

# 不同染料共敏化 TiO<sub>2</sub> 可见光分解水产氢性能研究 ——染料结构相似性与双重促进效应

李波<sup>1,2</sup>, 吕功煊<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100080)

**摘要:** 以光催化还原水制氢为指标反应系统地考察了若干种染料对 TiO<sub>2</sub> 的共敏化作用, 研究表明曙红 Y (Eosin Y, EY) 和玫瑰红 (Rose Bengal, RB) 对 TiO<sub>2</sub> 的共敏化效果最为显著, 而钌染料 (Ru(bipy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Ru) 分别与 EY 和 RB 的共敏化效果则不显著或没有共敏化效应. UV-Vis 吸收光谱和荧光光谱技术对染料共敏化体系的表征结果表明, 在 EY/RB 体系中显著的共敏化效应不仅与染料对可见光的吸收增加有关, 而且还与染料分子之间的荧光共振能量转移 (FRET) 有关, 这种荧光共振能量转移可有效降低染料激发态由于荧光猝灭导致的能量损失, 提高光催化产氢效率. 瞬态光电流实验和单色光产氢实验结果也进一步确证了这种作用. 我们的研究结果还表明, 在 Ru/EY 和 Ru/RB 体系中, 必须加入甲基紫精作为电子中继试剂才能使催化剂具有光催化活性. 在优化的反应条件下 ( $\lambda \geq 420$  nm), EY/RB 共敏化体系的产氢量子效率分别比 EY 和 RB 单一染料敏化体系提高了 36.3% 和 215.4%.

**关键词:** 光催化; 共敏化; FRET; 曙红 Y; 玫瑰红; 制氢

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

利用光催化将水分解成氢气和氧气是将太阳能转换为清洁、高效化学能的最佳途径, 这也是目前新能源研究领域的研究热点之一<sup>[1-28]</sup>, 其中发展高效稳定的可见光光催化分解水制氢体系是实现高效利用太阳能的关键. 在诸多光催化材料中, TiO<sub>2</sub> 的导带适宜于产氢, 但 TiO<sub>2</sub> 较宽的带隙较宽, 只能利用太阳光谱中仅占 5% 的紫外光, 对可见光的利用效率很低. 近年来染料敏化 TiO<sub>2</sub> 在染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 领域取得重要进展, 也被证明是一种有效提高 TiO<sub>2</sub> 在可见光区光催化分解水性能的方法<sup>[29-34]</sup>.

最新的研究表明, 通过多种具有对太阳光谱互补吸收能力的染料共敏化可以有效拓展 DSSCs 对光的响应范围, 从而提高太阳能的转化效率. Yum 等<sup>[35]</sup> 利用两种有机染料 JK2 (蓝光响应) 和 SQ1 (红光响应) 为敏化剂构建了全可见光谱响应的共敏化光电转化器件, 能量转化效率可达 7.43%, 而相同条件下单一染料敏化器件的转化效率分别为 7.00% 和 4.23%. Choi 等<sup>[36]</sup> 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为隔层构建了阶梯式共敏化 DSSCs (JK-2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SQ1), 该器件的结构类似于自然界中光合作用的 PSI 和 PSII 光

学系统, 这种结构显著提高了材料对可见光谱的吸收范围, 同时也降低了界面间电荷复合引起的能量损失, 从而使光电转化效率得到进一步提高. 研究发现, 染料共敏化不仅可以扩展对可见光的响应能力, 还可以通过染料分子间的荧光共振能量转移 (FRET) 有效的抑制电荷复合引起的能量损失, 提高了能量利用效率. 紫色细菌即是利用 FRET 的一个事例, 它将在叶绿素中产生的激发态能量传递给核内光化学反应中心, 此时能量转移效率高达 95%<sup>[37]</sup>. 最近 Grimes 等人<sup>[38-40]</sup> 的研究表明, 在共敏化光电转化器件中两种染料间有效的 FRET 也能进一步提高光能的利用效率, 尤其是在红光区更为明显. Shankar 等<sup>[38]</sup> 以酞菁锌染料与钌染料制备了共敏化染料电池, 两类染料间有效地利用 FRET 使其在红光区的量子转化效率提高了四倍. Mor 等<sup>[39]</sup> 研究也表明两种有机染料 DCM-pyran 和 SQ-1 之间的 FRET 也能提高 DSSCs 的能量转化效率. 与光电器件的发展相比, 利用染料共敏化的方法提高悬浮半导体光催化产氢体系效率的报道则较少. Min 等<sup>[41-43]</sup> 利用石墨烯材料作为电子传递介质, 分别以曙红 Y 和玫瑰红为敏化剂, 在 520 nm<sup>[41]</sup> 和

**收稿日期:** 2013-02-05; **修回日期:** 2013-03-20.

**基金项目:** 国家重点基础研究发展规划项目 (973 计划, 2009CB22003); 国家高技术研究发展计划项目 (863 计划, 2012AA051501); 国家自然科学基金 (21173242).

**作者简介:** 李波 (1986-), 男, 硕士研究生.

\* 通讯联系人, E-mail: gxl@lzb.ac.cn; alibolibo@126.com.

550 nm<sup>[42]</sup>分别获得了9.3%和18.5%的产氢量子效率,随后又以曙红Y和玫瑰红作为共敏化剂,敏化石墨烯/Pt催化剂产氢,在520 nm和550 nm双光束照射条件下得到了高达37.3%的量子效率<sup>[43]</sup>,但是对染料分子间可能存在的相互作用尚没有深入研究.

为了进一步研究染料共敏化效应以及染料分子间的协同促进作用对光催化产氢反应的影响,我们系统考察了多种染料对TiO<sub>2</sub>的共敏化行为.研究发现,EY/RB共敏化体系表现出优于单一染料敏化体系的产氢性能,具有明显的共敏化协同效应,而EY或RB与三联吡啶氯化钌(Ru)构建的共敏化体系则没能使产氢活性提高.荧光光谱、UV-vis和瞬态光电流实验表明,EY/RB、Ru/EY和Ru/RB共敏化均能很好的扩展光催化体系的光谱响应,在EY/RB共敏化体系中,EY与RB之间存在着FRET效应,有效地降低了由于荧光猝灭引起的能量损失,提高了体系对光能的利用效率.瞬态光电流实验也进一步表明EY/RB共敏化体系比单一敏化体系具有更高效的光电转化效率.与之相比,Ru/EY和Ru/RB共敏化体系由于激发态染料分子之间能量

的不匹配,未产生有效的FRET效应,没能提高共敏化体系的产氢效率.我们的结果表明,巧妙地利用多种染料共敏化不仅提高了光催化体系对可见光的吸收效率,还可通过FRET降低催化体系的能量损失,是构建高效、可见光响应的光敏化产氢体系的一个有效方法.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

曙红Y(Eosin Y, EY)、玫瑰红(Rose Bengal, RB)、六水合三联吡啶氯化钌(Ru(bipy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ru)、三乙醇胺(TEOA)、六水合氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O)、甲基紫精(Methyl viologen, Mv<sup>2+</sup>)均为分析纯,使用前未经进一步纯化处理.本文以P25 TiO<sub>2</sub>(德国Degussa公司,比表面积50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,70%锐钛矿,30%金红石,粒径约30 nm)为光催化剂,所用染料的分子结构式如图1所示.紫外可见吸收光谱采用HP-8453型紫外可见吸收光谱仪进行测定;稳态荧光光谱采用FluoroMax-4型荧光光谱仪测定.

