

## 基于 TiO<sub>2</sub> 异质结在光电化学传感领域的应用

薛 延<sup>1,2</sup>, 许 娜<sup>2</sup>, 谈立伟<sup>2</sup>, 李红波<sup>2</sup>, 王 伟<sup>1,2</sup>

(1. 安徽理工大学 化学工程学院, 安徽 淮南 232001;  
2. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:** TiO<sub>2</sub> 是一种常见的 n 型半导体材料, 将 TiO<sub>2</sub> 与其他材料复合构成异质结能够拓宽 TiO<sub>2</sub> 光响应范围, 减小光生空穴与光生电子重新结合的几率, 提高整个体系的光电转换效率。主要对异质结作用于光催化的基本原理以及基于 TiO<sub>2</sub> 异质结在光电化学传感领域的应用做了相关综述。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 异质结; 光电化学; 传感

**中图分类号:** O65

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-5322(2014)02-0073-06

TiO<sub>2</sub> 是一种常见的 n 型半导体材料, 禁带宽度是 3.2 eV。它是一种多晶型的化合物, 在自然界中存在着 3 种结晶形态: 锐钛矿型、金红石型和板钛型, 其中金红石型和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 都具有光催化活性, 但锐钛矿型光催化活性最好。异质结是半导体领域的重要概念, 是由两种不同的半导体单晶材料组成<sup>[1]</sup>。按照组成材料导电类型的不同, 异质结可分为同型异质结(p-p 结或 n-n 结)和异型异质(p-n)结。由于不同材料电子亲和能和带隙宽度不同, 异质结常具有组成材料各自都不能达到的优良的光电特性。随着纳米科技的不断发展, 纳米科技和半导体材料联系越来越密切。与块状材料相比, 纳米材料具有一些独特的性质, 如表面与界面效应、小尺寸效应(体积效应)、量子尺寸效应、介电限域效应和宏观量子隧道效应。凭借这些独特的优良性质, 纳米异质结使其本身更加适宜于太阳能电池<sup>[2-6]</sup>的制作以及半导体激光器制作<sup>[7-9]</sup>等行业。

光电化学的检测方法是 20 世纪 80 年代开始发展起来的一种新颖的检测手段, 并在近 20 多年有了飞跃的发展。光电化学传感器是基于物质的光电转换特性确定待测物浓度的一类检测装置。光电化学检测方法灵敏度高、设备简单、易于微型化, 已经成为一种极具应用潜力的分析方法<sup>[10]</sup>。本文阐述了异质结作用于光催化的基本

原理以及对基于 TiO<sub>2</sub> 异质结应用于光电化学传感领域的应用做了相关综述。

### 1 异质结作用于光催化的基本原理

以 p-n 结为例: 在一导电基底上分别修饰两种不同类型的纳米半导体材料, 得到最简单的 p-p-n 结。p 型半导体也称为空穴型半导体, 即空穴浓度远大于自由电子浓度的杂质半导体。在 p 型半导体中, 空穴为多子, 自由电子为少子, 主要靠空穴导电。在 n 型半导体中, 自由电子为多子, 空穴为少子, 主要靠自由电子导电。由于 p 型及 n 型半导体中正电荷量与负电荷量相等, 所以两种类型的半导体都呈电中性。在 n 型半导体和 p 型半导体的结合面上, 由于 p 型半导体区域空穴多于 n 型半导体区域, n 型半导体区域电子多于 p 型半导体区域, 因此 n 型半导体区域的电子和 p 型半导体区域的空穴在浓度差驱动下分别向 p 型半导体区域和 n 型半导体区域扩散。n 型半导体区域电子离开后, 留下固定的正电荷, 同理 p 型半导体区域留下固定的负电荷。这些电荷所在区域就叫空间电荷区, 空间电荷区的电荷产生从 n 型半导体区域指向 p 型半导体区域的电场, 称为内建电场。内建电场抑制浓度差驱动的扩散运动, 当抑制作用与扩散作用达到动态平衡时, p-n 结就形成了。

