

摘 要

卟啉是一种具有大 π 共轭结构的化合物，在电子传递、能量转换、光催化和非线性光学材料等领域有广泛的应用。而基于卟啉的给-受体分子（D-A 分子）在光诱导下可以发生分子内的电荷转移反应，因而表现出独特的光电性质，可作为非线性光学材料，光电转换材料，分子电子器件等。为此，我们开展了以下几个方面的工作：

1、通过在卟啉的共轭环上桥连具有不同共轭结构的给电子或吸电子基团合成了 5 个 D-A 型卟啉分子。研究了它们的电化学和光谱性质，结果发现：这些分子给受体之间存在相互作用即存在分子内部分电荷转移；化合物的吸收光谱和氧化还原电位由于取代基的不同而出现不同的变化规律。通过理论计算也发现化合物分子内确实存在部分电荷转移。

2、采用溶胶-凝胶法分别制备 p-MWNTs-TiO₂ 及 p-MWNTs/ZnTPP-TiO₂ 复合纳米光催化剂。研究发现，制备的催化剂具有良好的热稳定性；复合光催化剂中碳纳米管热解温度明显降低，而 TiO₂ 晶化温度延迟，相变受到抑制，漫反射吸收较纯 TiO₂ 有明显红移和增强。对所制备的催化剂进行光解水制氢性能测试结果表明：光催化剂的制氢速率维持相对恒定，有较好的光学稳定性。p-MWNTs 和 p-MWNTs/ZnTPP 对 TiO₂ 的掺杂提高了其光催化活性，光催化剂制氢活性的大小顺序为 p-MWNTs/ZnTPP-TiO₂ > p-MWNTs-TiO₂ > P25 > TiO₂。

3、设计合成了以罗丹宁-3-乙酸为电子受体、四苯基卟啉锌为电子给体的 D-A 型光敏染料（A），研究了它的光物理和光电化学性质，并研究了对 TiO₂ 光阳极的敏化行为，结合密度泛函计算结果探讨了其结构与敏化性能的关系。实验结果发现：在没有优化器件结构的基础上，卟啉染料敏化的太阳能电池的光电转换效率为 0.326%。同样测试条件下，以 N719 染料作为光敏染料的太阳能电池的光电转换效率为 1.179%。研究了不同溶剂对染料敏化效果的影响，发现合成的光敏染料在四氢呋喃溶剂中的敏化效果最好。

关键词：卟啉，D-A 分子，分子内电荷转移，光催化，光电转换

ABSTRACT

Porphyrin compounds are a kind of macrocyclic conjugated organic molecules which have an extensive system of delocalized p electrons. They can be applied in many fields, such as electron transfer, energy conversion, photocatalytic materials and nonlinear optical materials. As a result, functionalized modification of porphyrin unit has received more and more interest in recent years. Main research results in this paper were summarized as follows:

1. Five D-A porphyrin molecules have been synthesized through the conjugated ring of porphyrin was replaced with different conjugate structure. Their electrochemical and spectroscopic properties were studied. The results showed that there are interactions between donor and acceptor in five D-A porphyrin molecules. Because of different substituting groups, there are different change rules in the ultraviolet absorbs and redox potential in compounds. The intramolecular partial charge transfer was confirmed by the theoretical calculation.

2. p-MWNTs-TiO₂ and p-MWNTs/ZnTPP-TiO₂ composite photocatalysts were prepared by sol-gel method. The physical properties of the composites were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), transmission electron microscope (TEM), X-ray powder diffraction (XRD) and ultraviolet visible diffuse reflectance spectrum (UV-vis). The results indicate that the two catalysts have good thermal stability; the crystallization temperature of TiO₂ has been delayed and the phase change has been restrained because carbon nanotubes were doped into TiO₂. Compared with pure TiO₂, the absorptions of the composite photocatalysts were red-shifted obviously. The photocatalytic performance for hydrogen production is p-MWNTs/ ZnTPP-TiO₂ > p-MWNTs-TiO₂ > P25 > TiO₂.

3. D-A type porphyrin dye molecule (A), the electron acceptor group is rhodanine acetic acid and the electron donor group is porphyrin, was synthesized and applied as photosensitizer to DSC. Its light physics and the electro-optic chemical property have studied, and the TiO₂ electrode was sensitized by porphyrin dyes. The result showed that the photoelectric conversion efficiency of the solar cell was sensitized by dye A in THF

ABSTRACT

is 0.326%. The photoelectric conversion efficiency of the solar cell was sensitized by N719 is 1.179% under the same testing condition.

Keywords: porphyrin, Donor-Acceptor molecule, intramolecular charge transfer, photocatalysis, photoelectric conversion

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得电子科技大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

签名： 万中全

日期： 2009 年 5 月 25 日

关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解电子科技大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权电子科技大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后应遵守此规定）

签名： 万中全

导师签名： 贾春阳

日期： 2009 年 5 月 25 日

第一章 绪论

1.1 卟啉衍生物简介

1.1.1 前言

卟啉(Porphyrins)是对卟吩环上进行取代后的衍生物的总称,具有大环共轭结构。卟啉与生命科学密切相关,其广泛存在于自然界的生命体中,对生命活动起着重要作用。叶绿素、维生素 B12、血红素等都是金属卟啉类化合物,在生命过程中,对氧的传递(血红蛋白)、贮存(肌红蛋白)、活化(细胞色素 P-450)和光合作用(叶绿素)等起着十分重要的作用。当其吡咯环内氮上两个质子被金属离子取代后即形成金属卟啉配位物(Metalloporphyrins)(结构见图 1-1)。随着卟啉和金属卟啉合成技术的不断发展,它们在催化材料、太阳能利用、特种材料、分子电子器件、医学和分析化学等方面有着越来越重要的作用和应用。

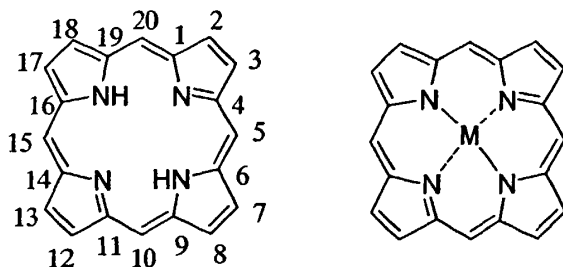


图 1-1 卟吩和金属卟吩的结构式

卟啉类化合物的共同结构是卟吩核,如图 1-1 可知,卟吩是由 4 个吡咯环通过次甲基连接形成的具有 18 个 p 电子的共轭大环化合物,其电子数满足 $4n+2$ 规则,所以具有芳香性。卟啉环最显著的化学特性是其易与金属离子生成配合物,卟啉与大多数金属离子都能够形成配合物。

由于具有平面结构的共轭性、立体构型的多样性以及自组装等特性,因此对卟啉类化合物进行功能分子的设计,赋予它许多特殊的性质,从而使其在分子识别、传感器、半导体、光信息存储、非线性光学材料、光催化剂、能量捕获和传递等方面成为研究的热点^[1-5]。