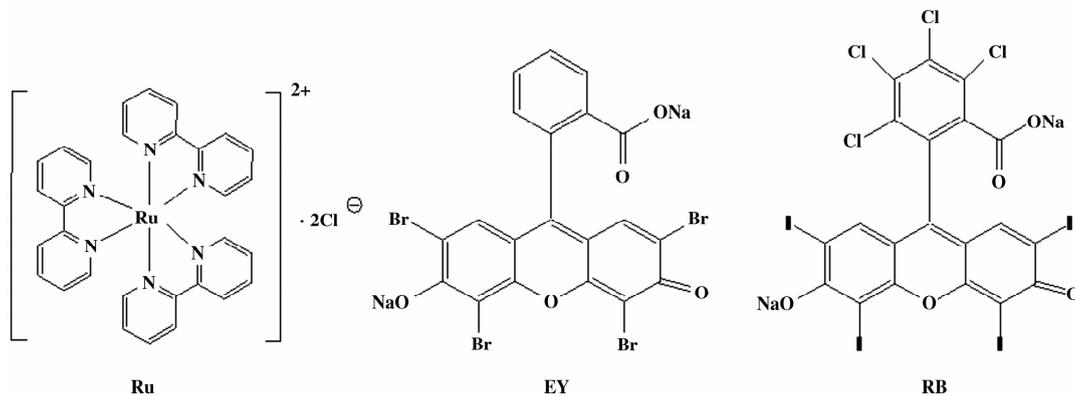


图1 三联吡啶氯化钌、曙红Y和玫瑰红的分子结构式

Fig. 1 Structural formulas of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) chloride, Eosin Y and Rose Bengal

### 1.2 Pt 担载 TiO<sub>2</sub>(Pt/TiO<sub>2</sub>) 的制备<sup>[44]</sup>

Pt/TiO<sub>2</sub>通过氢气热还原法制备,具体步骤如下:在搅拌条件下将1.0 g P25粉末和一定量(1.0% Pt)的H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O水溶液混合,用红外灯将溶液蒸干,将产物在400 °C空气气氛下煅烧1 h,然后在400 °C氢气气氛下还原1 h,得到Pt/TiO<sub>2</sub>.

### 1.3 光催化产氢反应

光催化反应在一个容积为135 mL的侧面带有

平面窗口(有效光照面积约为10 cm<sup>2</sup>)的石英反应瓶中进行的,瓶口用硅橡胶垫密封,以便定时取样分析.将Pt/TiO<sub>2</sub>光催化剂分散于60 mL 15% (v/v)的三乙醇胺(TEOA)水溶液中,然后加入一定量的染料,混合均匀.光照反应开始前,混合体系超声分散3 min,然后用高纯氩气吹扫置换40 min,排除反应体系中的氧气.反应过程中利用电磁搅拌,使催化剂一直处于悬浮状态.以300 W 氙灯作为光源,并配有420 nm截止滤光片滤去紫外光.反应气

相产物中的氢气含量用气相色谱(Agilent 6820)进行分析,检测器为TCD,载气为氩气,13X分子筛填充柱,外标法定量.当计算光催化产氢反应的表观量子效率(AQY)时,假定入射的光子全部被体系吸收,并且不做任何的折射散射校正,按照公式(1)进行计算,其中 $n_{\text{H}_2}$ 为氢气的产量( $\mu\text{mol}$ ), $n_p$ 为入射光子数. $n_p$ 采用FU100型辐射计测量(硅光检测器,波长范围400~700 nm,灵敏度为10~50  $\mu\text{V} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$$\begin{aligned} \text{AQY} [\%] &= \frac{\text{number of reacted electrons}}{\text{number of incident photons}} \times 100 \\ &= \frac{2 n_{\text{H}_2}}{n_p} \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

#### 1.4 光电性质测试

工作电极采用通过滴涂法制备.首先将100 mg Pt/TiO<sub>2</sub>粉末催化剂加入到10 mL蒸馏水中经过超声波分散10 min,得到悬浮液备用.用微量移液器移取250  $\mu\text{L}$ 悬浮液滴到已经处理干净的ITO导电玻璃导电面上并在250 W的红外灯下缓慢烘干,然后将制备的Pt/TiO<sub>2</sub>电极在一定浓度染料的TEOA溶液中浸渍0.5 h,自然晾干作为工作电极.光电化学实验是在一个自行设计制作的三电极电化学池中进行,光电化学池三电极与CHI-660型电化学工作站相连,对电极为铂丝电极,参比电极为饱和甘汞电极.光源为300 W氙灯,并配有420 nm截止滤光片,支持电解质为15% (v/v) TEOA (pH 7)水溶液.工作电极的几何受光面积为1.6 cm<sup>2</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 共敏化染料组合对光催化产氢性能的影响

为了说明共敏化体系与单一敏化体系相对对光催化分解水产氢性能的影响,我们分别对多组不同染料共敏化的催化剂在可见光照射条件下的产氢速率及相应的表观量子效率进行了测量,结果如图2所示.由图2A可以看出,RB(50  $\mu\text{mol/L}$ )和EY(50  $\mu\text{mol/L}$ )(以下简称为EY/RB)共敏化Pt/TiO<sub>2</sub>体系的产氢速率高达157.7  $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ,远高于单一EY(100  $\mu\text{mol/L}$ )(113.2  $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ )或RB(100  $\mu\text{mol/L}$ )(49.9  $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ )敏化体系的产氢速率,EY/RB共敏化体系的产氢表观量子效率(AQY)高达17.6%,与单一EY或RB敏化体系相比分别提高了36.3%和215.4%.当分别以50  $\mu\text{mol/L}$ 的EY和50  $\mu\text{mol/L}$ 的RB两个单一染料敏化Pt/TiO<sub>2</sub>时,

可见光条件下的产氢速率分别仅为83.1和29.9  $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ,且它们的加和值(113.2  $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ )比共敏化体系的要低28.2%.为进行对比,我们选择了与EY和RB在可见光区有很好光吸收互补能力的三联吡啶氯化钌作为共敏化剂分别构建了Ru/EY和Ru/RB共敏化产氢体系,在相同的反应条件下,并没有检测到明显的产氢活性,只有在加入甲基紫精(MV<sup>2+</sup>)作为电子传递剂后才观察到Ru/EY和Ru/RB共敏化体系表现出良好的产氢活性(电子传递剂的加入也大大提高了EY和RB单一染料敏化体系的产氢性能).从图2B给出的结果可以看出,尽管Ru/EY和Ru/RB共敏化体系比单一Ru染料敏化体系的产氢活性高很多,但是与EY和RB单一染料敏化体系的产氢活性相比却略有降低.此外,我们还测试了不同染料比例Ru/EY([Ru]/[EY]=1/3~3/1)和Ru/RB([Ru]/[RB]=1/3~3/1)共敏化体系的产氢活性,但在所研究的比例范围内,Ru/EY和Ru/RB共敏化体系的产氢活性均比单一EY或RB敏化体系的要低.