收稿日期: 2014-04-01

作者简介: 薛延(1988-), 男, 江苏南京人, 硕士生, 主要研究方向为光电化学传感。

当光子能量大于半导体禁带宽度的入射光照射 p-n 结面时,如果光子能够达到 p-n 结区,由本征吸收在结的两边产生电子空穴对。在光激发下,多数载流子浓度改变很小,少数载流子浓度变化很大。由于 p-n 结内存在内建电场(从 n 型半导体区域指向 p 型半导体区域),结两边的少数载流子向相反方向运动: p 型半导体区域电子穿过 p-n 结进入 n 型半导体区域, n 型半导体区域空穴穿过 p-n 结进入 p 型半导体区域,这样就实现了光致电荷的分离,此时如将 p-n 结短路,就在半导体中产生电流,即光生电流。这种由内建电场引起的光电效应就是光生伏特效应,简称光伏效应。单独的半导体在光照下也能被激发,但由于没有内建电场,光致电荷随机运动,容易复合<sup>[1]</sup>。

内建电场只能驱动空间电荷区的光致电荷,空间电荷区外的半导体上的光致电荷首先要随机扩散到空间电荷区才能受内建电场的作用定向移动。即空间电荷区以外的半导体的光致电荷在扩散到空间电荷区之前与单纯半导体的运动方式一样<sup>[11]</sup>。被内建电场驱动的光致电子,迁移到空间电荷区之外的 n 型半导体区域就开始随机扩散,但由于来自空间电荷区的光致电子源源不断,受浓度差作用,逐渐向 n 型半导体区域远离空间电荷区的一端迁移,如果在那里没有足够的电子受体与之复合,就开始聚集,导致 n 型半导体区域远离空间电荷区的一端电势降低;同理,空穴向 p 型半导体区域远离空间电荷层的一端迁移积累,导致那里的电势升高,结果在整个 p-n 结的两端形成光生电势差。光致电荷的迁移被光生电势差抑制了,最后达到动态平衡,如图 1<sup>[1]</sup>所示。

## 2 基于 TiO<sub>2</sub> 异质结在光电化学传感领域的研究现状

光电化学传感器是基于物质的光电转换特性确定待测物浓度的一类检测装置。光电化学检测方法灵敏度高、设备简单、易于微型化,已经成为一种极具应用潜力的分析方法<sup>[10]</sup>。光电化学传感器的基本原理涉及到光催化,光催化的过程实质上就是光电化学的过程,而光电化学过程是指分子、离子或半导体材料等因吸收光子而使电子受激发产生的电荷传递,从而实现光能向电能的转化过程。具有光电化学活性的物质受光激发后发生电荷分离或电荷传递过程,从而形成光电压

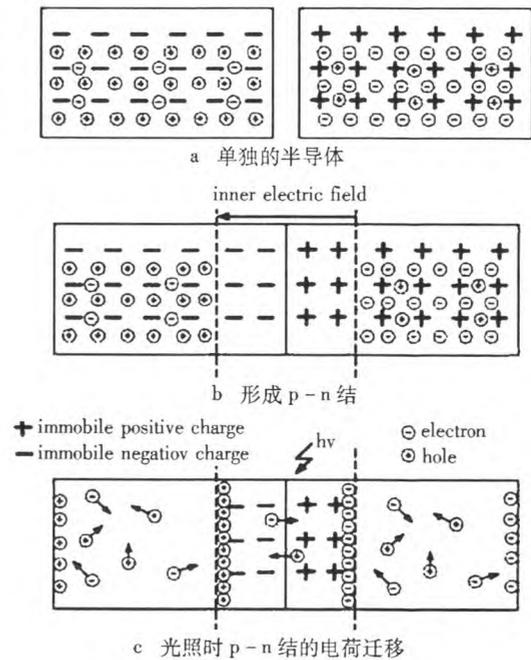


图 1 p-n 结示意图<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Schemes of p-n junction

或者光电流<sup>[10]</sup>。而将纳米异质结应用于构建光电化学传感器这一方法如今已经成为光电化学分析中的一项热点。

为了更好地利用 TiO<sub>2</sub> 优良的光催化活性,遂将 TiO<sub>2</sub> 与其他材料复合形成异质结,有效的提高了光生电荷的分离,降低了光生空穴 h<sup>+</sup> 与光生电子的复合几率,增加了整个光谱的响应范围,同时也增大了半导体材料的比表面积,从而很大程度上改善了整个材料的光电化学性能,使其在光电领域的应用更为广泛。通常与 TiO<sub>2</sub> 复合的材料可以分为无机光电材料与有机光电材料两大类。