1.1.2 卟啉化合物的性质

1.1.2.1 卟啉的紫外可见吸收光谱

卟啉化合物吸收光谱是标准型光谱，这种类型的光谱有如下特征：在 320nm-450nm 之间出现一个强吸收谱带(Soret 带亦称 B 带)。

在 450nm-700nm 之间有四个吸收带被称为 Q 带，是由于电子最低激发单线态和电子的振动激发模式所产生的。

对卟啉化合物一般采用四轨道模型理论，四个轨道分别是卟啉 p 轨道和 p*反键轨道。两个最高占有轨道(HOMO)具有 a_{1u} 和 a_{2u} 对称性，两个最低空轨道(LUMO)具有 e_g 对称性(图 1-2)。两个主要吸收是 HOMO 和 LUMO 之间的跃迁耦合造成的 ($p \rightarrow p^*$)。Q 带是跃迁偶极相互抵消的结果，因此吸收较弱。Soret 跃迁是两个跃迁的线性组合，加强了跃迁偶极，从而表现出了强吸收。

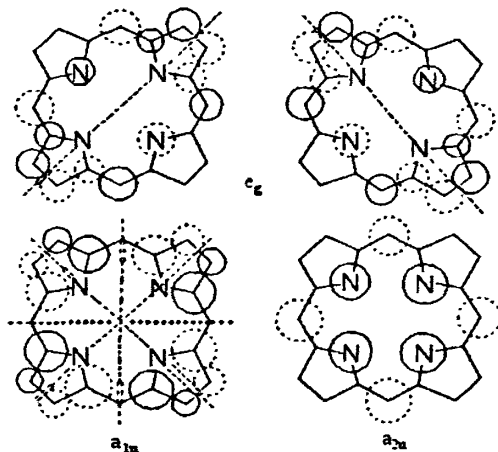


图 1-2 卟啉最高占有分子轨道与最低未占有分子轨道图

与配体分子相比，由于金属卟啉配合物的对称性增加(由原来的 D_{2h} 转变为 D_{4h})，导致了分子轨道的分裂程度减少，简并度增加，表现在电子光谱上，就是 Q 带谱峰数目减少，但强度有所提高，而 Soret 带则可能发生移动。对于聚合物而言，一般来说对于一维的二聚体、三聚体或五聚体的 Soret 带经常发生红移和劈裂，并且随着卟啉分子聚合的数量越多劈裂的宽度也就越大^[6]。

1.1.2.2 卟啉的红外吸收光谱

上世纪 50 年代开始，人们对卟啉化合物红外吸收光谱进行研究，通过利用特征吸收峰来归属卟啉分子中特定的化学结构。一般使用 KBr 或 CsI 压片法制备卟

咻样品用于红外吸收光谱测定。在合成实验中,可将样品的红外吸收光谱,与已知各种红外特征吸收峰位置对照,判断产物是否为目标咻啉及其金属咻啉配合物。咻啉形成金属配合物后,原归属于吡咯环中的 N-H 振动吸收峰消失,可通过这一特点判断是否形成了金属咻啉。

1.1.2.3 咻啉的发光光谱

咻啉分子在基态时属于单重态(即所有的电子是成对的)。当吸收了辐射以后,一个电子受到激发跃迁到较高的能级但是自旋不变,这种状态就是激发单重态。当电子从第一激发单重态 S_1 以速率常数 k_f 驰豫回到基态 S_0 时便可产生荧光。如果电子受激发跃迁到能量更高激发态 S_x , 它会快速驰豫并非辐射的回到第一激发单重态 S_1 , 然后再发射出荧光。电子也可以通过内转换的方式驰豫到第一激发三重态 T_1 , 这个时候如果体系仍然处于激发状态,那么电子将以速率常数 k_p 驰豫回到基态 S_0 , 并发射出磷光^[7](图 1-3)。

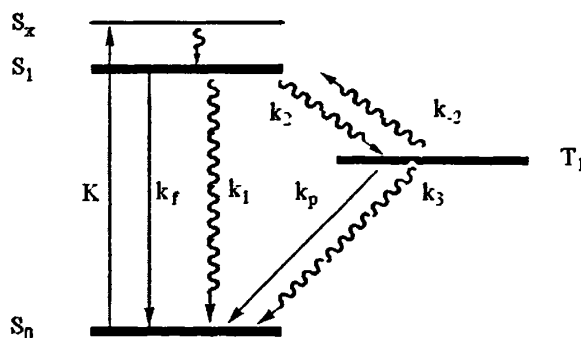


图 1-3 荧光和磷光过程示意图

咻啉是一种能够强发光的化合物,由于咻啉化合物具有结构多样性、可修饰性的特点,所以可以对其荧光和磷光性质进行调控。

1.1.2.4 咻啉的光电压光谱

由于咻啉具有较高的化学以及热稳定性,所以可以利用物理方法进行纯化和薄膜化使之得以应用,而通过改变咻啉分子的中心离子和周边取代基可以对其活性进行改变,使其在有机半导体中占据重要地位。有机半导体由于具有良好的光吸收和因吸收产生载流子,使其具有特征的光伏效应。

对有机半导体的光电导行为一般利用能带理论进行解释,成键的 p 轨道构成有机固体的价带,反键 p^* 轨道则是导带。在 p 共轭体系中,光生载流子表现为离

域性质。具体的说,光生空穴在价带,光生电子在导带内进行分子间的传递。由于卟啉心金属离子以及周边取代基团对分子内电子的跃迁和卟啉的激发态寿命有极大影响,从而可以改变卟啉化合物的光伏特性。

1.1.2.5 卟啉的电化学性质

通过电化学测试方法(尤其是循环伏安法)可以对电子的转移机理进行说明。卟啉和金属卟啉的氧化还原电位可利用循环伏安法得到。将恒电位电解法与 UV-vis, IR 或 EPR 等多方法结合,可以组成光谱电化学研究体系,这样的体系可对卟啉化合物的氧化还原过程进行现场监测,得到动力学的实验结果。通过电化学和光谱电化学法用来研究卟啉衍生物的氧化还原状态,以及与氧化还原状态相关的体系。

1.1.2.6 卟啉的电子顺磁共振性质

电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)又称电子自旋共振(electron spin resonance, ESR),是一种用来检测具有不成对电子物质的物理技术,也是研究具有未成对电子化合物性质的重要工具。由于卟啉是一类具有离域 p 电子的有机化合物,因此在常态 EPR 检测下即可得到顺磁信号。可以通过利用 EPR 技术结合循环伏安法用来研究卟啉化合物的电子传递过程,以及配位金属的电子排布信息等。