上述实验结果表明,染料共敏化是提高TiO<sub>2</sub>体系可见光光催化产氢效率的有效手段,但是不同染料的组合所表现出的共敏化效应却不尽相同,这种差异可能是由于染料的分子结构、能级和光物理特性导致的.通过对EY/RB共敏化体系与相应单一染料敏化体系光催化产氢活性的对比,我们推测其产氢活性的提高可能源于两方面的原因:(1)两种染料对不同波段可见光的吸收互补大大提高了对入射光的吸收效率;(2)由于染料分子间可能还存在着协同效应促进了共敏化体系中能量的利用效率,进一步提高了产氢效率.因此,为了探究EY/RB共敏化体系比Ru/EY和Ru/RB共敏化体系表现出优于的共敏化效应的原因以及染料分子间可能存在的协同效应,我们对上述敏化体系的光物理特性进行了系统研究.

### 2.2 敏化体系的吸光性能比较

我们对不同染料敏化体系的吸收光谱进行了测定,结果如图3所示.从图3A可以看出,EY和RB分别在518 nm和550 nm处有最大吸收,但单一染料对可见光的响应截面较小,限制了染料敏化产氢体系对可见光的利用效率.与之相比,EY/RB共敏化体系的吸收同时表现出了EY和RB的吸收特性,其对430~590 nm范围内的光有良好的响应.图3B为在含有MV<sup>2+</sup>的TEOA溶液中不同染料体系的吸

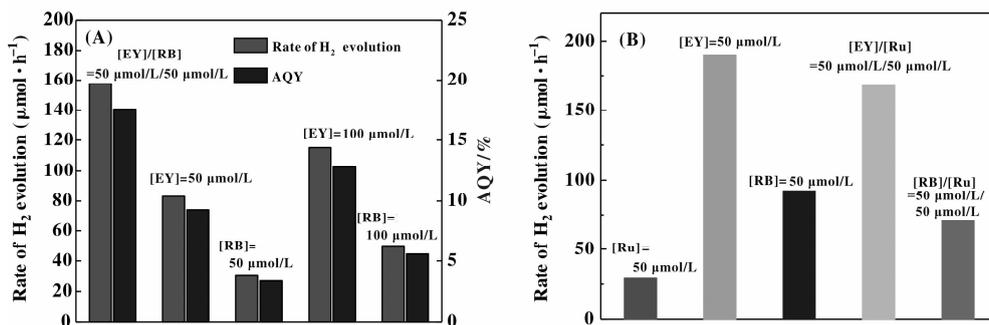


图2 不同染料敏化 Pt/TiO<sub>2</sub> 体系产氢性能的比较

Fig. 2 Comparison of hydrogen evolution performance of dye-cosensitized Pt/TiO<sub>2</sub> systems

Reaction conditions: (A) 15% (v/v) TEOA, pH=7; 300-W Xe lamp ( $\lambda \geq 420$  nm), (B) 15% (v/v) TEOA, pH=7, 1 mmol/L MV<sup>2+</sup>; 300-W Xe lamp ( $\lambda \geq 420$  nm).

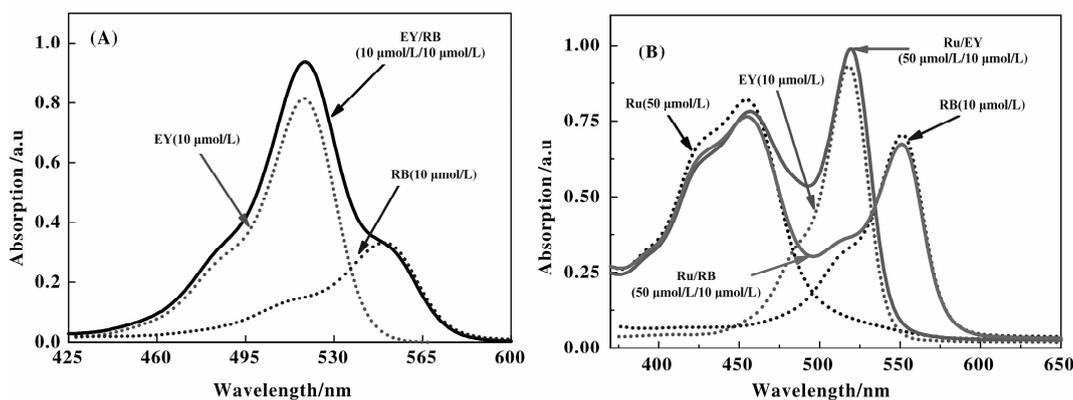


图3 (A) EY、RB 和 EY/RB 在 TEOA 水溶液中的吸收光谱; (B) Ru、EY、RB、Ru/EY 和 Ru/RB 在 1 mmol/L MV<sup>2+</sup> 的 TEOA 水溶液中的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 3 (A) UV-vis absorption spectra of EY, RB and EY/RB in TEOA solution; (B) UV-vis absorption spectra of EY, RB and EY/RB in TEOA solution with 1 mmol/L MV<sup>2+</sup>

收光谱, 与 EY/RB 共敏化体系一样, Ru/EY 和 Ru/RB 共敏化体系对可见光的响应范围也得到了很大扩展(470 ~ 550 nm、470 ~ 590 nm). 以上结果说明, 利用不同染料对可见光吸收的互补性可以明显增强染料共敏化体系对可见光的吸收能力, 这将增强光催化产氢反应中染料对光的捕获, 从而有效促进了光催化产氢反应的效率. 另外, 从 UV-vis 吸收光谱的结果还可以看出, 共敏化体系中两种染料分子的最大吸收峰没有发生位移, 均保持单独存在时的吸光特性. 因此, 在共敏化体系中基态染料分子之间无明显的相互作用力, 仅为均匀的分散, 但产氢活性实验结果表明, EY/RB 共敏化体系的产氢活性并非单一敏化体系的简单加和, 这说明此共敏化体系除了通过增强对可见光响应能力促进产氢

之外, 激发态染料分子还存在可能的能量传递, 进一步促进了对光能的利用效率, 并得到其优于 Ru/EY 和 Ru/RB 共敏化体的共敏化效应.