### 2.1 基于无机光电材料的光电化学传感器

经常用的可以与 TiO<sub>2</sub> 构成复合体系的半导体材料有 SnO<sub>2</sub><sup>[12,13]</sup>、ZnO<sup>[14,15]</sup>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[16,17]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[18,19]</sup>、CdS<sup>[20,21]</sup>、CdSe<sup>[22,23]</sup> 等其它宽禁带的半导体氧化物。

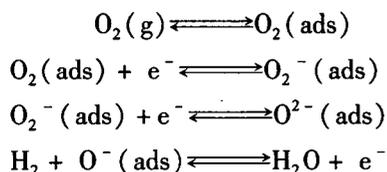
Chai 等<sup>[24]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 与硼掺杂的金刚石复合,硼掺杂的金刚石是 p 型半导体,在能带上能够与 TiO<sub>2</sub> 匹配,从而形成 p-n 结,采用光电化学的方法实现了在含有 2-萘酚的样品中检测双酚 A 的定性检测。

Hou 等<sup>[25]</sup>在 Ti 箔上用阳极氧化法合成 TiO<sub>2</sub> 纳米管,之后在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上采用阴极电沉积的方法沉积 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,构成 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结。采用伏安曲线法和电流时间曲线法考察了该工

作电极的电流密度的大小和光电流密度的大小。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 修饰电极的电流密度为 0.74 mA/cm<sup>2</sup>,光电密度为 0.49 mA/cm<sup>2</sup>,与 TiO<sub>2</sub> 纳米管的修饰电极(电流密度的大小是 0.21 mA/cm<sup>2</sup>,光电密度大小是 0.1 mA/cm<sup>2</sup>)相比,电流密度提高了 2.52 倍,光电流密度提高了 3.9 倍。并且在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 修饰电极上实现了对对氯苯酚定性检测。

Wang 等<sup>[26]</sup>在 Ti 箔上用阳极氧化法合成 TiO<sub>2</sub> 纳米管矩阵,之后在超声的条件下用水浴的方法在 TiO<sub>2</sub> 纳米管矩阵上合成 CuO<sub>2</sub>,构成 CuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> p-n 结,拓宽了整个体系的光响应范围,促进了光生电子与光生空穴的分离,提高了光电转换的效率。通过光电化学测试,得到 TiO<sub>2</sub> 纳米管修饰电极的电流密度为 0.67 mA/cm<sup>2</sup>。而 CuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 修饰电极的电流密度为 1.83 mA/cm<sup>2</sup>,比 TiO<sub>2</sub> 纳米管修饰电极的电流密度提高了 1.7 倍。并实现了对罗丹明-B 的检测。检测原理如下:在光照条件下,罗丹明-B 价带上的电子跃迁到激发态,进而转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带上,最后转移到电流回路中,通过测量光照前后电流密度的大小来定量罗丹明-B。

Benkara 等<sup>[27]</sup>采用水热法在 TiO<sub>2</sub> 纳米管矩阵上合成了锡掺杂的 ZnO,构成了异质界面,采用光电化学的方法实现了对氢气的检测。下列反应式简单地描述整个检测原理。将 ZnO/TiO<sub>2</sub> 异质界面置于氧气充足的环境,ZnO/TiO<sub>2</sub> 异质界面吸附足够的 O<sub>2</sub>,在光照条件下,吸附的 O<sub>2</sub> 吸收一个光生电子 e<sup>-</sup> 变为 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,O<sub>2</sub><sup>-</sup> 继续吸收一个光生电子 e<sup>-</sup> 变为 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>,在这过程中有一部分 O<sub>2</sub> 变为 O<sup>-</sup>,O<sup>-</sup> 能够与 H<sub>2</sub> 反应生成水。在整个过程中,吸附在异质界面上 O<sub>2</sub> 减少,导致了整个异质界面上的电阻变小,促进了光生电子的传递,最终使得光电流变大,实现了对 H<sub>2</sub> 的检测。与其他 H<sub>2</sub> 传感器相比较,该传感器的响应时间较快为 200 s,检测温度较低,为 100 ℃。