1.1.2.7 卟啉的三阶非线性光学性质

三阶非线性光学效应是与离域的大 p 电子体系相关的。一般来说,具有单、双键交替骨架结构的共轭型分子能表现出宏观的三阶非线性光学性质。由于卟啉是大环 p 电子离域体系,外环上可以连接任意性质的取代基,中心可改变配位金属离子,甚至扩展卟啉环的共轭体系大小,即分子具有很强的可修饰性,因而卟啉化合物是很好的三阶非线性光学材料。

1.1.3 卟啉衍生物的应用

卟啉类化合物已被广泛地应用于光能转换、催化、导电、传感、光解水、载氧体和医药等方面。由于卟啉独特的电子结构和光电性能,设计和合成卟啉类光电功能材料以及光电器件的研制已经成为国内外研究领域的热点,特别是卟啉衍生物的合成、光物理和光化学性质的研究及其应用已成为现代卟啉化学研究的重要领域^[8-15]。通过认识卟啉在光合作用中的地位和卟啉给一受体分子的光诱导电子

转移和电荷分离的能力,还可以开发其光学、电学等方面的应用^[16-20]。以下主要介绍卟啉化合物在分子器件中以及能源方面的应用。

1.1.3.1 卟啉在分子器件上的应用

因为具有光敏性好、性能稳定和易于修饰等优点,卟啉类化合物成为分子器件研究的理想模型化合物。分子器件是指在分子水平上由光子、电子或离子(总称为介体 mediator)操纵的器件。选择卟啉作为分子器件的原因有以下几个方面:(1)由于具有大 π 共轭结构可以降低卟啉分子的 HOMO 与 LUMO 之间的能量差,使其在可见光区有发射,并且发光量子效率高。(2)利用卟啉结构易于修饰的特点,通过改变卟啉环上的取代基可以改变卟啉分子的荧光发射波长。(3)卟啉可以与许多金属离子形成金属配合物。在分子器件中,卟啉可以作为卟啉分子导线、卟啉分子开关^[21,22]、卟啉超分子天线^[23-26]、卟啉光能转化器^[27]、光控制输入输出器^[28]、光电子闸门^[29]生物传感器^[30]等。Wasielwski 等^[31]设计了一个电子给体-受体-给体分子光开关(图 1-4),是一个依赖光强度的开关。

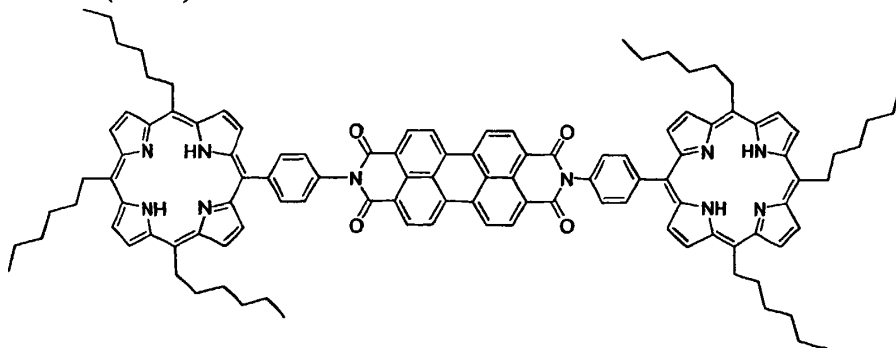


图 1-4 卟啉分子开关的给体-受体-给体结构

1.1.3.2 卟啉在能源方面的应用

金属卟啉在酸性电解液中是空气电极最有希望的催化剂,能够有效促进 H_2O_2 的分解,使电池的工作电压提高,增加放电容量^[32]。金属卟啉配合物由于具有高的共轭结构和化学稳定性,对分子氧还原表现出良好的电催化活性,近几年来成为氧还原电催化剂的研究热点。

在利用太阳能方面,卟啉衍生物也很重要。在光合作用中,卟啉衍生物叶绿素是光能转换的反应中心,能够将太阳能转化成化学能。主要通过模拟自然界绿色植物的光合作用来研究光能转换。卟啉和醌类体系目前研究较多,Moore 等人^[33]将一个胡萝卜素分子、一个卟啉分子和一个苯醌分子键连在一起,合成了一类化

合物, 该体系在光照后可实现电荷的有效分离。在这个体系中, 胡萝卜素分子起着天线的功能, 能够吸收太阳光成为单重激发态, 单重态发生能量转移, 进而形成卟啉单重激发态。此外, 由于三重态卟啉对单重态氧具有较强的光敏作用, 而胡萝卜素分子可以通过猝灭三重态卟啉, 避免其与单重态氧作用, 所以胡萝卜素分子对卟啉分子具有保护作用。这个体系目前是最接近活体系统的人工光合反应模型。卟啉化合物作为光敏染料应用于染料敏化太阳能电池中也是人们研究的热点, 取得了一些比较积极的结果^[34-38]。

1.2 TiO₂ 光解水制氢

1.2.1 前言

1972 年日本科学家 Fujishima 等人在实验中发现半导体 TiO₂ 电极上通过光解水可以得到氢气^[39], 这一发现为人们提供了一种利用太阳能的新思路。由于这种方法是以太阳光作为能量来源, 而且其又是可再生环保能源, 因此这种方法一提出, 就受到人们的广泛关注和研究。但目前用于光解水制氢的半导体光催化剂很多只对紫外线有吸收, 对到达地面的太阳光能量中大多数的可见光并没有响应。因此研制对可见光响应的光催化剂成为光解水制氢技术领域的一个研究重点和热点。本论文通过多壁碳纳米管以及四苯基卟啉锌对半导体 TiO₂ 进行掺杂, 实现了光催化剂的可见光光解水制氢, 从而大大提高 TiO₂ 利用太阳光解水制氢的活性。

1.2.2 TiO₂ 光解水制氢研究进展

1.2.2.1 TiO₂ 光解水制氢的原理

作为化合物的水在热力学上是比较稳定的, 将水分解成为氢气和氧气需要很大的能量。这一过程的具体热力学数值如下:



通过上面的数据可知, 将水通过热力学这种方法分解制氢是不经济的。同时水也可以是电解质, 其作为电解质是很不稳定的, 根据理论计算可知, 在标准状态下将水分子在电解池中分解成为 H₂ 和 O₂ 仅仅需要的电压只有 1.23V。

半导体 TiO₂ 的能带是不连续的, 而是由充满电子的价带 (valence band, VB)、空的导带 (conduction band, CB) 以及价带和导带之间的禁带三部分构成。TiO₂ 存在板钛矿、锐钛矿和金红石这三种晶型, 其中只有后面两种晶型具有光催化活性,