### 2.3 共敏化体系中染料分子间的荧光共振能量转移

为了证实上述想法, 我们对 EY/RB 共敏化体系及 EY 和 RB 单一敏化体系的激发状态下的发光特性进行了表征, 图 4A 为 EY、RB 和 EY/RB 敏化 Pt/TiO<sub>2</sub>(0.2 mg·mL<sup>-1</sup>) 在 TEOA 水溶液中的稳态荧光光谱图. 在 EY 的激发波长下( $\lambda_{ex}$  = 446 nm) 激发 EY/RB 和 RB, EY/RB 中对应于 EY 的荧光发射峰消失, 且其最大发射峰( $\lambda_{em}$  = 580 nm) 出现在 RB ( $\lambda_{em}$  = 578 nm) 的荧光发射位置, 但与激发单一的 RB 相比, EY/RB 的荧光强度明显增加, 该结果说明, 在共敏化体系中, 激发态的两种染料之间存在

可能的荧光能量转移的可能性. 由于 EY 和 RB 具有相近的 HUMO 能级 (-3.85 eV) 和相差不大 LUMO 能级 (分别为 -3.65 eV 和 -3.82 eV)<sup>[45]</sup>, 并且由图 4B 的结果看出, EY 的发射光谱和 RB 的吸收光谱发生明显的重叠, 这些特征均满足通过偶极-偶极耦合作用的共振能量转移 (FRET) 的要求, 说明 EY/RB 共敏化体系中, 激发态 EY 可以将能量传递给相邻的基态 RB 分子, 使 RB 分子得以激发并参与光催化反应中, 这将极大的减少激发态 EY 回

到基态引起的能量损失, 提高了共敏化体系对光能的利用效率. 而在 Ru/EY 和 Ru/RB 共敏化体系中并没有发现 Ru 与 EY 或 RB 分子间存在这种荧光共振能量转移 (图 5A, B), 主要原因是它们的发射光谱与荧光光谱之间也没有发生有效的重叠 (图 5C), 不能满足通过偶极-偶极耦合作用的共振能量转移的要求. 而且作为受体分子的 EY 和 RB 的荧光发射强度不但没有增强反而降低, 其原因可能是 Ru 与 EY 和 RB 形成了基态复合物.

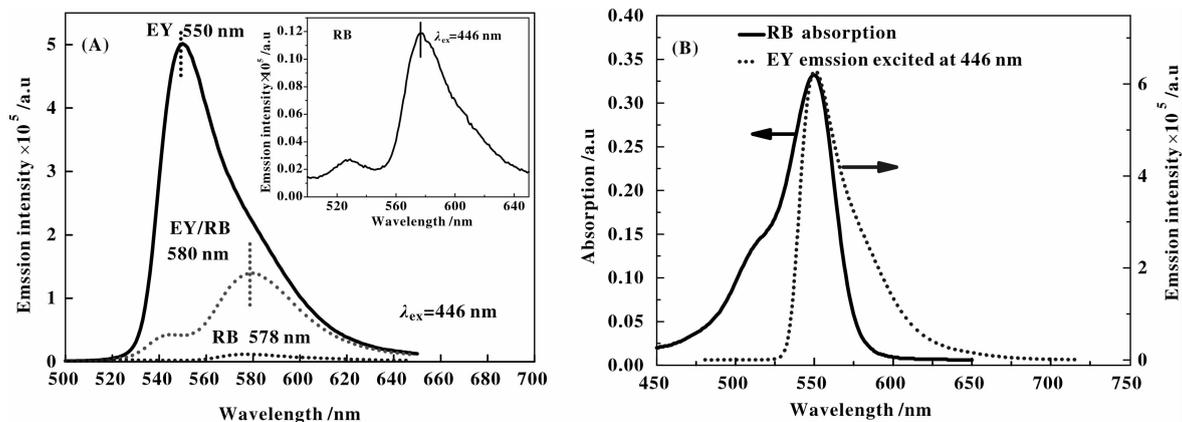


图 4 (A) EY、EY/RB 和 RB 敏化 Pt/TiO<sub>2</sub> (0.2 mg · mL<sup>-1</sup>) 在 TEAO 水溶液中的荧光光谱 (插图为纯 RB 的荧光光谱);

(B) TEAO 水溶液中 EY 的荧光发射光谱和 RB 在的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 4 (A) Fluorescence spectra of EY, EY/RB and RB sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> in TEAO aqueous solution

(The inset is the fluorescence spectrum of RB upon excitation at 446 nm), (B) Fluorescence spectrum of EY and UV-vis absorption spectra of RB in TEAO aqueous solution, respectively.

为进一步了解 EY 和 RB 激发态分子间的相互作用和它们之间的 FRET 机制, 我们对共敏化体系的荧光光谱进行了滴定分析, 结果如图 6 所示. 当激发波长为 516 nm 时, 纯 EY 的发射峰位于 535 nm, 且强度较大, 但纯 RB 在该激发条件下的发射效率很低, 强度很小 (图 6 插图). 当向上述体系中加入并逐渐增加 RB 的浓度, EY 的荧光有规律的发生猝灭, 且当 RB 浓度在 1 ~ 6 μmol/L 范围时, 共敏化体系在 556 nm 出现了等荧光发射点, 该结果说明在共敏化体系中, 处于激发态的 EY 和 RB 之间存在相互耦合作用, 这与叶绿素 a 和 ZnO 体系中观察到的现象一致<sup>[46]</sup>.

## 2.4 FRET 对 EY/RB 共敏化体系产氢效率的促进

图 3 的 UV-vis 吸收光谱表明 EY/RB 共敏化体系与单一染料敏化体系相比大大扩展了对可见光的响应能力, 促进了对可见光的吸收效率, 而且可见光照条件下的光催化产氢活性实验结果也表明 EY/RB 共敏化体系的产氢效率要比相同浓度下 EY 或

RB 单一敏化体系的高很多. 为了更好地说明 FRET 在 EY/RB 共敏化体系中对光催化产氢效率的增益效应, 我们对单波长照射条件下不同敏化体系的产氢活性进行了测定比较. 根据发生荧光共振能量转移发生的特点, 即能量从激发态的供体分子 (EY) 向基态的受体分子 (RB) 转移, 我们首先选择供体分子 EY 的最大吸收波长 520 nm 的单色光为入射光源, 以便最大程度地激发 EY 分子而使 RB 分子不被激发, 测定了不同敏化体系的产氢活性, 结果如图 7A 所示. EY/RB 共敏化体系 EY/RB (50 μmol/L+50 μmol/L) 的产氢速率为 41.39 μmol · h<sup>-1</sup>, 高于两种单一敏化体系 EY (50 μmol/L) (25.60 μmol · h<sup>-1</sup>) 和 RB (50 μmol/L) (13.50 μmol · h<sup>-1</sup>) 的加和. 而当我们改变光照条件, 选择受体分子 RB 最大吸收波长 550 nm 的单色光为入射光源进行光催化产氢活性实验时, EY/RB 共敏化体系所表现出的优异的产氢性能不再存在, 结果如图 7B 所示. 在以 550 nm 的单色光照射时 EY/RB 共

