

光催化分解水制氢研究新进展

李秋叶^{1,2}, 吕功煊*

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

关键词: 光催化; 制氢; 染料敏化; 固溶体**中图分类号:** O643.32**文献标识码:** A

众所周知化石燃料储量有限, 而经济的高速发展带来的能源的快速消耗最终会使这些有限的资源消耗殆尽. 人们期望通过提高替代能源, 包括生物质能、风能和太阳能在内的可再生能源在整个能源结构中的比例, 缓解这种危机和压力. 实际上, 只要我们能够利用辐射到地球表面上太阳能的一小部分, 就可以满足我们目前的能源消耗.

用太阳能从水中制氢是最吸引人的一条太阳能利用与储存路线. 我们的地球 3/4 的区域被水覆盖, 其中蕴藏着丰富的氢源. 氢能以其清洁、无污染、热值高且贮存和运输方便而被视为最理想的替代能源, 同时氢气又是现代化学工业最基础的原料. 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1a] 首次报道了可在以 TiO_2 为光阳极的光电化学电池中, 用紫外光照射光阳极使水分解为 H_2 和 O_2 , 这是具有“里程碑”意义的一个重要发现, 这预示着人们能利用廉价的太阳能通过半导体催化使水分解从而获得清洁的氢燃料. 近年来, 光电催化分解水、多相光催化分解水, 新型光催化剂和光催化效率的研究都取得了显著的进步^[1b,c, 2, 3]. 我们重点讨论了近几年来光催化制氢的研究进展, 包括钽酸盐和钙钛矿结构的复合氧化物在紫外光下光催化分解水制氢, 具有 d^0 , d^{10} 电子构型的氮氧化物和固溶体催化剂、以及染料敏化光催化剂在可见光下光催化制氢的新进展.

1 光催化分解水制氢

1.1 光催化完全分解水制氢 (overall water splitting)

热力学上, 完全分解水反应是一个上坡反应, 需要较大的吉布斯自由能 ($\Delta G^0 = 238 \text{ kJ/mol}$). 要

使水完全分解, 就要求半导体的导带电位比氢电极电位 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 稍负 (0V vs NHE at pH 0), 而价带电位则应比氧电极电位 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 稍正 (1.23 V vs NHE) (如图 1 所示). 理论上半导体禁带宽度应该大于 1.23 eV 就能进行光解水, 对应的光波长大约为 1 000 nm, 在近红外区, 似乎可以利用太阳光谱中的全部光能光催化分解水. 但是, 由于在光催化剂和水分子之间存在液界电势, 所以电子在转移的过程中存在一定的势垒; 在分解水的同时也存在着氧气和氢气化合为水的逆反应, 所以这就要求半导体的禁带宽度更大一些, 最合适的禁带宽度为 1.8 eV. 光生电子-空穴的分离过程与复合过程是相竞争的, 如何降低电子-空穴对的复合几率呢? 由于缺陷位是光生载流子的复合中心, 提高结晶度可以减少缺陷位的密度, 从而降低光生载流子的复合几率, 提高光催化的活性. 在半导体的表面担载贵金属 (Pt, Ru, Rh, Pd, 等) 或者金属氧化物 (NiO , RuO_2) 也可提高水分解的效率. 担载贵金属不仅能够降低反应的过电位, 还能够作为电子陷阱提高电荷的分离效率, 同时它还作为析氢的反应活性位.

1.2 紫外光下光催化分解水制氢

最早出现的光催化全分解水反应是在紫外光下进行的, 光催化剂主要是 TiO_2 , SrTiO_3 . 在 1980s 的下半叶, 开始出现了一些具有特殊形态的其它光催化剂, 如: 层状的 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 和 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 具有隧道结构的 BaTi_4O_9 等^[4~6]. 作为层状复合氧化物的代表, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的研究引人关注, 它具有两种不同的层空间 (层 I 和层 II) 交错形成的二维结构, 大部分负

收稿日期: 2007-10-10; 修回日期: 2007-10-12.

作者简介: 李秋叶, 女, 生于 1980 年, 博士生.

* 通讯联系人: Tel: 0931-4968178, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn.

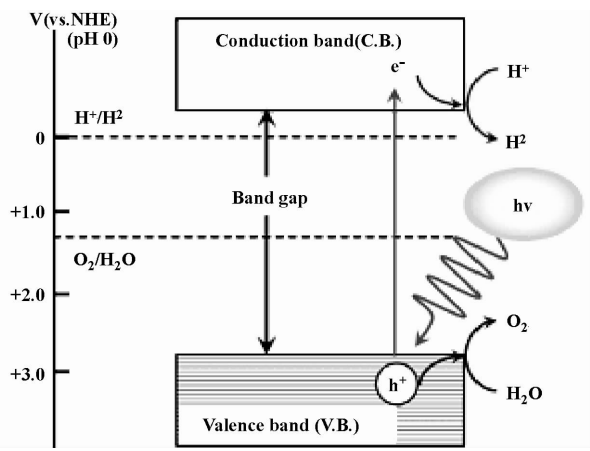


图 1 多相光催化剂上完全分解水的基本原理
Fig. 1 Basic principle of overall water splitting on a heterogeneous photocatalyst

载的助催化剂 NiO 经过氧化还原处理后的超细 Ni 粒子(0.5 nm)进入层I, 少数沉积在催化剂表面. 紫外光辐照下光生电子在层I还原水制氢气, 光生空穴在层II氧化水制氧气. 在同时期, 也出现了像 ZrO_2 , Ta_2O_5 ^[7,8] 等具有一定活性的光催化剂.