Liang 等<sup>[22]</sup>在 TiO<sub>2</sub> 纳米管矩阵上电沉积 CdSe 原位检测 Cd<sup>2+</sup>。与修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管矩阵的电极相比,沉积 CdSe 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管矩阵的电极

上产生的光电流密度增大。因为形成了 CdSe/TiO<sub>2</sub> 异质结,在光照的条件下,能够加快光生电子的转移,促进光生电子与光生空穴的分离。Liang 等发现原位沉积 CdSe 的电解质溶液中 Cd<sup>2+</sup> 浓度的对数与光电流的对数存在着线性关系,检测的线性范围是 1 × 10<sup>-9</sup> mol/L ~ 1 × 10<sup>-2</sup> mol/L,最低检测限达到了 0.35 n mol/L。

## 2.2 基于有机光电材料的光电化学传感器

常用的有机光电材料主要有有机小分子光电材料和高分子聚合物材料。小分子材料如卟啉类<sup>[28,29]</sup>、偶氮类<sup>[30,31]</sup>、酞菁类<sup>[32,33]</sup>、叶绿素<sup>[34,35]</sup>等;高分子聚合物材料主要有聚四氟乙烯衍生物<sup>[36,37]</sup>、聚噻吩衍生物<sup>[38-40]</sup>等。

Li 等<sup>[40]</sup>将合成的 TiO<sub>2</sub> 与聚 3-己基噻吩复合物修饰在玻碳电极上,实现了对有机磷农药毒死蜱的微量检测。检测原理如下:在光照的条件下,聚 3-己基噻吩从稳定态变为激发态,使得价带上的电子跃迁到导带,进而转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带上,最后转移到玻碳电极上;同时 TiO<sub>2</sub> 价带上产生的空穴 h<sup>+</sup> 迅速转移到聚 3-己基噻吩的价带上,光生空穴 h<sup>+</sup> 和溶液中的水发生反应产生羟基自由基 OH·,羟基自由基 OH· 很不稳定,会和毒死蜱反应。将玻碳电极与电化学工作站连接形成一个回路,可以测得该过程产生的光电流。通过测量毒死蜱反应前后玻碳电极上产生光电流大小的变化来定量测量毒死蜱的浓度,实现了对毒死蜱的检测。检测的线性范围是 0.2 ~ 16 μmol/L,最低检测限达到了 0.01 μmol/L。

Li 等<sup>[41]</sup>依次将 TiO<sub>2</sub>、茚四羧酸(PTCA)采用滴涂的方法修饰在玻碳电极上,构成了 PTCA/TiO<sub>2</sub> 异质结,采用光电化学的方法成功检测了甲基对硫磷的水解产物对硝基苯酚。检测原理如图 8<sup>[41]</sup>所示:在光照的条件下,茚四羧酸从稳定态变为激发态,使得价带上的电子跃迁到导带,进而转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带上,最后转移到玻碳电极上;同时 TiO<sub>2</sub> 价带上产生的空穴 h<sup>+</sup> 迅速转移到聚茚四羧酸的价带上,光生空穴 h<sup>+</sup> 和溶液中的水发生反应产生羟基自由基 OH·,羟基自由基 OH· 很不稳定,会和对硝基苯酚反应。将玻碳电极与电化学工作站连接形成一个回路,可以测得该过程产生的光电流。通过测量对硝基苯酚反应前后玻碳电极上产生光电流大小的变化来定量测量对硝基苯酚的浓度,实现了对对硝基苯酚的检测。检测的线性范围是 0.1 ~ 10 n mol/L,最低检测限

达到了  $0.08 \text{ n mol/L}$ 。

Kira 等<sup>[42]</sup>将卟啉衍生物锌卟啉酸(ZnP - acid)与富勒烯衍生物富勒烯丙二酸( $\text{C}_{60}$  - acid)通过旋涂的方法修饰在已经修饰上  $\text{TiO}_2$  的 FTO 导电玻璃基底上,构成 ZnP - acid +  $\text{C}_{60}$  - acid/ $\text{TiO}_2$  异质结。通过光电测试得到,该工作电极上产生电流密度为  $17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (偏执电压  $0.1 \text{ V}$ ),光电转换效率达到 50%,为该体系在光电领域的应用提供了参考。