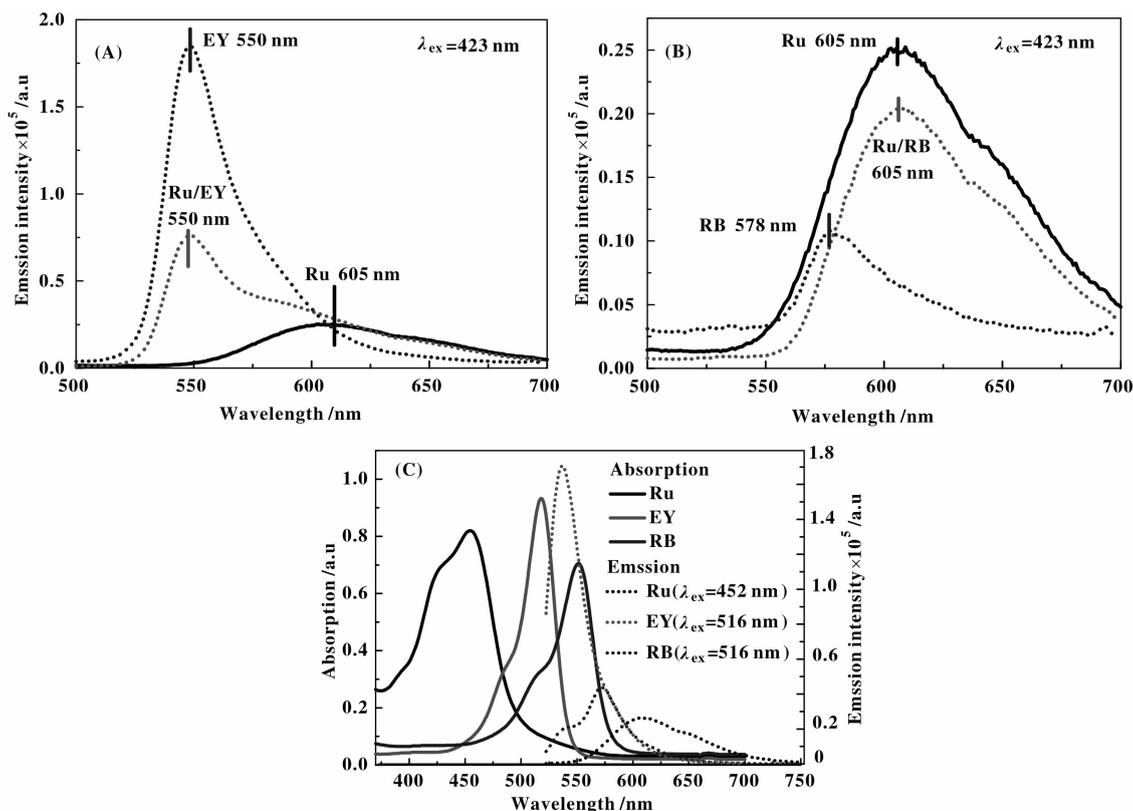


图5 (A) Ru、Ru/EY 和 EY 敏化 Pt/TiO<sub>2</sub> (0.2 mg · mL<sup>-1</sup>) 在含有 1 mmol/L MV<sup>2+</sup> 的 TEOA 水溶液中的荧光光谱; (B) Ru、Ru/RB 和 RB 敏化 Pt/TiO<sub>2</sub> (0.2 mg · mL<sup>-1</sup>) 在含有 1 mmol/L MV<sup>2+</sup> 的 TEOA 水溶液中的荧光光谱; (C) Ru、EY 和 RB 在含有 1 mmol/L MV<sup>2+</sup> 的 TEOA 水溶液中的的荧光发射光谱和 UV-vis 吸收光谱  
Fig. 5 (A) Fluorescence spectra of Ru, Ru/EY and EY sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> in TEOA aqueous solution with 1 mmol/L MV<sup>2+</sup> (B) Fluorescence spectra of Ru, Ru/RB and RB sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> in TEOA aqueous solution with 1 mmol/L MV<sup>2+</sup> (C) Fluorescence spectrum and UV-vis absorption spectra of Ru, EY and RB in TEOA aqueous solution, with 1 mmol/L MV<sup>2+</sup> respectively

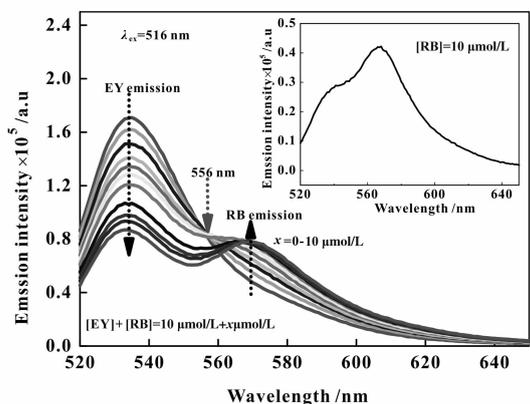


图6 不同 RB 浓度下 EY/RB 共敏化体系的荧光光谱  
(插图为纯 RB 的荧光光谱)

Fig. 6 Fluorescence spectra of EY/RB cosensitized system in TEOA aqueous solution with different concentrations of RB  
(The inset is the fluorescence spectrum of RB upon excitation at 516 nm)

敏化体系的产氢活性明显小于两种单一染料敏化的光催化体系的产氢活性的加和。这是因为在以 520 nm 的单色光为入射光源照射条件下, EY/RB 共敏化体系中的供体染料分子能够有效地吸收入射光, 形成大量的激发态染料分子与其周围的受体染料分子发生荧光共振能量转移, 有效地抑制了激发态染料由于荧光猝灭而导致的能量损失。而以 550 nm 的单色光为入射光源照射条件时, 由于供体分子对所选用的入射光源的吸收能力有限, 主要激发受体分子, 从而使 EY/RB 共敏化体系中染料分子之间的荧光共振能量转移效率降低。此实验结果进一步表明了 FRET 在 EY/RB 共敏化体系中的重要作用。

## 2.5 敏化体系光电化学特性

如上所述, 在 EY/RB 共敏化体系中两种染料的共敏化作用有效地提高了催化体系对可见光的响

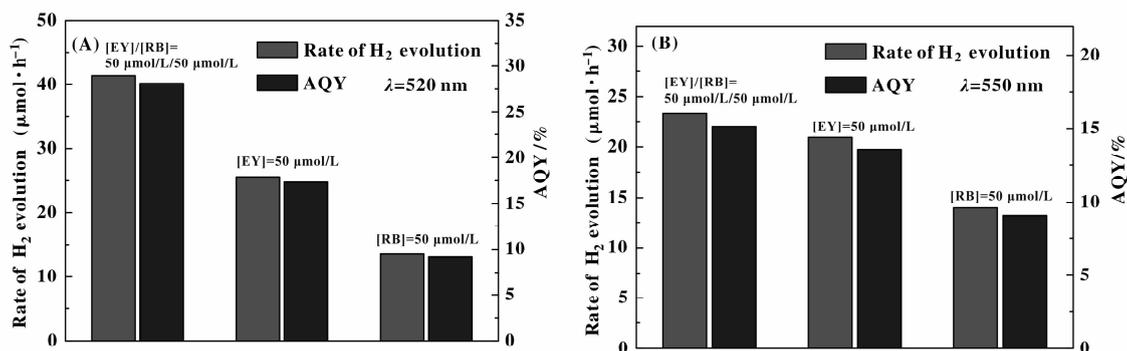


图7 共敏化体系及相应单一染料敏化体系在不同光照条件下的产氢速率及表观量子产率比较, (A)  $\lambda = 520$  nm, (B)  $\lambda = 550$  nm, (反应条件: 15% (v/v) TEOA, pH=7; 300-W 氙灯)