在 90 年代以后, Kudo 等发现了碱金属和碱土金属钽酸盐, 它们对于光催化分解水具有较高的活性. 这些钽酸盐纳米材料是通过固相反应法或者回流法制备的, 它们催化分解水得到氢气和氧气的活性数据列于表 1 中^[9~11]. 当给这些钽酸盐材料担载上 NiO 共催化剂作为产氢活性位时, 催化活性迅速提高. 不担载 NiO 时, LiTaO_3 的催化活性最高; 担载 NiO 后, $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3$ 的催化活性最好. 作者又试图采用掺杂的方法进一步提高光催化分解水的活性, 结果表明, 在 $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3$ 上掺入稀土金属 La 时, 最高的产氢量子效率在 270 nm 处可达 56%. La 掺杂的 $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3$ 催化剂的扫描电镜结果表明, 掺入 La 以后催化剂颗粒变小(0.1 ~ 0.7 μm), 结晶度变高, 并且具有非常独特的阶梯形表面结构(如图 2 所示). 作者认为 La 掺杂之后引起的颗粒尺寸减小和阶梯的出现不但减少了光生电子和空穴迁移到表面活性位的距离, 还可能产生了新的活性位, 这些因素可能是催化剂光催化活性较高的主要原因.

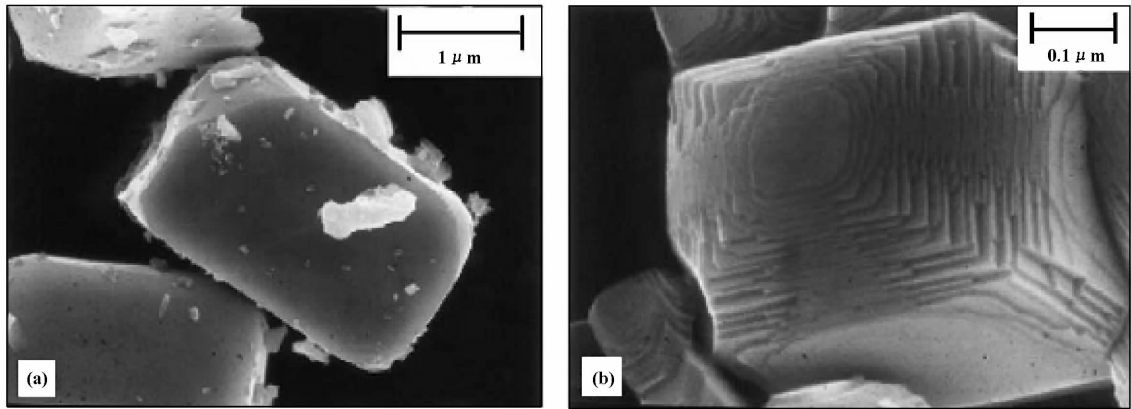


图 2 扫描电镜照片 (a) NaTaO_3 (b) $\text{NaTaO}_3:\text{La}$
Fig. 2 SEM images of (a) NaTaO_3 and (b) $\text{NaTaO}_3:\text{La}$

最近, Ikeda 等人又发现了具有缺陷烧绿石结构的含钨氧化物 AMWO_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) 在紫外光下能够光催化完全分解水^[12]. Zou 等也报道了三个系列的固体氧化物催化剂 Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$)、 InMO_4 ($\text{M} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$) 和 BiMO_4 ($\text{M} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$), 这些催化剂的禁带宽度从 2.4 ~ 2.7 eV 不等, 在紫外光和可见光下均可使水光催化分解产生氢气和氧气. 他还用固相反应法合成了 Bi_2GaVO_7 , 其禁带宽度约为 2.13 eV, 在紫外光下能够完全分解水^[13~15]. 具有钙钛矿结构的复合氧化物对光催化分解水也具有活性. Pt(0.1%)

担载的 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 在紫外光下最大的产氢速率可达 900 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ^[16]; 以三核的钌化合物 ($[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_6$) 为钌源制备的薄片状的 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 在紫外光下也具有很好的光催化制氢活性^[17]. 除了上面提到的具有 d^0 电子构型的过渡金属氧化物 ($\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$) 能够在紫外光下光解水以外, Y. Inoue 等还发现 RuO_2 担载的具有 d^{10} 电子构型的金属氧化物 MIn_2O_4 , M_2SnO_4 , $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, ZnGa_2O_4 也具有光催化分解水的活性, 并且这些催化剂具有很好的化学稳定性^[18]. 通过密度泛函理论 (DFT) 计算, ZnGa_2O_4 的价带是

由 O 2p 轨道组成, 而导带则是由 Ga 4s4p 和 Zn 4s4p 的杂化轨道组成. 价带分散较宽致使光激发电子子有较大的迁移率, 这可能是催化剂具有较高光催化活性的原因^[19,20].