Wang 等<sup>[43]</sup>采用电聚合的方法将邻苯基乙二胺单体聚合在用阳极氧化法合成的  $\text{TiO}_2$  纳米管矩阵上,结合分子印迹技术实现了对有机氯农药林丹的选择性检测。整个传感器的构建与检测过程如下:邻苯基乙二胺聚合在  $\text{TiO}_2$  纳米管矩阵表面,在光照的条件下,能够加快光生电子的转移,促进了光生电子与光生空穴的分离。与  $\text{TiO}_2$  纳米管矩阵相比,提高了光电流的大小,从而提高了整个体系的光电流。通过分子印迹技术, $\text{TiO}_2$  纳

米管矩阵表面能够选择性的吸附林丹分子,通过测量吸附林丹分子前后电极上产生光电流大小的变化来定量测量林丹的浓度,实现了对林丹分子的检测。检测的线性范围是  $0.1 \sim 10 \mu\text{mol/L}$ ,最低检测限达到了  $0.03 \mu\text{mol/L}$ 。

### 3 总结

纳米  $\text{TiO}_2$  凭借其容易制备、无毒、无害、化学性质稳定、价格低廉以及优良的光电化学性能等优点,在光电领域的应用具有很大的潜力。将  $\text{TiO}_2$  与其他具有光电性质的材料复合形成异质结,可以拓宽  $\text{TiO}_2$  光响应范围,提高整个光电体系的转换效率。个人认为今后对这一方向研究可以从以下几个方面入手:挖掘新材料,构建新体系。寻找光电性质稳定优良的材料与  $\text{TiO}_2$  复合,拓宽  $\text{TiO}_2$  光响应范围,提高整个光电体系的转换效率,从而更好的应用在光电领域中。

### 参考文献:

- [1] 于洪涛,全夔. 纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展[J]. 化学进展,2009,21(2/3):406-419.
- [2] 张天慧,赵谏玲,朴玲钰,等. 基于卟啉化合物的异质结有机太阳能电池[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(1):157-161.
- [3] Dennler G, Scharber M C, Brabec C J. Polymer - Fullerene Bulk - Heterojunction Solar Cells[J]. Adv. Mater., 2009,21(13):1323-1338.
- [4] Chu T, Lu J, Beaupré S, et al. Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3% [J]. J. Am. Chem. Soc., 2011,133(12):4250-4253.
- [5] Chang J A, Rhee J H, Im S H, et al. High - Performance Nanostructured Inorganic Organic Heterojunction Solar Cells [J]. Nano Lett., 2010,10(7):2609-2612.
- [6] Varotto A, Nam C Y, Radivojevic I, et al. Phthalocyanine Blends Improve Bulk Heterojunction Solar cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2010,132(8):2552-2554.
- [7] Ajimsha R S, Jayaraj M K, Kukreja L M. Heterojunction Diodes Grown by Pulsed Laser Deposition at Different Oxygen Pressures[J]. J. Electron. Mater., 2008,37(5):770-775.
- [8] Zhang L, Leburton J. Modeling of the Transient Characteristics of Heterojunction Bipolar Transistor Lasers[J]. Quantum Electronics, 2009,45(4):359-366.
- [9] Cinchett M, Heimer K, Wüstenberg J P, et al. Determination of spin injection and transport in a ferromagnet/organic semiconductor heterojunction by two - photon photoemission[J]. Nature Materials, 2009,8:115-119.
- [10] 王光丽,徐静娟,陈洪渊. 光电化学传感器的研究进展[J]. 中国科学(B辑):化学,2009,39(11):1336-1347.
- [11] 虞丽生. 半导体异质结物理[M]. 北京:科学出版社,2006:245.
- [12] Kim W, Tachikawa T, Majima T, et al. Photocatalysis of Dye - Sensitized  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with Thin Overcoat of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Enhanced Activity for  $\text{H}_2$  Production and Dechlorination of  $\text{CCl}_4$  [J]. J. Phys. Chem. C, 2009,113(24):10603-10609.
- [13] Desai U V, Xu C, Wu J, et al. Hybrid  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SnO}_2$  Nanotube Arrays for Dye - Sensitized Solar Cells [J]. J. Phys. Chem. C, 2013,117(7):3232-3239.
- [14] Bouclé J, Ackermann J. Solid - state dye - sensitized and bulk heterojunction solar cells using  $\text{TiO}_2$  and ZnO nanostruc-