但目前采用最多的是锐钛矿型 TiO_2 ，其禁带宽度为 3.2eV [40]。根据半导体禁带宽度与光吸收阈值的关系式 $\lambda_g(\text{nm})=1239.85/E_g(\text{eV})$ ，可计算出锐钛型 TiO_2 的最大吸收波长(λ_g)为 387 nm ，当它吸收了波长小于或等于 387nm 的光子后，价带中的电子就能够被激发到导带，在导带上形成了带负电的高活性电子(e^-)，同时在价带上留下了带正电的空穴(h^+)，光生电子可以迅速的传递到 TiO_2 表面。光解水制氢的机理就是吸附在 TiO_2 表面的 H^+ 被光生电子所还原，而氧气的产生是由于光生空穴氧化吸附在 TiO_2 表面的 OH^- ，本质就是一个氧化还原反应。由于半导体没有连续的能级使得光生电子和空穴的复合，为光生电子-空穴对的分离并参与界面电子转移创造了条件。不是所有的半导体材料都能够进行光解水制氢和产氧，必须要求半导体材料的导带(CB)电位要负于 $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 的才能够制氢，价带(VB)电位要正于 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 的才能够产氧。图 1.5 就是半导体 TiO_2 光解水的具体过程。

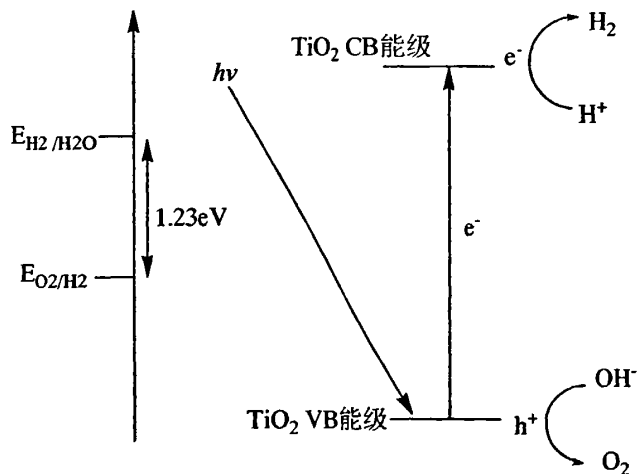


图 1-5 TiO_2 光解水的过程

1.2.2.2 TiO_2 光解水制氢的方法

1、光化学电池法 (PECs)

1972 年 Fujishima 和 Honda^[39]在 Nature 上首次报道了关于半导体 TiO_2 光催化分解水制氢的反应，这是最早用于光解水制氢的光化学电池模型。这一发现引起了人们对光解水制氢的极大关注^[41-44]。

PECs 光解水制氢反应是由光半导体吸收光能产生电子-空穴对所引起的，分别在两电极电解水制氢，具体的过程是由阴极和光阳极组成的光化学电池，在电解质存在的条件下光阳极经光激发产生的电子通过外电路流向阴极，水中的质子从

阴极上接受电子后产生氢气，而氢氧根离子在阳极被空穴氧化生成氧气（比较经典的模型是 Pt-TiO₂ 电极对）。

此种方法的突出优点是放氢放氧反应在不同的电极上进行，这样就够能减少光生电子-空穴对的复合几率，而且氢气和氧气分别在阴极和阳极生成这样也方便了分开收集氢气和氧气。其最大的缺点是整个反应体系由于电阻的存在造成了电压降，因此完成光解水制氢的过程一般都需要外加电压，引起了额外的消耗。另外，由于光化学电池结构比较复杂，因而难以放大，不利于工业化生产。

2、半导体光催化法

半导体光催化法的特点是将 TiO₂ 等半导体粉末直接悬浮或负载在水中进行光解水制氢。A.J.Bard 等人在 20 世纪 70 年代末首先报道了这种方法，到 80 年代初 M.Graetzel 和 J.M.Lehn 等人所作的工作促进了它的发展^[45]。半导体光催化类似于光化学电池的原理，半导体颗粒可以被看作是一个个悬浮在水中的微电极，它们的作用与光阳极一样。在半导体颗粒上可以负载贵金属如铂 Pt 等，Pt 可作为阴极，与光化学电池法的主要区别是光阳极和阴极没有被隔开，而是在同一粒子上。与光化学电池相比，半导体光解水制氢的反应装置在结构上面大大的简化。

1.2.3 TiO₂ 光解水制氢存在的问题

TiO₂ 由于具有比较高的催化活性、化学稳定性、无毒、环境友好、成本较低等优点是光催化领域应用最广的光催化剂，但是其在光催化的应用中也普遍存在一下几个问题^[46]。

1、激发波长只在紫外光区。锐钛型的 TiO₂ 最大吸收波长为 387nm，这样就只能吸收太阳光中的紫外光部分。但是由于地球大气层的屏蔽作用，实际到达地面的太阳光中，能量主要集中在可见光和近红外区域，分布在紫外光区的能量只占 4% 左右^[47]。所以 TiO₂ 光催化剂对太阳光的利用率非常低。为了提高 TiO₂ 在可见光下的光催化活性，就必须拓宽其在可见光区的吸收。

2、光催化制氢反应效率比较低^[48]。影响光催化剂 TiO₂ 光催化反应效率的因素主要有两个：一是光生电子和空穴对发生复合；二是生成的氢和氧会再度结合为水。光解水制氢是一个需要外加能量才能进行的反应，所以其逆反应更容易进行。产生的氢和氧的逆反应途径有三种^[49]：（1）光催化剂表面产生的氢原子，通过“溢流”作用和表面产生的氧原子反应；（2）在半导体表面已形成的分子氧和氢，以气泡形式留在光催化剂上，气泡相互结合产生逆反应再度结合生成水；（3）

已进入气相的氢和氧,在光催化剂表面上再次吸附并反应生成水。

可以通过拓宽 TiO_2 光谱响应范围和提高其光催化反应效率来实现其光催化活性的提高。

1.2.4 提高 TiO_2 光解水制氢效率的方法

1.2.4.1 TiO_2 纳米材料

纳米 TiO_2 是指粒径在 1~100nm 范围内的 TiO_2 。通过对纳米 TiO_2 的使用可以提高其光解水制氢的速率,原因主要有以下几点:

1、由于 TiO_2 粒径减小,缩短了电子从内部向表面的扩散时间,降低了光生电子与空穴的复合几率,使得电荷的有效分离效率得到提高;

2、由于纳米 TiO_2 的导带电位变负、价带变正造成禁带宽度增大,所以纳米 TiO_2 的氧化还原能力增强;

3、相同质量的 TiO_2 ,粒径尺寸到达纳米级,其反应的表面积会显著增大。

但是由于 TiO_2 到达纳米级之后禁带宽度变大,导致其吸收光谱发生蓝移,反而进一步降低了对可见光的利用效率。

1.2.4.2 Pt 负载改性 TiO_2

利用负载金属铂 Pt 的方式对 TiO_2 进行改性是较早的提高光解水制氢效率的方法,借鉴的是光化学电池中 Pt- TiO_2 电极对的相关原理,也就是在 TiO_2 粉末上负载上 Pt。每个负载 Pt 的 TiO_2 颗粒都可以看作是一个微小的光电池,不同的是光阳极和阴极没有像光化学电池那样被隔开,而是在同一粒子上,负载的 Pt 起着阴极的作用。另外 Pt 还起着类似催化剂的作用:激发所产生的电子无法像光电池中在外加电压的情况下有序的从光阳极流向光阴极, Pt 起着传递电子的作用, TiO_2 经光激发跃迁到导带的电子转移到 Pt 上,这样有效地抑制了光生电子-空穴对的复合,溶液中的 H^+ 被转移到 Pt 上的电子还原从而完成制氢的反应。