表 1 碱金属和碱土金属钽酸盐催化剂的禁带宽度和光催化分解水的活性
Table 1 Water splitting over alkali and alkaline earth tantalite photocatalysts

Catalyst	Band gap (eV)	NiO loaded (mass%)	Activity (μmol/h)	
			H ₂	O ₂
K ₃ Ta ₃ Si ₂ O ₁₃	4. 1	None	53	23
K ₃ Ta ₃ Si ₂ O ₁₃	4. 1	1. 3	390	200
LiTaO ₃	4. 7	None	430	220
LiTaO ₃	4. 7	0. 10	98	52
NaTaO ₃	4. 0	None	160	86
NaTaO ₃	4. 0	0. 05	2180	1100
KTaO ₃	3. 6	None	29	13
KTaO ₃	3. 6	0. 10	7. 4	2. 9
CaTa ₂ O ₆	4. 0	None	21	8. 3
CaTa ₂ O ₆	4. 0	0. 10	72	32
SrTa ₂ O ₆	4. 4	None	140	66
SrTa ₂ O ₆	4. 4	0. 10	960	490
BaTa ₂ O ₆	4. 1	None	33	15
BaTa ₂ O ₆	4. 1	0. 30	629	303
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	4. 6	None	57	18
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	4. 6	0. 15	1000	480
K ₂ PrTa ₅ O ₁₅	3. 8	None	10	3
K ₂ PrTa ₅ O ₁₅	3. 8	0. 1	1550	830

1. 3 可见光下光催化分解水制氢

在紫外光下完全分解水制氢经过近三十年的研究已经取得了较大的进展, 但是由于紫外光仅占太阳光谱中的 4%, 要使更多太阳能得到利用, 研究开发可见光催化剂具有更重要的意义. 传统的可见光催化剂有 CdS, CdSe, WO₃ 等. CdS 和 CdSe 禁带比较窄, 能够吸收可见光, 并且导带和价带的位置也与水的氧化还原电位相匹配, 似乎可以完全分解水. 但是由于 S²⁻, Se²⁻ 离子在水溶液中比水分子更容易被氧化, 所以很难生成氧气分子, 伴随着氢的产生, CdS, CdSe 发生光腐蚀^[34]. WO₃, Fe₂O₃ 的光催化活性则比较低, 由于 WO₃ 的导带比 H⁺/H₂ 的还原电位更正, 所以它不能还原质子产生氢气. 对传统的光催化剂进行修饰处理或者寻找一些新的光催化体系可能会使在可见光下完全分解水研究看到新的曙光.

1. 3. 1 掺杂后具有可见光响应的光催化剂 对紫外光下有活性的金属氧化物进行掺杂是制备可见光催化剂的一个常用的方法. Kudo 等在 SrTiO₃ 催化剂中掺入金属 Mn, Ru, Rh, Ir, 结果表明在可见光下 (λ ≥ 440 nm), Mn-, Ru-doped SrTiO₃ 在硝酸银水溶液中能够光催化氧化水生成 O₂; 而 Rh-, Ir-doped SrTiO₃ 担载 Pt 后在甲醇溶液中能够还原水产生 H₂^[21]. 他还发现, 在 TiO₂ 中掺入 Sb 和 Cr 时, 在可见光下硝酸银溶液中能够分解水成 O₂; 而在 Sr-TiO₃ 中掺入 Sb 和 Cr 时, 在甲醇溶液中则可以得到 H₂^[22]. 上面所提到的掺杂金属离子, 它不仅作为可见光的吸收中心, 还会成为电子-空穴的复合中心. 但是, 如果掺入非金属元素 (如 C, N, S, P, F, Cl 等), 则很少会成为复合中心, 所以催化活性可能会更好. Asahi 等用 C, N, F, P, S 替代 TiO₂ 中的

O 原子, 考察了这些非金属掺杂 TiO_2 的光催化活性. 由于 S 原子半径较大, 故很难进入 TiO_2 的晶格; C, P 的掺杂能级较深, 光生电子很难转移到催化剂的表面参与反应, 所以催化活性较低; 而 N 与 O 的 2p 轨道形成的杂化轨道会使 TiO_2 的价带向上移动, 从而减小禁带宽度, 使可见光催化活性提高^[23].

1.3.2 CdS 嵌入层状复合材料 CdS 由于易发生光腐蚀现象而导致化学稳定性较差, 上官等人将 CdS 嵌入层状金属氧化物材料中, 提高了其光催化

产氢的活性, 结果列于表 2 中. 从中可以看出, CdS 嵌入的复合材料的活性要比单一的 CdS、CdS 与金属氧化物的物理混合的结果都好. 当 CdS 嵌入层状金属氧化物时, CdS 颗粒的生长受到了限制; 并且复合材料的禁带宽度都比 CdS 的大, 光生的电子通过纳米层状结构能够快速转移, 载流子的复合受到了抑制, 因此光催化产氢活性得到了提高^[24a]. 最近的研究表明, TiS_2 也是一种有效的可见光分解水催化剂, 这或许预示着一个新的催化剂发展方向^[24b].

表 2 CdS 与 CdS 嵌入的复合材料的参数及产氢活性对比

Table 2. Resultant properties of CdS and CdS-incorporated composites

Sample	band gap (eV)	CdS content (wt%)	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	evolved H_2 ($\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
CdS ^b	2.4	—	20.5	3.24
CdS/ KTiNbO_5	2.6	6.5	10.3	3.68
CdS/ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	2.6	10.2	12.4	3.80
CdS/ $\text{K}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_9$	2.5	19.5	19.3	4.70
CdS + $\text{K}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_9$	—	—	—	3.20

1.3.3 具有 d^0 , d^{10} 电子构型的氮氧化物 另外一类具有可见光分解水活性的光催化材料是具有 d^0 电子构型的过渡金属 (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) 氧化物和 d^{10} 电子构型的金属 (Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+}) 氧化物. 相比硫化物材料 (比如 CdS, CdSe), 他们的化学稳定性有明显改善.