Fig. 7 Rate of Hydrogen evolution rates and AQYs of dye-cosensitized systems and corresponding single dye-sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> systems under different irradiated conditions (A)  $\lambda = 520$  nm, (B)  $\lambda = 550$  nm, (Reaction conditions: 15% (v/v) TEOA, pH=7; 300-W Xe lamp)

应能力和能量利用效率,从而提高了体系的产氢性能. 图8给出了Pt/TiO<sub>2</sub>、RB-Pt/TiO<sub>2</sub>、EY-Pt/TiO<sub>2</sub>、EY/RB-Pt、TiO<sub>2</sub>在零偏压时的*i-t*曲线. 在相同条件下( $\lambda \geq 420$  nm), Pt/TiO<sub>2</sub>只能观察到很小的光电流,仅有 $0.633 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,而经过染料敏化后的Pt/TiO<sub>2</sub>的光电流有很大提高, RB-Pt/TiO<sub>2</sub>、EY-Pt/TiO<sub>2</sub>、EY/RB-Pt/TiO<sub>2</sub>的光电流分别为 $3.68$ 、 $6.89$ 和 $11.21 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 并且单一染料敏化样品所得到的光电流之和为 $10.57 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,比共敏化样品所得到的光电流要小. 这也进一步表明由于共敏化体系对可见光的吸收能力的增强,以及对光能利用效率的提高,有更多有效传递的光生电子. 因此,染料共敏化光催化产氢体系表现出了更优越的还原水产氢性能.

## 2.6 EY/RB 共敏化体系产氢及能量转移机理

根据上述研究的结论,我们提出了EY/RB共敏化体系的高效产氢机理,如图9所示. 在EY/RB共敏化体系中,不同染料利用对可见光吸收的互补性可以最大程度地吸收光能,上述紫外可见吸收光谱的结果已充分证明了这一点. 在图9所示的EY/RB共敏化产氢机理示意图中表明,EY和RB均可以通过吸收入射光激发,将激发态的电子传递到TiO<sub>2</sub>表面并被表面的纳米Pt俘获,从而将水还原产氢. 然而在敏化体系中当染料受光照激发后由于处在激发态的电子极不稳定,相当数量的激发态电子并没有及时被Pt颗粒俘获产氢,而是从激发态回到基态导致了能量的损失,如图中虚线所示过程,

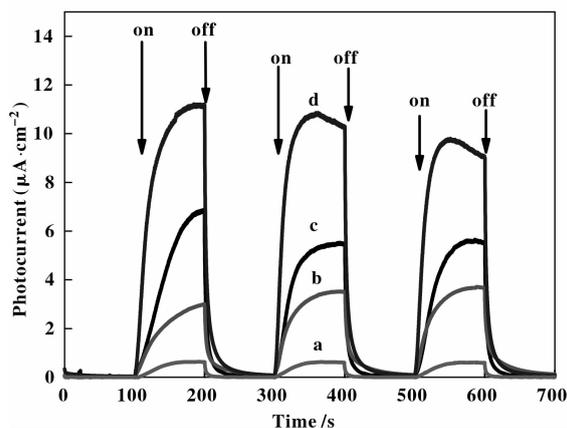


图8 瞬态光电流曲线(a) Pt/TiO<sub>2</sub>、(b) RB-Pt/TiO<sub>2</sub>、(c) EY-Pt/TiO<sub>2</sub>和(d) EY/RB-Pt/TiO<sub>2</sub>,

支持电解液为15% (v/v), pH=7.0的TEOA水溶液 Fig. 8 Transient photocurrent-time curves tested in TEOA aqueous solution 15% (v/v), pH=7.0. Photocurrent of (a) Pt/TiO<sub>2</sub>, (b) RB-Pt/TiO<sub>2</sub>, (c) EY-Pt/TiO<sub>2</sub>, (d) EY/RB-Pt/TiO<sub>2</sub>

这一过程已通过荧光光谱证实. 当在EY敏化体系中引入RB之后,EY的荧光发射强度大幅度降低,这是因为在两种染料分子之间存在着FRET,部分处在激发态的EY可以通过偶极-偶极耦合作用将能量传递给受体RB,并进一步将激发态电子传递到表面Pt颗粒将水还原. 染料分子间这种有效的能量转移是一种有效的能量弛豫手段,进一步提高了共敏化体系中对光能的利用效率.

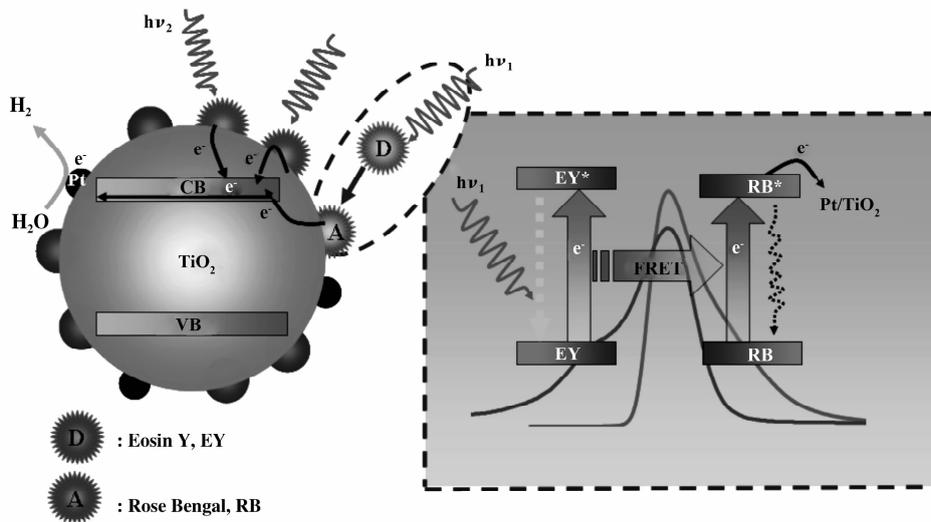


图9 EY/RB共敏化Pt/TiO<sub>2</sub>光催化还原水产氢机理

Fig. 9 Mechanism of the photocatalytic water reduction for hydrogen generation over EY/RB cosensitized Pt/TiO<sub>2</sub>

### 3 结 论

我们研究了 EY/RB、Ru/EY 和 Ru/RB 3 种共敏化 TiO<sub>2</sub> 光催化体系的产氢活性、吸收、荧光特性及光电性能,发现 3 种共敏化体系均能很好地扩展光催化体系的光谱响应范围,但仅有 EY/RB 共敏化体系表现出了优异的产氢性能.其原因是与 Ru/EY 和 Ru/RB 与共敏化体系相比,EY/RB 共敏化体系除增强了对可见光的吸收性能外,两染料分子间还存在的 FRET 效应,它能有效地降低了由于荧光猝灭导致的能量损失,这样双重促进效应有效提高了共敏化体系的光催化产氢活性和光电转化性能.