1.2.4.3 复合半导体法改性 TiO_2

复合半导体顾名思义就是由两种或者两种以上的半导体所形成的具有一定微观结构的复合体系。复合半导体的作用一方面是通过不同能带结构的半导体微粒进行复合,可以将难以被可见光激发的半导体如 TiO_2 的光谱响应范围拓宽到可见光区,另一方面在复合半导体中,不同半导体之间的能级差可以使光生电子由一种半导体的能级注入到另一种半导体的能级上,这样就促使了光生电子-空穴对

的有效分离,有利于制氢反应的进行,从而提高了光解水制氢速率。

到目前为止,人们研究的复合半导体种类很多,常见的有 CdS-TiO₂、SnO₂-TiO₂、CdSe-TiO₂、WO₃-TiO₂ 等。这些复合半导体的光催化活性几乎都较单一半导体的高,其中关于 CdS-TiO₂ 复合半导体的研究是最多的^[50]。

1.2.4.4 掺杂金属离子改性 TiO₂

利用金属离子对 TiO₂ 进行掺杂,可以提高光解水制氢的速率。速率提高的主要原因有两个:一个是由于在 TiO₂ 的禁带中引入了杂质能级所以拓宽了其光响应范围;另一个原因是通过控制光生电子-空穴对在半导体内部的扩散过程,影响电子-空穴对的存在寿命来实现的。

Iwasaki^[51]等人的研究表明用金属离子(如 Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re⁵⁺, V⁴⁺, Rh³⁺, Co²⁺等)掺杂 TiO₂ 不仅能够明显提高光催化剂的催化活性,而且掺杂某些金属离子(如 Co²⁺)还可以将光响应范围扩展到可见光区域。Choi W^[52]等人采用溶胶-凝胶法分别将和 Ti⁴⁺原子半径接近的 20 多种金属离子掺杂到 TiO₂ 中,研究掺杂的金属离子对其光催化性质的影响。研究结果表明掺杂合适浓度的 Fe³⁺、Rh³⁺、Ru³⁺、Os³⁺、Mo⁴⁺、V⁴⁺、Re⁵⁺可以明显提高 TiO₂ 的光催化性能,而一些 s 区以及 p 区离子如 Mg²⁺、Al³⁺等掺杂后反而降低了 TiO₂ 的光催化性能。另外也有研究表明^[53]作为置换晶格原子或者填隙原子的金属离子,会在半导体的晶粒中增设电子空穴复合点位,会影响光解水制氢,因此存在一个最佳的掺杂金属离子浓度。

1.2.4.5 电子给体的引入

在光解水制氢体系中引入一些合适的电子给体来提高制氢速率的报道很多,目前研究较多是加入还原性牺牲剂^[54]以及加入 I⁻^[55]和 CO₃²⁻^[56]。

1、加入还原性有机牺牲剂

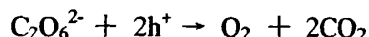
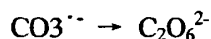
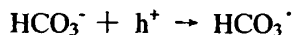
加入此种还原剂目的就是为了让其与光生空穴迅速反应以减少光生电子-空穴对的复合几率,虽然可以提高光催化活性,但是需要使用大量的牺牲剂,提高了整个反应的成本。为了解决这个问题,Sakata^[54]利用有机废物如甲醇作为牺牲剂,不但使有机废物降解为 CO₂,同时也提高了光解水制氢速率。

2、加入 I⁻

加入 I⁻的作用就是使留在价带上的空穴可以将其氧化成 I₃⁻,这样就减小了光生电子与空穴的复合几率,从而提高了光解水制氢速率。

3、加入 CO_3^{2-}

加入 CO_3^{2-} 的作用^[56]可以用以下几个反应方程式说明：



加入 CO_3^{2-} 有两个主要的作用：一方面 CO_3^{2-} 与光生空穴能够反应，这样就抑制了光生电子与空穴的复合，另一方面由于 CO_2 和 O_2 的同时生成促进了光催化剂表面 O_2 的解吸附，减少了其与 H_2 在光催化剂表面结合生成水的几率。

1.2.4.6 生物技术的引入

这种方法是近年来在光催化领域中研究的热点。生物光催化制氢^[57]的机理一般是：半导体经光激发产生导带电子，由电子中继体将电子传递给微生物酶，再利用酶的特性进行催化制氢，但是体系中需添加电子给体来清除半导体价带空穴，这种技术目前处于研发阶段。

1.2.4.7 染料敏化改性 TiO_2

该方法是通过染料分子以化学键合、化学吸附或者物理吸附等方式复合在 TiO_2 表面以拓宽其对可见光的响应范围。

1.2.5 染料敏化 TiO_2 光解水制氢

TiO_2 由于只对紫外光有响应，所以对可见光利用效率很低。而有些有机染料分子在可见光区具有强吸收^[58]，所以通过染料敏化 TiO_2 可以拓宽其对可见光的响应范围。染料敏化 TiO_2 最开始受到关注是由于1991年瑞士的 Grätzel 小组在 Nature 上发表的关于利用联吡啶钌配合物敏化 TiO_2 纳米多孔膜用于太阳能电池的研究^[59]。染料分子可以通过化学键合、化学或者物理吸附等方式复合在半导体的表面，在可见光照射下，染料分子激发的电子注入到 TiO_2 的导带上，这样就使得染料的光生电子-空穴对能够有效分离，提高了光催化活性。利用染料敏化 TiO_2 用于太阳能电池的研究报道较多，而在光解水制氢领域的研究报道较少^[60-63]。

1.2.5.1 敏化染料的基本要求

什么样的染料才能够用于敏化 TiO_2 以扩大其吸收光谱响应范围呢？一般来说

有以下几点要求:

1、吸收范围要比较宽,特别是对可见光要有比较强的吸收,这样的染料才能够使得 TiO_2 的吸收拓宽到可见光区域。

2、稳定性要好,要求其氧化态、激发态的稳定性以及其可逆转换性能要好。

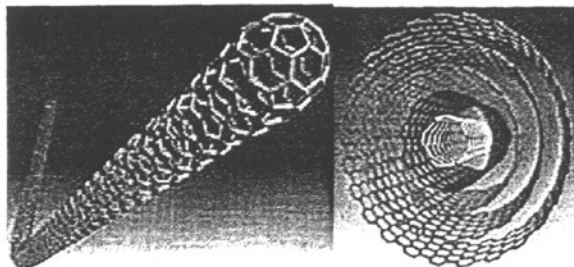
3、与纳米 TiO_2 有较好的结合能力,不易脱落。由于激发态染料分子的寿命较短(纳秒级),所以染料敏化剂与 TiO_2 表面紧密结合才能实现电子的有效转移。