Domen 等曾用高温氮化法制备了钙钛矿结构的氮氧化物 LaTiO_2N , 在可见光照射下 ($420 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$), LaTiO_2N 分别能催化分解水成 H_2 和 O_2 , 但是仍需要牺牲体系电子给体 (甲醇) 和电子受体 (Ag^+). 如果用少量的 Ca 替代 LaTiO_2N 中的 La, 同时担载上 IrO_2 共催化剂时, 能够显著提高氧化水成氧气的活性, 并且会提高催化剂的稳定性^[25, 26]. Domen 等还制备了 Ta 的氮氧化物 (TaON , Ta_3N_5), 通过紫外光电子能谱和电化学方法测定了它们的导带和价带的位置以及能带结构, 结果列于图 3 中. 我们可以很明显的看出, 随着氮化程度的增加, 价带的位置逐渐移向高势能位置, 顺序为 $\text{Ta}_2\text{O}_5 < \text{TaON} < \text{Ta}_3\text{N}_5$, 而导带的位置则基本保持不变^[27]. 这些氮氧化物在氧化水为分子氧方面表现出更高的活性, 其中 TaON 的最高量子效率可达 34%. 然而这些氮氧化物在还原水方面的活性却不高. 在这些材料上担载贵金属 Pt, Ru 等, 会显著的提高光催化还原水制氢的活性.

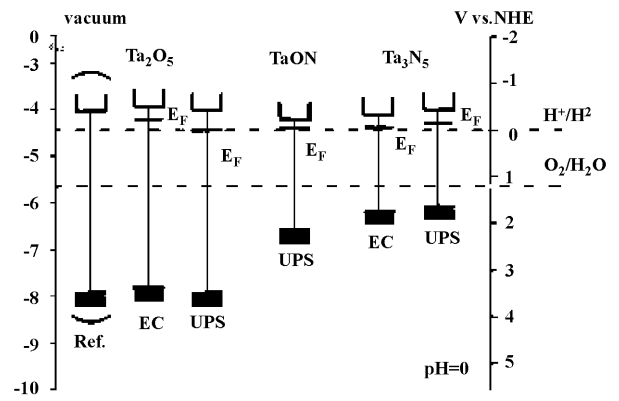


图 3 通过电化学方法和紫外光电子能谱测定的 Ta_2O_5 , TaON 和 Ta_3N_5 能带结构

Fig. 3 Band positions of Ta_2O_5 , TaON , and Ta_3N_5 determined by electrochemical analysis and UPS measurements

从电子结构上来分析, 具有 d^{10} 电子构型的半导体材料可能会比 d^0 电子构型的活性更好. 因为 d^{10} 电子构型的半导体其价带由 $\text{O}2\text{p}$ 轨组成, 而导带顶则由金属的 sp 杂化轨道组成, 这种杂化轨道弥散较宽, 更有利于电子的迁移, 所以可能会得到更好的催化活性. Sato 等报道了具有 d^{10} 电子构型的典型的金属氮化物 $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$, 担载 RuO_2 后具有完全分解水的特性. 但是由于 $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度为 3.8 eV, 仅能吸收紫外光, 所以设计一些新型的具有 d^{10} 电子构型的可见光氮氧化物催化剂就非常重要.

Domen 等研制出了一系列独特的固溶体催化剂, 在可见光下能够完全分解水制氢. 2006 年, Domen 等在 *Nature* 上发表了 RhO_2 和 Cr 共担载的 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 在可见光下光催化完全分解水制氢, 引起了人们的广泛关注^[28]. 他们小组展开了对 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$, $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 固溶体的一系列系统的研究^[29~32]. GaN 和 ZnO 均为纤锌矿结构, 具有相似的晶格参数, 所以它们可以形成固溶体. GaN , ZnO 的禁带宽度都超过 3eV , 但是由于 p - d 轨道间的相互排斥 (eg, $\text{N}2p$ - $\text{Zn}3d$) 会使价带的边缘上移而对导带的位置则没有影响, 结果则引起 GaN 的禁带宽度变小. $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 本身的光催化活性很小, 但是担载 RuO_2 为产氢活性位后, 光催化活性显著提高. 当 RuO_2 的担载量达到 5% 时, 光催化分解水活性达到最高, 而后随着 RuO_2 担载量的增加活性会逐渐降低. $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 中的原子百分比可以通过不同的氮化条件来控制, x 值不同会导致它们的吸收带边有很大的差异, 禁带宽度也从 $2.4 \sim 2.8\text{eV}$ 有所不同. RuO_2 -loaded $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 的光催化活性主要受反应溶液的 pH 值^[30]、催化剂的结晶度和组成^[33] 的影响. 在 $\text{pH} 3$ 时, 活性达到最高, 在低于 $\text{pH} 3$ 时, 活性逐渐降低, 这主要是由于 Zn 物种的表面光腐蚀, 催化剂不稳定引起的. 该结果与 RuO_2 担载的 $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[34,35] 的活性一致. 作者采用浸渍法将不同的过渡金属氧化物担载到固溶体 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 的表面, 发现 Ni , Ru , Rh , Ir , Pt 的氧化物担载以后对于提高光催化活性均有不同程度的效果, 并且再担载上 Cr 的氧化物之后, 活性会进一步提高^[28,36]. $\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ -loaded $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 在可见光下光催化完全分解水的示意图列于图 4 中. Domen 小组近几年在固溶体方面取得的成果对于可见光下光催化分解水领域催化剂的设计、机理的分析都具有非常重要的意义.