#### 参考文献:

- [1] Chen X B, Liu L, Yu P Y, *et al.* Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. *Science*, 2011, **331** (6018): 746-750.
- [2] Liu Shao-you (刘少友), Tang Wen-hua (唐文华), Feng Qing-ge (冯庆革), *et al.* Correlation of microstructure and visible light catalytic property in Al-doped titanium dioxide powder materials (Al-TiO<sub>2</sub> 粉体材料的微结构与可见光催化性能的关联) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (5): 442-448.
- [3] Niu Jin-fen (钮金芬), Yao Bing-hua (姚秉华), Liu Ting-ting (刘婷婷). Preparation and photocatalytic activity study of meso-tetrakis (4-Hydroxylphenyl) porphy-

rin (MTHPP)/TiO<sub>2</sub> composites (四羟基苯基卟啉 (MTHPP)/TiO<sub>2</sub> 的合成及其光催化活性的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (5): 435-441.

- [4] Min Shi-xiong (敏世雄), Lu Gong-xuan (吕功煊). Preparation of CdS/graphene composites and photocatalytic hydrogen generation from water under visible light irradiation (CdS/石墨烯复合材料的制备及其可见光催化分解水产氢性能) [J]. *Acta Phys -Chim Sin (China)* (物理化学学报), 2011, **27** (09): 2178-2184.
- [5] Wang Meng-liang (王梦亮), Cui Bing-jian (崔丙健). Immobilized photosynthetic bacteria asymmetric reduction of acetophenone in ionic liquid (离子液体中固定化光合细菌催化不对称还原反应的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (5): 427-434.
- [6] Yu Xiao-lin (于晓琳), Chen Wei (陈威), Li Cao-long (李曹龙), *et al.* Photocatalytic water splitting on Bi<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>VO<sub>4</sub> solid solution oxide prepared by hydrothermal pretreatment (水热预处理合成 Bi<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>VO<sub>4</sub> 及其光解水性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (1): 78-83.
- [7] Zou Z G, Ye J H, Sayama K, *et al.* Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst [J]. *Nature*, 2001, **414**: 625-627.
- [8] Hong Yi-juan (洪益娟), Zhang Qin-hui (张钦辉), Yu Jian-guo (于建国). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O vapor on CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化水蒸气还

- 原 CO<sub>2</sub>) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (1): 84-89.
- [9] Peng Shao-qin (彭绍琴), Zhang Qing-zhu (张庆祝), Li Yue-xiang (李越湘). Preparation of Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by a coprecipitation-gas solid reaction method and its performance for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation (共沉淀-气固法合成 Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂及可见光制氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (2): 147-151.
- [10] Chen Wei (陈威), Dong Xin-fa (董新法), Chen Zhi-shan (陈之善), et al. Effect of Fe<sup>3+</sup> doping on photocatalytic activity of K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> for water decomposition to hydrogen under visible light (可见光下 Fe<sup>3+</sup> 掺杂对 K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 分解水制氢性能的影响) [J]. *Acta Phys-Chim Sin, (China)* (物理化学学报), 2009, **25** (06): 1107-1110.
- [11] Zhang Zhi-hong (张志红), Zhao Xiu-feng (赵秀峰), Zhang Li-zhong (张立忠). Preparation and photocatalytic performance of WO<sub>3</sub>/(Phen)<sub>2.5</sub>HPW composite hollow microspheres WO<sub>3</sub>/(Phen)<sub>2.5</sub>HPW (复合空心微球的制备及光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (2): 152-156.
- [12] Min Shi-xiong (敏世雄), Lu Gong-xuan (吕功煊). 新型二维碳材料--石墨烯在光催化分解水制氢中的应用进展 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (2): 166-179.
- [13] Yin Bo (因博), Liu Xiao-jun (刘小军), Wang Ji-tong (王际童), et al. Study on preparation of TiO<sub>2</sub>/PSAC composite photocatalyst and degradation of methyl orange (沥青基球状活性炭担载 TiO<sub>2</sub> 制备光催化剂及其降解甲基橙的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (3): 254-261.
- [14] Wang X C, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nat mater*, 2008, **8**: 76-80.
- [15] Zhou Peng (周鹏), Lu Gong-xuan (吕功煊), Ma Jian-tai (马建泰). The surface structure and properties of visible light driven ZnS-CdS/SiO<sub>2</sub> photocatalysts for hydrogen generation (可见光还原水制氢 ZnS-CdS/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面结构与性能的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (4): 328-335.
- [16] Li Feng (李峰), Jiang Wen-qiang (蒋文强), Liu Hui (刘慧), et al. Study of GM (1,1) model on kinetics of aniline photodegradation reaction by TiO<sub>2</sub> (基于 GM (1, 1) 的 TiO<sub>2</sub> 光催化降解苯胺的动力学研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (4): 336-340.
- [17] Song Hai-nan (宋海南), Li Guo-xi (李国喜), Zhou Jian-qing (周建庆), et al. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> magnetic catalyst and application it in swage treatment (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 磁性催化剂的制备及在污水处理中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (6): 557-562.
- [18] Liu Fu-sheng (刘福生), Ji Ren (吉仁), Wu Min (吴敏), et al. Hydrogen production from water splitting using perylene dye-sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst (茈染料敏化 Pt/TiO<sub>2</sub> 光催化分解水制氢) [J]. *Acta Phys-Chim Sin (China)* (物理化学学报), 2007, **23** (12): 1899-1904.
- [19] Zhang Chuan-zhao (张传照), Chen Wei (陈威), Li Cao-long (李曹龙) et al. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Pt (Cu)-CdS/titanate nanotube (Pt (Cu)-CdS/钛酸纳米管光催化转化 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (6): 563-568.
- [20] Fang Yi-wen (方奕文), Yu Lin (余林), Ye Fei (叶飞), et al. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of Ag-modified TiO<sub>2</sub> catalysts for the degradation of gas-phase toluene (Ag 改性 TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备、表征及其甲苯气相光催化降解性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (6): 569-573.
- [21] Li Fen-fen (李芬芬), Wang Zheng (王征), Yang Cheng (杨成), et al. Preparation of Cu/S-TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their catalytic activities under visible light (Cu/S-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及其可见光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (2): 174-183.
- [22] Zhang Xiao-yan (张晓艳), Cui Xiao-li (崔晓莉). Preparation and photocatalytic hydrogen evolution performance of C-N Co-doped nano TiO<sub>2</sub> photocatalysts (C-N 共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及其光催化制氢活性) [J]. *Acta Phys-Chim Sin, (China)* (物理化学学报), 2009, **25** (09): 1829-1834.
- [23] Cai Li (蔡莉), Zhang Shu (张姝). Preparation, characterization photo-catalytic activities of N-TiO<sub>2</sub> with urea as nitrogen source (尿素为氮源 N-TiO<sub>2</sub> 的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (2): 184-191.
- [24] Zhou Peng (周鹏), Zhao Cheng-jian (赵成坚), Dong Wen-ping (董文平), et al. Studies on photocatalytic hydrogen production relating to the surface functional groups' modulation of polymer-modified Pt/ZnS-CdS/SiO<sub>2</sub> (高分子修饰 Pt/ZnS-CdS/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面官能团调变) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化),