- tures: recent progress and new concepts at the borderline[J]. *Polymer International*, 2012,61(3):355–373.
- [15] Shaheen B S, Salem H G, El-Sayed M A, et al. Thermal/Electrochemical Growth and Characterization of One-Dimensional ZnO/TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanoelectrodes for Solar Fuel Production[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013,117(36):18 502–18 509.
- [16] Du P, Song L, Xiong J, et al. TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> core-sheath nanofibers film: Co-electrospinning fabrication and its application in dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochem. Commun.*, 2012,25:46–49.
- [17] Paula L F, Amaral R C, Murakami Iha N Y, et al. New layer-by-layer Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> film as an effective underlayer in dye-sensitized solar cells[J]. *RSC Adv.*, 2014,4:10 310–10 316.
- [18] Chen D, Zhang H, Hu S, et al. Preparation and Enhanced Photoelectrochemical Performance of Coupled Bicomponent ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008,112(1):117–122.
- [19] Guo H, Chen H, Zhang X, et al. High-performance GaN-based light-emitting diodes on patterned sapphire substrate with a novel hybrid Ag mirror and atomic layer deposition-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distributed Bragg reflector backside reflector[J]. *Opt. Eng.*, 2013,52(6):063402.
- [20] Fang J, Xu L, Zhang Z, et al. Au@TiO<sub>2</sub>-CdS Ternary Nanostructures for Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Generation[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013,5(16):8 088–8 092.
- [21] Zhao W W, Ma Z Y, Yan D Y, et al. In Situ Enzymatic Ascorbic Acid Production as Electron Donor for CdS Quantum Dots Equipped TiO<sub>2</sub> Nanotubes: A General and Efficient Approach for New Photoelectrochemical Immunoassay[J]. *Anal. Chem.*, 2012,84:10 518–10 521.
- [22] Liang Y, Kong B, Zhu A, et al. A facile and efficient strategy for photoelectrochemical detection of cadmium ions based on in situ electrodeposition of CdSe clusters on TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Chem. Commun.*, 2012,48:245–247.
- [23] Shen Q, Toyoda T. Characterization of Nanostructured TiO Electrodes Sensitized with CdSe Quantum Dots Using Photoacoustic and Photoelectrochemical Current Methods[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004,43:2 946–2 951.
- [24] Chai S, Zhao G, Zhang Y, et al. Selective Photoelectrocatalytic Degradation of Recalcitrant Contaminant Driven by an n-P Heterojunction Nanoelectrode with Molecular Recognition Ability[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2012,46(18):10 182–10 190.
- [25] Hou Y, Li X Y, Zhao Q D, et al. Electrochemical Method for Synthesis of a ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Nanotube Array Modified Electrode with Enhanced Photoelectrochemical Activity[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010,20:2 165–2 174.
- [26] Wang M, Sun L, Lin Z, et al. p-n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu<sub>2</sub>O-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2013,6:1 211–1 220.
- [27] Benkara S, Zerkout S, Ghamri H. Synthesis of Sn doped ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film and their application to H<sub>2</sub> gas sensing properties[J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2013,16:1 271–1 279.
- [28] Guo X, Guo B, Shi T. The photochemical and electrochemical properties of chiral porphyrin dimer and self-aggregate nanorods of cobalt(II) porphyrin dimer[J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2010,363(2):317–323.
- [29] Yamada H, Kuzuhara D, Ohkubo K, et al. Synthesis and photochemical properties of  $\alpha$ -diketoporphyrins as precursors for  $\pi$ -expanded porphyrins[J]. *J. Mater. Chem.*, 2010,20:3 011–3 024.
- [30] Akiyama H, Yoshida M. Photochemically Reversible Liquefaction and Solidification of Single Compounds Based on a Sugar Alcohol Scaffold with Multi Azo-Arms[J]. *Adv. Mater.*, 2012,23(17):2 353–2 356.
- [31] Rauf M A, Meetani M A, Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals[J]. *Desalination*, 2011,276(1–3):13–27.
- [32] Tuncel S, Dumoulin F, Gailer J, et al. A set of highly water-soluble tetraethyleneglycol-substituted Zn(II) phthalocyanines: synthesis, photochemical and photophysical properties, interaction with plasma proteins and in vitro phototoxicity[J]. *Dalton Trans.*, 2011,40:4 067–4 079.
- [33] Y. Zorlu, F. Dumoulin, M. Durmus, V. Ahsen, Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets[J]. *Tetrahedron*, 2010,66(17):3 428–3 458
- [34] Shrestha S, Brueck H, Asch F. Chlorophyll index, photochemical reflectance index and chlorophyll fluorescence measurements of rice leaves supplied with different N levels[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2012, 113:7–13.
- [35] Ibrahim M H, Jaafar H Z E. Photosynthetic capacity, photochemical efficiency and chlorophyll content of three varieties of