1.3.4 染料敏化光催化分解水制氢 染料敏化是利用太阳能的一个非常有效手段, 在染料敏化的太阳能电池研究中取得了巨大的成就. 一些具有合适的氧化还原电位、对可见光吸收效率较高的染料都可以应用到染料敏化太阳能电池和光催化领域. 染料敏化半导体一般涉及 3 个基本过程: 染料的吸附、吸附态染料被激发、激发态染料分子将电子注入到半导体的导带上. 因此要想获得有效地敏化, 染料分子必须容易吸附在半导体的表面, 并且染料激

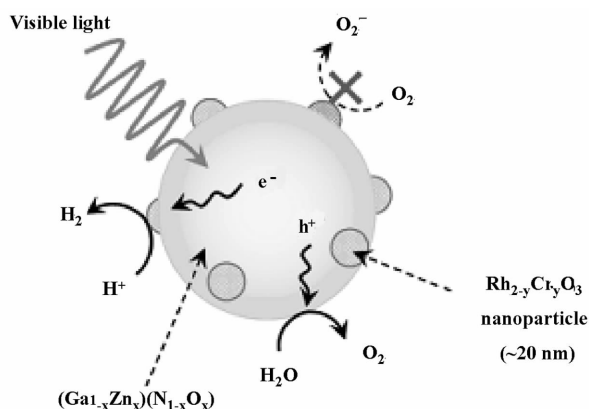


图 4 $\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 担载的 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 固溶体催化剂在可见光下光催化分解水的示意图

Fig. 4 Schematic illustration of mechanism of visible-light-driven overall water splitting on $\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ -loaded $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$

发态的电位要与半导体导带电位相匹配. 由于一般激发态的寿命极短 (通常为纳秒级), 所以染料敏化剂与半导体的紧密结合以及快速的电子注入才能实现有效的电子转移得到较高的催化效率. Jana 列出了一些经常使用的染料以及它们的最大吸收波长 (表 3)^[37]. 相对于其它染料而言, 钌吡啶类络合物金属基光敏化剂具有以下优点: ①长期使用稳定性好; ②激发态活性高; ③激发态寿命长, 光致发光性好. 1991 年 Grätzel 使用联吡啶钌 TiO_2 体系用于光电池中使光电转化效率达到约 10%, 光电流密度达 $12\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 2004 年, 他们研究的染料敏化的多孔 TiO_2 薄膜光电转化效率已经达到了 11%^[38~40]. 染料敏化除了在染料敏化太阳能电池领域应用外, 在光催化领域也受到了热切的关注. Bae 等报道了联吡啶钌敏化 Pt/TiO_2 在可见光下光催化制氢, 但是产氢率较低, 仅有 $50\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ^[41]. Dhanalakshmi 等对 $[\text{Ru}(\text{dcp})_2(\text{dpq})]^{2+}$ 敏化的 TiO_2 催化剂在可见光下光催化产氢进行了系统的研究, 发现担载贵金属以及吸附染料之后光催化活性明显提高, 并且考察了金属的最佳担载量以及染料的最佳吸附量, 超过此值后, 效果明显下降. 最佳条件下产氢速率可达 $0.28\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[42]. Abe 等研究了部花青和香豆素敏化的 Pt/TiO_2 在乙腈水溶液中光催化制氢, 量子效率达到 2-2.5%, 他还研究了曙红敏化的 Pt/TiO_2 , 在 520 nm 处最高的量子效率达到 10%^[43~45]. Li 等以 Pt/TiO_2 为催化剂将染料罗丹明 B 的降解与可见光催化产氢巧妙地结合起来, 为污染物的降解和新能源的制备另辟

蹊径，可以说是一种很独特的方法^[46]。除了以上介绍的常见染料敏化体系，还有一些比较特殊的，比如 Du 等制备了三吡啶铂炔化物，用其作为发色团，

用甲基紫精作为淬灭剂和电子转移介质，在牺牲体系三乙醇胺中考察了其还原水制氢的活性^[47]。

表 3 常见染料的最大吸收波长
Tabel 3 Absorption wavelength maxima of widely used dyes

Dye	Class	λ max(nm)
Thionine(TH ⁺)	Thiazines	596
Toluidine blue(Tb ⁺)	Hiazines	630
Methylene blue(MB)	Thiazines	665
New methylene blue	Thiazines	650
Azure A	Thiazines	635
Azure B	Thiazines	647
Azure C	Thiazines	620
Phenosafranin (PSF)	Phenazines	520
Safranin-O(Saf-O/SO)	Phenazines	520
Safranin-T(Saf-T/ST)	Phenazines	520
Neutral red(NR)	Phenazines	534
Fluorescein	Xanthenes	490
Erythrosin	Xanthenes	530
Erythrosin B	Xanthenes	525
Rhodamin B(Rh. B)	Xanthenes	551
Rose Bengal	Xanthenes	550
Pyronine Y(PY)	Xanthenes	545
Eosin	Xanthenes	514
Rhodamin 6G	Xanthenes	524
Acridine orange(AO)	Acridines	492
Proflavin(PF)	Acridines	444
Acridine yellow(AY)	Acridines	442
Fusion	Triphenyl methane derivatives	545
Crystal violet	Triphenyl methane derivatives	578
Malachite green	Triphenyl methane derivatives	625
Methyl violet	Triphenyl methane derivatives	580