4、染料有适当的氧化还原电势,染料的氧化和还原能级应在 TiO_2 的禁带之中,受光激发后其激发态能级应高于半导体的导带,这样才能保证其激发态电子能注入到纳米 TiO_2 导带。

除了上面几点,敏化染料还应该尽量满足合成简单、成本低等要求。

1.2.5.2 碳管与卟啉类染料

碳纳米管是由单层或多层石墨片绕中心按一定角度卷曲而成的无缝、中空纳米管,是一种具有特殊结构(径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级、管子两端基本上都封口)的一维量子材料(图 1-6)。碳纳米管具有与富勒烯分子相似的性质(其端面有碳五元环的存在)。由于它独特的电子结构及物理化学特性,在各个领域中的应用已引起各国科学家的普遍关注。研究表明,当纳米 TiO_2 与碳纳米短管复合后,可以在 TiO_2 的外表面及与碳纳米短管接触的内表面形成两个耗尽层,即内层和外层同时在光照的情况下生成空穴-电子对, TiO_2 的利用效率大大加强。碳纳米管被证实具有特殊的比表面积和孔隙结构,具有一定的吸附性能,可以提高 TiO_2 表面有机物的浓度,而且碳纳米管是电子的良导体,传递和导走光生电子,减小空穴电子的复合几率^[64]。紫外-可见光光谱分析表明,碳纳米短管的添加增强了复合光催化剂对紫外光至可见光的吸收,提高了复合光催化剂的光催化效率^[65],多壁碳纳米管与纳米二氧化钛的复合材料在光催化上已有应用。



a 单壁碳纳米管直径为1-6nm

b 多壁碳纳米管直径1-30nm

图 1-6 碳纳米管结构示意图

卟啉化合物具有芳香性,能提供 p-p 跃迁和电荷转移,在可见光区有强烈的光谱响应,并且具有许多独特的物理、化学性质。金属卟啉化合物具有良好的光、热和化学稳定性,在可见光区有强吸收,在光致电荷转移中具有独特作用^[66,67]。

就目前而言,光解水制氢还处在实验室研究的这个阶段,距离工业化应用还有很长的路要走,各国科研人员正在进行艰苦的研究工作,希望能够找到新的突破口,研制出高效率的光催化剂,使“太阳氢”工程能够真正的服务于人类。近几年来光催化技术得到了高速的发展,使得我们有理由憧憬其美好前景。

1.3 染料敏化太阳能电池

能源危机与环境污染对我国国民经济的可持续发展提出的挑战日益加剧,开发环保可再生新能源已经成为我国“十一五”规划中的重大方向。太阳能取之不尽,用之不竭,是一种洁净无污染可再生的绿色能源。大规模的光伏发电,不但可达到绿色环保的目的,而且会逐步改变我国传统能源结构,具有重大的社会和经济价值。

自从 1954 年美国贝尔实验室成功研制第一个实用的硅太阳能电池,并正式用于人造卫星电源以来,世界各国相继投入大量资金和人力,加强研究和开发,使光电转换取得了惊人的进展。但传统的固态光伏电池都涉及了精细和昂贵的工艺,极大限制了它们的大规模应用,所以光伏发电的首要问题是如何降低太阳能的成本。直到 1991 年 M.Grätzel 首次报导染料敏化半导体纳米晶薄膜太阳能电池(以下简称染料敏化太阳能电池, DSC)的研究工作,才为低成本太阳能电池的研制开辟了新的途径^[59]。同晶硅光伏电池相比,该电池最大的优势在于其制备工艺简单,成本低廉。正是凭借这一优势,染料敏化太阳能电池成为近年来太阳能光电转换领域的研究热点。

1.3.1 染料敏化太阳能电池的工作原理

1.3.1.1 染料敏化太阳能电池的组成及工作原理

染料敏化太阳能电池(DSC)主要由 TiO_2 纳米多孔半导体薄膜、光敏染料、 I^-/I_3^- 氧化还原电解质和 Pt 对电极四部分组成(图 1-7),其工作原理包括如下几个过程:

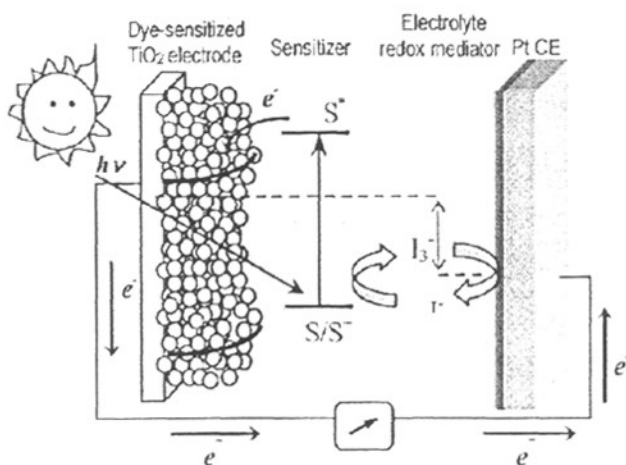
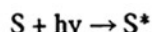
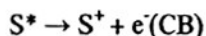


图 1-7 染料敏化太阳能电池的工作原理及组成

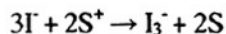
- 1、光敏染料吸收太阳光，由基态跃迁到激发态：



- 2、激发态染料向半导体导带注入电子，自身转化成氧化态染料；



- 3、氧化态染料被电解质中的 I^- 还原回基态， I^- 转化成 I_3^- ；



- 4、导带电子经过外电路到达 Pt 对电极，并在对电极将 I_3^- 还原回 I^- 。



值得注意的是还有两个暗电流产生的过程：

- 5、导带中的电子与氧化态染料之间的电荷复合(电子回传速率常数为 k_3)：



- 6、纳米晶膜中传输的电子与电解液中 I_3^- 的电荷复合(速率常数用 k_{et} 表示)：



只有染料激发态的寿命越长，才有利于光生电子向 TiO_2 导带的注入，才能使得光生电子-空穴有效分离。如果染料激发态的寿命很短，那么激发态的分子有可能还来不及将电子注入到半导体的导带中就已经通过辐射和非辐射衰减而跃迁回到了基态。 I^- 还原氧化态染料可以使染料再生，从而使染料不断的将电子注入到 TiO_2 的导带中。 I^- 离子还原氧化态染料的速率常数越大，电子回传被抑制的程度越大。电子在 TiO_2 薄膜中的传输速度越快，电子与 I_3^- 离子复合的速率常数 k_{et} 越小，那么电流损失就越小，光生电流就越大。

1.3.1.2 染料敏化太阳能电池的性能参数

1. 太阳常数以及太阳光谱^[68]