- Labisia pumila Benth. exposed to open field and greenhouse growing conditions[J]. Acta Physiologiae Plantarum, 2011, 33(6):2176–2185.
- [36] Park H, Park Y, Bae E, et al. Photoactive component – loaded Nafion film as a platform of hydrogen generation: Alternative utilization of a classical sensitizing system[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 203(2–3):112–118.
- [37] Park J, Choi W. TiO<sub>2</sub> Nafion Photoelectrode Hybridized with Carbon Nanotubes for Sensitized Photochemical Activity[J]. ACS Macro Lett., 2012, 1(7):825–829.
- [38] Madsen M V, Tromholt T, ttiger A B, et al. Influence of processing and intrinsic polymer parameters on photochemical stability of polythiophene thin films[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11):2412–2417.
- [39] Aoyama Y, Yamanari T, Koumura N, et al. Photo – induced oxidation of polythiophene derivatives: Dependence on side chain structure[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(4):899–903.
- [40] Li H, Li J, Xu Q, et al. Poly(3 – hexylthiophene)/TiO<sub>2</sub> Nanoparticle – Functionalized Electrodes for Visible Light and Low Potential Photoelectrochemical Sensing of Organophosphorus Pesticide Chlopyrifos[J]. Anal. Chem. 2011, 83:9681–9686.
- [41] Li H, Li J, Xu Q, et al. A derivative photoelectrochemical sensing platform for 4 – nitrophenolate contained organophosphates pesticide based on carboxylated perylene sensitized nano – TiO<sub>2</sub>[J]. Anal. Chim. Acta, 2013, 766:47–52.
- [42] Kira A, Tanaka M, Umeyama T, et al. Hydrogen – Bonding Effects on Film Structure and Photoelectrochemical Properties of Porphyrin and Fullerene Composites on Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrodes[J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111:13618–13626.
- [43] Wang P, Ge L, Li M, et al. Photoelectrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer – Coated TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Lindane Specific Recognition and Detection[J]. J. Inorg. Organomet Polym., 2013, 23:703–711.

## Application in the Photoelectrochemical Field of Heterojunctions Based on TiO<sub>2</sub>

XUE Yan<sup>1,2</sup>, XU Na<sup>2</sup>, TAN Liwei<sup>2</sup>, LI Hongbo<sup>2</sup>, WANG Wei<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui 232001, China;  
2. School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> is one kind of the common n – type semiconductor materials. Compounding TiO<sub>2</sub> with other semiconductor materials to construct heterojunctions can broaden the light response of TiO<sub>2</sub>, reduce the chance of recombining between photogenerated holes and electrons and improve the photovoltaic conversion efficiency of the whole system. This paper focuses on the basic principles of heterojunctions functioning on photocatalysis and makes a summary of the application in the photoelectrochemical sensing field of heterojunctions based on TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>; heterojunctions; photoelectrochemistry; sensing

(责任编辑:李华云)