最近，我们在染料敏化光催化制氢方面也取得了较大的进展。Jin 等制备了染料敏化的 CuO 掺杂的 TiO₂，考察了在不同的电子给体(三乙醇胺、二乙醇胺、三乙胺)中光催化产氢的活性，最大的表观产氢量子效率可达 5.1%。当 CuO 掺入 TiO₂后，在可见光照射下，激发态的染料可将电子注入 TiO₂和 CuO 的导带，随后 TiO₂导带上的电子又会转移到

CuO 的导带上，这会导致过多的电子在 CuO 导带上富集，从而使 CuO 的费米能级负移，提高其还原水分子产生氢气的活性^[48]。Zhang 等以硅胶为载体，以曙红为敏化剂，以 Pt 为共催化剂，考察了此体系在可见光下光催化还原水产氢的活性。加入硅胶载体后光催化活性比均相体系提高十倍以上，在最佳反应条件下，产氢速率达到 43 μmol h⁻¹，表观

量子效率可达 10.4%^[49]. Li 等研究了染料敏化一维纳米材料(纳米管钛酸钠,多壁碳纳米管)在可见光下光催化还原水产氢的活性,取得了较好的结果^[50,51]. Eosin 敏化的贵金属担载的纳米管钛酸钠(NTS)在三乙醇胺中光催化产氢速率和量子效率分别达到 75.45 $\mu\text{mol h}^{-1}$ 和 14.97%, 并且催化剂在反应 100 h 以后,产氢活性几乎没有降低(如图 5 所示),这一结果在染料敏化光催化制氢领域是比较高的. 除了一维的 NTS 外,我们首次将多壁碳纳米管(MWCNT)应用到染料敏化光催化制氢领域. 我们设计的催化反应是在水溶液中进行的,由于 MWCNT 的疏水性,首先需要对 MWCNT 进行功能化处理,使其表面接上一些含氧基团(eg, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COO}$),这样才能使其在水溶液中分散均匀,同时还会为染料提供吸附活性位. MWCNT 具有较高的电子亲和势,可以捕获激发态的电子,再利用自身的一维结构和高的导电性将电子转移给担载的贵金属产氢活性位,从而参与还原水反应制氢. 同时 MWCNT 高的比表面积也可以为更多的染料提供吸附位,并且使担载的贵金属分散均匀. 作者对反应溶液 pH 值、染料与 MWCNT 比值、贵金属担载量、光源的入射波长对光催化产氢活性的影响进行了系统的考察和研究,优化了反应条件;并且通过傅立叶红外光谱(FTIR)、瞬态-光电流时间谱、荧光(PL)等手段对 MWCNT 在催化反应中所起的作用进行了深入地分析. Li 等还研究了染料敏化的 Ti-MCM-41 分子筛光催化还原水制氢,在可见光下($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)最高产氢量子效率可达 12.01%,并且反应 60 h 以后催化剂仍能够保持很高的活性^[52]. 在这个体系中, TiO_x 微团簇在分子筛 Ti-MCM-41 中均匀分散,由于量子尺寸效应使得 TiO_x 的禁带宽度变大、导带负移、还原能力增强;并且由于分子筛的孔道结构和大的比表面积为染料提供了更多的吸附位和贵金属担载位,所以光催化产氢活性较高. 我们推测催化剂载体的形貌、染料与催化剂基底的结合方式对催化活性也有重要影响.

1.4 光催化产氢量子效率的计算

光催化产氢的量子效率是评价催化剂最重要的指标之一. 严格来讲,产氢量子效率指的是单色光照射下,产生的氢原子的分子数比上入射光的光子数,如方程 1 所示:

$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{2(\text{mole of hydrogen evolved})}{(\text{mole of incident photon})} \quad (1)$$

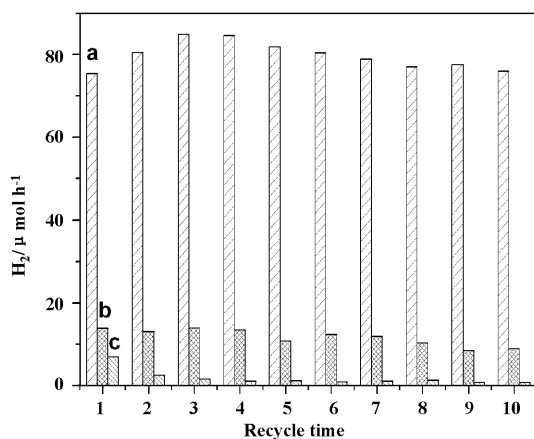


图5 光催化产氢速率与循环次数的关系

Fig.5 Relationship between the rate of photocatalytic hydrogen generation and recycle time

但是,在实际的光催化反应中,除了使用单色光源以外,大多数的光催化反应使用的光源为氙灯、碘钨灯、高压汞灯等,这些光源均为连续性光源. 为了确保照射到反应体系上的光源为可见光,一般会使用截止滤光片;有时候为了保持反应体系温度不受长时间光照的影响还会加一个过滤水槽,用来吸收光源中的红外光部分. 在这种情况下,如果用产氢量子效率来评价催化剂催化活性的好坏就不太合适了. 现在大家公认用另外一个指标来对比光催化剂活性的高低——表观产氢量子效率^[53,54]. 它的计算公式与(1)式相同,但是表达的意义却有差别. 它所对应的入射光的光子数指的是通过滤光片以后所检测到的光子数目. 由于连续性光源中会存在部分光不能使半导体材料激发,所以一般情况下,对同一个催化剂而言,产氢量子效率要比表观产氢量子效率的值大一些.