Absorption of light

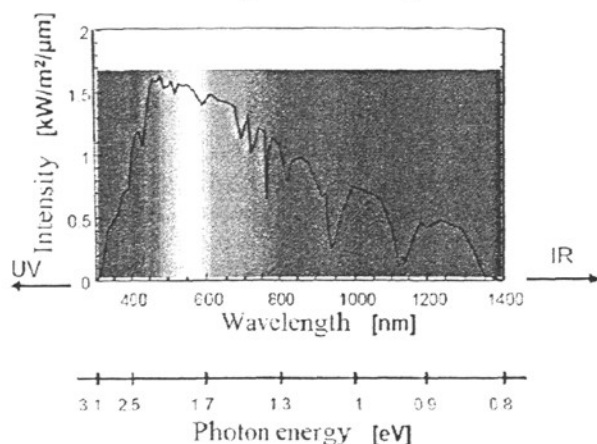


图 1-8 太阳光谱

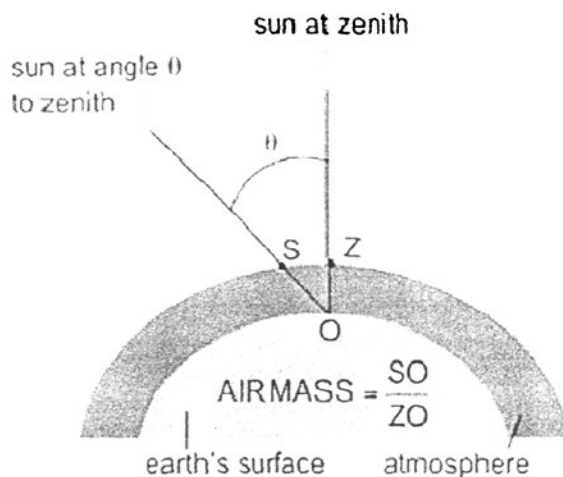


图 1-9 大气质量示意图

在没有大气吸收的条件下，距离太阳一个天文单位处（日地距离），与太阳垂直的面积上所得到的太阳辐射能量的数值被称为一个太阳常数（也就是太阳辐射通量），目前大家公认的太阳辐射通量的数值是 $135.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

由于大气层的存在，实际上在地面的任何地方都不可能排除大气吸收对太阳辐射的影响。在实际中测得的辐射光功率 P_m 既与测试的时间、地点有关，也和测试当时的天气情况有关。为了描述大气吸收对于太阳辐射能量以及光谱分布的影

响，所以引入了大气质量的概念。

定义当太阳当顶时垂直于海平面的太阳辐射穿过的大气高度为一个大气质量 (air mass, AM)。那么地球上任意位置 O 的大气质量为从海平线看太阳光穿过大气的距离(SO)与太阳在天顶时通过大气的距离(ZO)之比即 $AM=SO/ZO$ (见图 1-9)。太阳光谱受大气质量的影响很大，而在相同的大气质量下，太阳的辐射通量与天气的晴朗程度有关。由于光谱分布不同，会导致电池产生的光电流也不同，所以在报道电池的光电流-光电压特性参数时必须注明是在怎样的大气质量下得到的。

2. 光电流效率

光电流效率即是入射单色光子-电子转换效率 (monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, 缩写 IPCE), 定义为在单位时间内外电路中产生电子数 N_e 与单位时间内入射单色光子数 N_p 之比, 数学表达式为:

$$\begin{aligned} IPCE &= N_e / N_p = (1.241 \times 10^{-6} \times I_{sc}) / (\lambda \times P_{in}) \\ &= [1240 I_{sc} (\mu A/cm^2)] / [\lambda (nm) P_{in} (W/m^2)] \end{aligned} \quad (1-1)$$

其中, I_{sc} 为单色光照射下染料敏化电极所产生的短路光电流; λ 为入射单色光的波长; P_{in} 为入射单色光的功率。

3. I-V 曲线

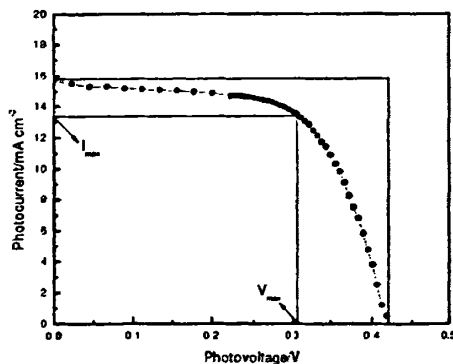


图 1-10 染料敏化太阳能电池的 I-V 曲线

如何判断一个染料敏化太阳能电池是否具有应用前景呢? 最直接的判断方法就是测定电池的输出光电流和光电压曲线, 即 I-V 曲线。典型的 I-V 曲线图如图 1-10 所示。下面对太阳能电池的相关性能参数进行介绍说明。

短路光电流 (I_{sc}): 电池处于短路状态时的光电流称短路光电流。

开路光电压 (V_{oc}): 电池处于开路状态时的光电压称为开路光电压。

填充因子 (ff): 电池具有最大输出功率 (P_{max}) 时的电流 (I_{max}) 和电压 (V_{max}) 的乘积与短路光电流和开路光电压乘积的比值称为填充因子。

$$ff = P_{\max} / (I_{sc} \times V_{oc}) = (I_{\max} \times V_{\max}) / (I_{sc} \times V_{oc}) \quad (1-2)$$

光-电转换效率(η): 电池的最大输出功率与输入光功率(P_{in})的比值称为光-电转换效率, 也叫能量转换效率。

$$\eta = P_{\max} / P_{in} = (ff \times I_{sc} \times V_{oc}) / P_{in} \quad (1-3)$$

从图 1-10 可以看出, I-V 曲线在纵坐标上的截距即为短路光电流, 而曲线在横坐标上的截距即为开路光电压。曲线拐点处与纵坐标、横坐标的截距分别对应着最大输出功率时的电流和电压, 另外该点所对应的矩形面积即为最大输出功率。具有短路光电流和开路光电压值的那一点(实际上没有这一点)所对应的矩形面积是电池理论上具有的最大功率。拐点所对应的面积(实际产生的最大功率)与最大面积(理论功率)之比即为填充因子, 是影响电池输出性能的一个重要参数。短路光电流和开路光电压是电池最重要的参数, 较高的短路光电流和开路光电压是产生较高能量转换效率的基础。对于短路光电流和开路光电压都相同的两个电池, 制约其效率大小的参数就是填充因子, 填充因子大的能量转换效率就高。

1.3.2 染料敏化太阳能电池的发展简介

能源在国民经济的发展中占据着重要的地位, 随着世界不可再生能源的减少以及人们环保意识的增强, 对于太阳能的利用得到了快速发展。作为可再生能源的太阳能, 有着其它能源不可比拟的优点。与石化燃料相比, 太阳能取之不尽, 用之不竭。太阳能的使用不会破坏地球热平衡, 对生态保护有利。与风能、水能相比, 利用太阳能的花费较低, 而且不受地理条件的限制。而与核能相比, 太阳能更为安全, 利用太阳能不会对环境造成任何的污染。因此从能源的合理利用和生态环境保护的角度出发, 太阳能的利用是极具潜力和吸引力的。