- 2012, **26** (3): 265–275.
- [25] Cai Li (蔡莉), Zhang Shu (张姝), Yang Fei (杨飞), *et al.* Leaf as a template for reticular TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization and photo-catalytic activities (树叶为模版制备网状 TiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 及光催化活性研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (4): 347–355.
- [26] Yin Bo (因博), Long Dong-hui (龙东辉), Xu Wei (徐伟), *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub>/platelet carbon nanofiber nanocomposites and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange (板式纳米碳纤维负载二氧化钛光催化复合材料的制备及降解甲基橙的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (5): 442–448.
- [27] Xie Yan-zhao (谢艳招), Wu Song-hui (吴松辉), Zhao Lin (赵林), *et al.* The photocatalytic degradation of p-fluorobenzoic acid in sewage over Pt/TiO<sub>2</sub> (在 Pt/TiO<sub>2</sub> 上光催化降解污水中的对氟苯甲酸) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (5): 449–455.
- [28] Yan Shao-xuan (闫绍轩), Wang He-yuan (王何圆), Jin Song (靳松), *et al.* Preparation of the magnetic nanocomposite microsphere-supported hemin mimetic enzyme catalyst and its application in the degradation of DMP (磁微球负载氯化血红素仿酶催化剂制备及催化降解 DMP) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (6): 560–565.
- [29] Li Y X, Guo M M, Peng S Q, *et al.* Formation of multi-layer-Eosin Y-sensitized TiO<sub>2</sub> via Fe<sup>3+</sup> coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 5629–5636.
- [30] Li Y X, Xie C F, Peng S Q, *et al.* Eosin Y-sensitized nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2008, **282**: 117–123.
- [31] Li Y, Zhang J Z. Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials [J]. *Laser Photonics Rev*, 2010, **4**: 517–528.
- [32] Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T, *et al.* Quasi-solid-state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells: effective charge transport in mesoporous space filled with gel electrolytes containing iodide and iodine [J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 12809–12815.
- [33] Chen K S, Liu W H, Wang Y H, *et al.* New family of ruthenium-dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells with a high solar-energy-conversion efficiency [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, **17**: 2964–2974.
- [34] Kim W, Tachikawa T, Majima T, *et al.* Photocatalysis of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles with thin overcoat of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: enhanced activity for H<sub>2</sub> production and dechlorination of CCl<sub>4</sub> [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 10603–10609.
- [35] Yum J H, Jang S R, Walter P, *et al.* Efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by organic sensitizers [J]. *Chem Commun*, 2007, **44**: 4680–4682.
- [36] Choi H, Kim S, Kang S O, *et al.* Stepwise cosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films utilizing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers in dye-sensitized solar cells [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**: 8259–8263.
- [37] Hu X, Damjanovi A, Ritz T, *et al.* Architecture and mechanism of the light-harvesting apparatus of purple bacteria [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1998, **95**: 5935–5941.
- [38] Shankar K, Feng X, Grimes C A. Enhanced harvesting of red photons in nanowire solar cells: evidence of resonance energy transfer [J]. *ACS nano*, 2009, **3**: 788–794.
- [39] Mor G K, Basham J, Paulose M, *et al.* High-efficiency Förster resonance energy transfer in solid-state dye sensitized solar cells [J]. *Nano lett*, 2010 **10**: 2387–2394.
- [40] Basham J I, Mor G K, Grimes C A. Förster resonance energy transfer in dye-sensitized solar cells [J]. *ACS nano*, 2010, **4**: 1253–1258.
- [41] Min S X, Lu G X. Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-light-driven water reduction [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **115**: 13938–14945.
- [42] Min S X, Lu G X. Promoted photoinduced charge separation and directional electron transfer over dispersible xanthene dyes sensitized graphene sheets for efficient solar H<sub>2</sub> evolution [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**: 2106–2116.
- [43] Min S X, Lu G X. Dye-cosensitized graphene/Pt photocatalyst for high efficient visible light hydrogen evolution [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**: 10564–10574.
- [44] Keller V, Bernhardt P, Garin F. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *J Catal*, 2003, **215**: 129–138.
- [45] Sharma G D, Balraju, P, Kumar M. Quasi solid state dye sensitized solar cells employing a polymer electrolyte and xanthene dyes [J]. *Mat Sci Eng B*, 2009, **162**: 32–39.
- [46] Qiao Hong-qiao (乔虹桥), Gao Wei-ji (高伟吉), Xu Chang-shan (徐长山), *et al.* The interactions of chloro-

phyll a with zno nanoparticles synthesized by sol-gel method(氧化锌纳米粒子与叶绿素 a 相互作用机制)

[J]. *Chinese Journal of Luminescence* (发光学报), 2008, **29** (3): 591-595.

## Cosensitized TiO<sub>2</sub> with Different Dyes for Water Splitting to Hydrogen under Visible Light ——Structural Similarity of Dyes and Their Dual Promoting Effect

LI Bo<sup>1,2</sup>, LV Gong Xuan<sup>1\*</sup>

- (1. *Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*;
2. *The Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080, China*)

**Abstract:** The cosensitized effects of TiO<sub>2</sub> by various dyes were investigated using photocatalytic water reduction for hydrogen production as a model reaction. The results showed that there was a profound cosensitization effect when Eosin Y (EY) and Rose Bengal (RB) were used as cosensitizer, while the combination of Ru(bipy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> either with EY or RB did not show any cosensitization effects for hydrogen production. For EY/RB cosensitized systems, the UV-vis absorption spectra and fluorescence spectrum revealed that the remarkable cosensitization effect in EY/RB systems originated from not only the enhanced light absorption efficiency, but also the effective Förster resonant energy transfer (FRET) between two dyes, which could effectively reduce the energy loss due to the fluorescence quenching of excited state dyes, and enhance the photocatalytic efficiency of hydrogen production. This conclusion was confirmed by the transient photocurrent and monochromic light experiments. Our results also showed that the Ru/EY and Ru/RB cosensitized systems only exhibited photoreactivity for hydrogen production in the presence of methyl viologen (MV<sup>2+</sup>) as electron transfer relay. Under optimal conditions ( $\lambda \geq 420$  nm), the apparent quantum yield (AQY) of hydrogen production for EY/RB cosensitized systems was 36.3% and 215.4% higher than that of single EY and RB sensitized systems, respectively.

**Key words:** photocatalysis; cosensitization; FRET; Eosin Y; Rose Bengal; hydrogen production