2 染料在不同反应体系中的作用

为什么有些染料可以作为光敏化剂,而有些染料在光催化反应的过程中则被降解呢? 在上面我们提到的染料敏化光催化制氢中,所使用的染料(D)主要是作为敏化剂,它吸收光子本身被激发(D^*),然后将电子转移给半导体材料,进而发生光催化还原水产氢反应,而氧化态的染料(D^+)又会从电子给体中接受电子使自身得以还原. 在此过程中,染料仅仅是作为吸收光子的跳板一样. 由于水中的质子(H^+)比氧化态的染料(D^+)更容易还原,所以会生成氢气,而染料本身不会发生降解. 而在光催化降解染料有机污染物时,由于环境中氧的存

在, 光激发诱导产生的一些强氧化性的氧化物种, 比如说 h^+ 、 $\cdot OH$ 、 $HO_2 \cdot$ 、 H_2O_2 等导致染料被氧化降解. 近一二十年, 光催化降解染料有机污染物方面也取得了较大的进展. 最常见的用光催化方法可降解的染料有: 活性艳红、活性艳蓝、亚甲基蓝、罗丹明 B、酸橙等.

3 光催化产氢发展前景

环境和能源是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题. 半导体光催化分解水制氢, 已经成为能源科学技术领域国际竞争的焦点之一. 从太阳能高效光催化分解水制氢的重大基础问题研究入手, 利用无穷无尽的太阳光和地球上存在的丰富的水资源, 研究开发具有可见光响应的高效光催化剂, 提高量子产率以期向应用型规模发展, 这无疑具有极其重要而深远的学术价值和社会价值.

现在有关光催化分解水制氢的研究主要集中在以下几个方面: ①对传统的紫外光催化剂进行修饰改性以期达到利用可见光的目的; ②寻找和研发新型的高效可见光催化剂; ③对光催化产氢的反应机理进行深入地研究, 特别是考察光生载流子的转移动力学; ④研究光催化剂的结构与产氢效率之间的构效关系; ⑤光催化产氢器件或设备的研发等. 其中对于基础研究来说, 寻找高效的可见光催化剂是最重要的.

利用太阳能光催化分解水制氢的前途是无限光明的, 但是道路却是艰难曲折的, 它需要一代人甚至几代人的共同努力. 近三十年来, 科学家们已经取得了很大的进展, 但是离实用化还有很长一段距离, 这正是考验世界各国科学家们的一项具有重大意义的挑战性课题. 虽然光催化分解水的难度很大, 且有些结果难以重现, 但是值得欣慰的是活跃在这一领域的科学工作者们数量非常多, 看来大家是信心十足! 相信通过所有光催化制氢同仁们的不懈努力和艰苦奋斗, 太阳能光催化分解水制氢一定能够向实用化迈进.

参考文献:

- [1] a. Fujishima A, Honda K. *Nature* [J], 1972, **238**: 37 ~ 38
b. Bard A J, Fox M A. *Acc. Chem. Res.* [J], 1995, **28**: 141 ~ 145
c. Gratzel M. *Nature* [J], 2001, **414**: 338 ~ 344
- [2] Maeda K, Domen K. *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 7 851 ~ 7 861
- [3] a. Li Shu-ben(李树本). *Solar Energy*(太阳能) [J], 1999, **4**: 30 ~ 31
b. Jin Zhi-liang(靳治良), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(4): 310 ~ 320
c. Li Yue-xiang(李越湘), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2001, **15**(1): 72 ~ 70
d. Dimitrijevic N M, Li S B, Grätzel M. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1984, **106**(22): 6 565 ~ 6 569
- [4] Kudo A, Sayama K, Tanaka A, et al. *J. Catal.* [J], 1989, **120**: 337 ~ 352
- [5] Ikeda S, Tanaka A, Shinohara K. et al. *Microporous Mesoporous Mater.* [J], 1997, **9**: 253 ~ 258
- [6] Inoue Y, Kohno M, Kaneko T, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* [J], 1998, **94**: 89 ~ 94
- [7] Sayama K, Arakawa H. *J. Phys. Chem.* [J], 1993, **97**: 531 ~ 533
- [8] Sayama K, Arakawa H. *J. Photochem. Photobiol. A* [J], 1994, **77**: 243 ~ 247
- [9] Kudo A, Kato H. *Chem. Phys. Lett.* [J], 2000, **331**: 373 ~ 377
- [10] Kato H, Asokura K, Kudo A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 3 082 ~ 3 089
- [11] Kudo A. *Int. J. Hydrogen Energy.* [J], 2006, **31**: 197 ~ 202
- [12] Ikeda S, Itani T, Nango K, et al. *Catal. Lett.* [J], 2004, **98**: 229 ~ 233
- [13] Zou Z, Ye J, Arakawa H. *Int. J. Hydrogen Energy.* [J], 2003, **28**: 663 ~ 669
- [14] Zou Z, Arakawa H. *J. Photochem. Photobiol. A* [J], 2003, **158**: 145 ~ 162
- [15] Luan J, Cai H, Zheng S, et al. *Mater. Chem. Phys.* [J], 2007, **104**: 119 ~ 124
- [16] Ebina Y, Sasaki T, Harada M, et al. *Chem. Mater.* [J], 2002, **14**: 4 390 ~ 4 395
- [17] Ebina Y, Sakai N, Sasaki T. *J. Phys. Chem. B* [J], 2005, **109**: 17 212 ~ 17 216
- [18] Sato J, Saito N, Nishiyama H, et al. *J. Phys. Chem. B* [J], 2001, **105**: 6 061 ~ 6 063
- [19] Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H, et al. *J. Phys. Chem. B* [J], 2002, **106**: 9 048 ~ 9 053
- [20] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, et al. *J. Phys. Chem. B* [J], 2004, **108**: 4 369 ~ 4 375
- [21] Kōta R, Ishii T, Kato H, et al. *J. Phys. Chem. B*

