺铁的金红石型粉末状TiO₂,所用光源是100 W汞灯,压力大致为常压,合成温度仅为(84±2)℃。而常规方法合成氨采用以氧化铁为主体的多组分催化剂,温度在480℃左右,压力则高达约3×10⁷ Pa。虽然光催化合成氨目前产率很低,远远无法达到实用,但它在极为温和的条件下合成了氨,也许能启发新的人工固氮模式。

CO₂在水中可被光催化还原成甲酸、甲醛、甲醇及痕量甲烷。Pd、Rh、Pt或Au在TiO₂上的沉积会大大加快甲烷的生成,其中Pd/TiO₂光催化得到的甲烷产量是单纯用TiO₂得到的35倍。用氙弧光灯照射含有羧酸和O₂的ZnO透明胶体溶液,该量子尺寸半导体能催化产生H₂O₂。由光催化得到H₂O₂的溶液即使很稀,也有可能用于某些场合的消毒剂或在工业上用作辅助性的氧化性添加剂或漂白剂。

经研究,Pt-RuO₂/TiO₂是水氧化制氢最有效的催化剂^[27]。H₂的生成速率跟TiO₂上的Pt的表面结构无关,催化剂的制备方法和表面积也对其影响甚微,但它明显受晶体形貌结构的影响并强烈取决于溶液的pH值,跟光照强度和反应体系的搅拌速率呈线性关系。

4.4 自洁表面的应用

将路灯、高层建筑玻璃、光学仪器镜头、汽车反光镜、浴室玻璃等镀上光催化剂薄膜,可以催化分解吸附到表面的有机物,保持常新表面,也可起到防雾

效果^[28,29]。此外,将某些对日光响应的半导体涂敷于墙壁或其他合适的表面上,做成光作用下的空气清洁剂,以改善居室或公共场所的空气卫生状况。目前,自洁表面的应用是研究的一个热点,日本暂时在这方面处于领先地位。

4.5 能源转化

利用光催化技术可以实现制氢储能以及将太阳能转化为电能^[30,31]。

5 存在的问题及研究方向

人们对半导体多相光催化进行了广泛的应用研究,取得了丰硕成果。尽管如此,仍存在一些问题,归纳起来有如下几点:①催化剂的失活及再生;②研究对象问题;③催化剂的载体问题;④反应装置与技术组合问题;⑤基础理论研究问题;⑥光催化剂及工艺条件问题等。

总之,光催化氧化技术是一种高效、低能耗、洁净、无二次污染的技术,在许多领域都有广阔的应用前景。我们需要从以上几个方面入手,以经济合理与切实可行原则逐步向生产和生活实际靠拢,为半导体多相光催化在生产和生活中的实际应用奠定可靠的基础。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238:37
- [2] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder[J]. *J Am Chem Soc*, 1977, 99:303
- [3] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders[J]. *J Phys Chem*, 1977, 81:1484
- [4] 蔡乃才,董庆华. 悬浮体系中的半导体光催化及其应用[J]. *化学通报*, 1991(7):9
- [5] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Destruction of water contaminants[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(9):1523
- [6] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1):69
- [7] 汪军,王芳,徐伯兴. 光催化降解有机物的进展[J]. *污染防治技术*, 1998, 11(3):157~160
- [8] Trillas M, Peral J. Over supported TiO₂ in a flow system[J]. *Chem Tech Biotechnol*, 1996, 67(3):237
- [9] Ajay K, et al. Development of a new photocatalytic reactor for water purification [J]. *Catalysis Today*, 1998, 40:73
- [10] Krysova H, Krysa J, et al. Photocatalytic degradation of diuron on the layer of TiO₂ particles in the batch mode plate film reactor[J]. *J Chem Tech Biotechnol*, 1998, 72:169
- [11] Peill N J, Hoffmann M R. Mathematical model of a photocatalytic fiber-optic cable reactor for heterogeneous photocatalysis [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(3):398
- [12] Ajay K, et al. Novel photocatalytic reactor for water purification [J]. *AIChE Journal*, 1998, 44(2):477
- [13] Sang-Hyeun Lee, Misook Kang, et al. Synthesis of TiO₂ photocatalyst thin film by solvothermal method with a small amount of water and its photocatalytic performance [J]. *J Photochem & Photobiol, A: Chemistry*, 2001, 146(1/2):121
- [14] 戴智铭,朱中南,等. 半导体/固相光催化氧化反应介绍[J]. *化学反应工程与工艺*, 2000, 16(2):186
- [15] Ma Ying, Qiu Jian-bin, et al. Photocatalytic activity of TiO₂ films grown on different substrates [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(5):1087
- [16] 颜秀茹,李晓红,宋宽秀,等. 粉末状和薄膜状 TiO₂ 对敌敌畏的光催化降解[J]. *水处理技术*, 1999, 17(4):130
- [17] 李田,严熙世. 实用型固定膜光催化氧化装置去除水中苯酚 [J]. *同济大学学报*, 1995, 23(4):393
- [18] 方佑龄,赵文宽,尹少华. 纳米 TiO₂ 在空心陶瓷微球上的固定化及光催化分解辛烷 [J]. *应用化学*, 1997, 14(2):81
- [19] 孔令仁,陈曦,杨曦. 附着态半导体光催化剂光解可溶性染料的研究 [J]. *环境科学学报*, 1996, 16(4):406
- [20] Nishikawa H, Takahara Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO₂/SiO₂ bead [J]. *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical*, 2001, 172(1/2):247
- [21] 符小荣,张校刚,宋世庚,等. TiO₂/Pt/glass 纳米薄膜的制备及对可溶性染料的光电催化降解 [J]. *应用化学*, 1997, 14(4):77
- [22] Young Ku, Chi-ming Ma, et al. Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO₂-coated nonwoven fiber textile [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 34(3):181
- [23] Bhak ta D, Shukla S S, Chandrasdeharaiah M S. A novel photocatalytic method for detoxification of cyanide wastes [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(3):625
- [24] Tada H, Hyodo M, Kawahara H. Photoinduced polymerization of 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane by TiO₂ particles [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95(24):10185
- [25] Hoffman A J, Yee H, Hills G, et al. Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate using Q-sized ZnO colloids [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(13):5540
- [26] Hoffman A J, Hills G, Yee H, et al. Q-sized CdS: Synthesis, characterization, and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(13):5546
- [27] Karakitsou K F, Verykios X F. Definition of the intrinsic rate of photocatalytic cleavage of water over Pt-Ru/TiO₂ catalysts [J]. *J Catal*, 1995, 152(2):360
- [28] Tryk D A, Fujishima A, Honda K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15-16):2363
- [29] Watanabe T, Nakajima A, Wanga R. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass [J]. *Thin Solid Film*, 1999, 351(1/2):260
- [30] Armor N J. The multiple roles for catalysis in the production of H₂ [J]. *Applied Catalysis, A: General*, 1999, 176(2):159
- [31] Takata T, Tanaka A, Hara M, et al. Recent progress of photocatalysts for overall water splitting [J]. *Catalysis Today*, 1998, 44(1-4):17