- [J], 2004, **108**: 8 992 ~ 8 995
- [22] Kato H, Kudo A. *J. Phys. Chem. B* [J], 2002, **106**: 5 029 ~ 5 034
- [23] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* *Science* [J], 2001, **293**: 269 ~ 271
- [24] a. Shangguan W. *J. Phys. Chem. B* [J], 2002, **106**: 12 227 ~ 12 230
b. Ritterskamp P, Kuklya A, Wüstkamp M A, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2007, **46**: 7 770 ~ 7 774
- [25] Kasahara A, Nukumizu K, Hitoki G, *et al.* *J. Phys. Chem. A* [J], 2002, **106**: 6 750 ~ 6 753
- [26] Kasahara A, Nukumizu K, Takata T, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, **107**: 791 ~ 797
- [27] Chun W, Ishikawa A, Fujisawa H, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2003, **107**: 1 798 ~ 1 803
- [28] Lu D, Takata T, Saito N, *et al.* *Nature* [J], 2006, **440**: 295
- [29] Maeda K, Teramura K, Lu D, *et al.* *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 7 554 ~ 7 560
- [30] Maeda K, Takata T, Hara M, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**: 8 286 ~ 8 287
- [31] Y Lee, Terashima H, Shimodaira Y, *et al.* *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 1 042 ~ 1 048
- [32] Lee Y, Teramura K, Hara M, *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2007, **19**: 2 120 ~ 2 127
- [33] Maeda K, Teramura K, Takata T, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2005, **109**: 20 504 ~ 20 510
- [34] Maeda K, Saito N, Lu D, *et al.* *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 4 749 ~ 4 755
- [35] Sato J, Saito N, Yamada Y, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**: 4 150 ~ 4 151
- [36] Maeda K, Teramura K, Saito N, *et al.* *J. Catal.* [J], 2006, **243**: 303 ~ 308
- [37] Jana A. K. *J. Photochem. Photobiol. A* [J], 2000, **132**: 1 ~ 17
- [38] Regan B O, Grätzel M. *Nature* [J], 1991, **353**: 737 ~ 739
- [39] Wang P, Zakeeruddin S M, Moser J E, *et al.* *Nat. Mater.* [J], 2003, **2**: 402 ~ 407
- [40] Grätzel M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* [J], 2004, **164**: 3 ~ 14
- [41] Bae E, Choi W, Park J, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2004, **108**: 14 093 ~ 14 101
- [42] Dhanalakshmi K B, Latha S, Anandan S, *et al.* *Int. J. Hydrogen. Energy* [J], 2001, **26**: 669 ~ 674
- [43] Abe R, Sayama K, Arakawa H. *Chem. Phys. Lett.* [J], 2002, **362**: 441 ~ 444
- [44] Abe R, Sayama K, Arakawa H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* [J], 2004, **166**: 115 ~ 122
- [45] Abe R, Hara K, Sayama K, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* [J], 2000, **137**: 63 ~ 69
- [46] a. Li Y, Lu G, Li S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2002, **152**: 219 ~ 228
b. Li Yue-xiang(李越湘), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2001, **15**(4): 287 ~ 290
c. Liu Jian-jun(刘建军), Lu Gong-xuan(吕功煊), He Hong-liang(贺红亮), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1996, **10**(4): 243 ~ 244
d. Wu Yu-qi(吴玉琪), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2001, **15**(6): 467 ~ 470
e. Jin Zhi-liang(靳治良), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(2): 150 ~ 154
f. Li Yue-xiang(李越湘), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2002, **16**(4): 241 ~ 246
g. Wu Yu-qi(吴玉琪), Lu Gong-xuan(吕功煊), Zhou Quan(周全), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2002, **16**(2): 101 ~ 106
- [47] Du P, J Schneider, Jarosz P, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2006, **128**: 7 726 ~ 7 727
- [48] Jin Z, Zhang X, Li Y, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2007, **8**: 1 267 ~ 1 273
- [49] Zhang X, Jin Z, Li Y, *et al.* *J. Power Source* [J], 2007, **166**: 74 ~ 79
- [50] Li Q, Lu G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **266**: 75 ~ 79
- [51] Li Q, Chen L, Lu G. *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 11 494 ~ 11 499
- [52] Li Q, Jin Z, Peng Z, *et al.* *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 8 237 ~ 8 241
- [53] Yamasita D, Takata T, Hara M, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2004, **172**: 591 ~ 595
- [54] Jing D, Guo L. *J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**: 11 139 ~ 11 145