但是由于传统太阳能电池涉及精细、昂贵以及复杂的工艺, 导致生产成本低, 极大限制了其大规模的应用。直到 1991 年, M. Grätzel 教授的研究小组首次报道了关于染料敏化太阳能电池(简称 DSC 电池)的研究工作, 才为低成本太阳能电池的研制开辟了一条新的途径。这种电池是以纳米多孔 TiO_2 膜为半导体电极, 以多吡啶钌配合物作为染料, 并和适合的电解质以及对电极组成的, 在 1991 年 DSC 的效率取得了突破, 在太阳光下其光电转换效率达到 7.1%^[59]; 更重要的是其低廉的成本、简单的制作工艺以及稳定的性能, 其制作成本仅为硅太阳能电池的 1/5~1/10, 而寿命能在 15 年以上。Grätzel 等人^[60]在 1993 年再次报道了光电转换效率达 10%的染料敏化太阳能电池, 1997 年报道的效率更达到了 10%~11%, 电池短

路电流密度为 $18\text{mA}/\text{cm}^2$ ，开路电压为 720mV ^[70]。1998 年，Grätzel 等人^[71]研制出全固态 DSC，利用固体有机空穴传输材料取代液体电解质，其单色光光电转换效率达到 33%，从而引起了全世界的关注。在 1997 年的时候 DSC 就已经应用于电致变色器件^[72,73]。可以相信，在不远的未来，这种太阳能电池将进入到实用化的阶段为人们的生活以及工作提供便利。

1.3.3 染料敏化剂的简介

染料是染料敏化太阳能电池中的关键问题之一，染料的性能直接影响染料敏化太阳能电池的光电转换效率。

染料敏化太阳能电池的敏化染料一般要满足以下几个条件：

1、与阳光极上的二氧化钛具有良好的吸附性。

要求染料能够快速达到吸附平衡，而且不易脱落。染料分子要有 $-\text{COOH}$ ， $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ^[74-76]等易与 TiO_2 表面结合的基团。研究发现，染料上的羧基与二氧化钛膜上的羟基能够生成酯键，从而增强了二氧化钛导带 3d 轨道和染料 p 轨道电子的耦合，使电子转移更为容易^[77]。

2、具有尽量宽的可见光吸收带

光敏染料的吸收光谱应最大程度的与太阳光谱匹配，而且吸收率要高（或消光系数大），这样才能最大限度的利用太阳光。

3、能级匹配

在染料敏化太阳能电池中，染料激发态的能量应高于 TiO_2 导带，基态的能量要高于 TiO_2 价带，这样才有利于光生电子和空穴的传输；电解质的还原电势需要高于染料基态能量，这样电解质才能将染料还原，还原电势与 TiO_2 能级差越大越好，这样有利于提高电池的开路电压。

4、染料激发态寿命足够长，有高的电荷传输效率

激发态寿命越长，光生电子的量子产率越高。通过共价键在染料分子上引入电子给体后，可以加速光生空穴的界面转移，产生一个长寿命的电荷分离对，提高了电池光电转换效率。

目前，效果比较好、性能比较稳定的光敏染料都是多吡啶钌的配合物，但是该类染料需要用到稀有金属钌，导致其价格比较昂贵，而且合成复杂等缺点。所以人们逐渐开始关注有机染料的研究，有机染料具有合成简单、价格便宜等特点。卟啉类敏化剂是其中的研究热点之一。

1.3.4 卟啉类敏化剂的简介

卟啉化合物具有良好的光、热和化学稳定性，在可见光区有很强的吸收光谱。光合作用几乎是整个生物界物质和能量的来源，对于整个地球都是极其重要的。而卟啉衍生物叶绿素在光合作用中是光能转换的反应中心，能够将太阳能转化成化学能，这其中的关键因素就是叶绿素受光激发产生的电荷分离态寿命可长达1 s，能够实现电子-空穴对的有效分离，这是电荷有效输出的重要前提。

研究发现，在染料敏化太阳能电池中不论电子注入到 TiO_2 导带的效率还是速度，卟啉化合物的表现都不逊于多吡啶钌类化合物。卟啉激发态和导带电子大约在几个微秒左右复合，但是这段时间足够电解质中的电子将卟啉染料还原。这些研究结果表明，卟啉化合物是潜在的太阳能电池光敏染料。目前研究最多卟啉染料光敏剂是间位-四(对羧基苯基)卟啉(TCPP)及其金属配合物(M-TCPP)，其分子的激发态寿命较长(大于1 ns)，而HOMO和LUMO能级高低比较适合，是较为理想的潜在DSC光敏染料。Grätzel和Fox等报道了利用Zn-TCPP敏化纳米 TiO_2 薄膜电池的IPCE(B带)=42%^[78]，但是总光电转换效率没有报道；Boschloo和Goossens报道了其光电转化效率 η 为1.1%，(IPCE(B带)=40%)^[79]。间位-四对苯磺酸基卟啉锌(Zn-TSP)染料敏化纳米晶 TiO_2 电池的IPCE高达99.4%，这一数值超过了多吡啶钌配合物敏化电池的^[36]。原卟啉 H_2TCPP 混合去氧胆酸(DCA)作为染料共同敏化纳米晶 TiO_2 ，在AM1.5标准光源照射下，电池IPCE=55%， η =3.5%^[37]。

虽然在液体电解质的染料敏化太阳能电池中卟啉类染料电池的光电转化效率还比不上多吡啶钌配合物的，但是在固体电池中，卟啉显示了其优点。通过对卟啉进行修饰，可以使卟啉分子同时与纳米 TiO_2 和固体电解质紧密结合，有利于电子的传输，可获得性能更为优良的固体太阳能电池。Grätzel研究了ZnP-1和ZnP-2(如图1-11)，发现它们的HOMOs比N3更负一些，这就使得它们的激发态比多吡啶钌配合物更容易还原。ZnP-1和ZnP-2的固体DSC的光电转化效率 η 分别是2.5%和3%，其中ZnP-2的IPCE达到65%(B带)，大大超过多吡啶钌配合物的固体电池(IPCE=40%)。固体染料敏化太阳能电池的光电转化效率通常只有液体的一半，由于卟啉在固体太阳能电池中优异的表现，促使人们进一步对卟啉进行修饰，以优化固体卟啉敏化纳米晶太阳能电池^[80]。在液接光电池中卟啉类染料的表现也已接近多吡啶钌配合物染料。ZnP-2的液接DSC在B带的IPCE是90%，比多吡啶钌(85%)还要高。ZnP-1敏化电池的IPCE(B带)=85%，光电转化效率 η =5.6%^[38]。卟啉化合物具有稳定的光、热和化学性质，摩尔吸光率也比多吡啶钌类化合物高，合成简

单，不需要贵金属，成本较低。因此，卟啉化合物作为光敏染料，一直都是大家研究的热点。

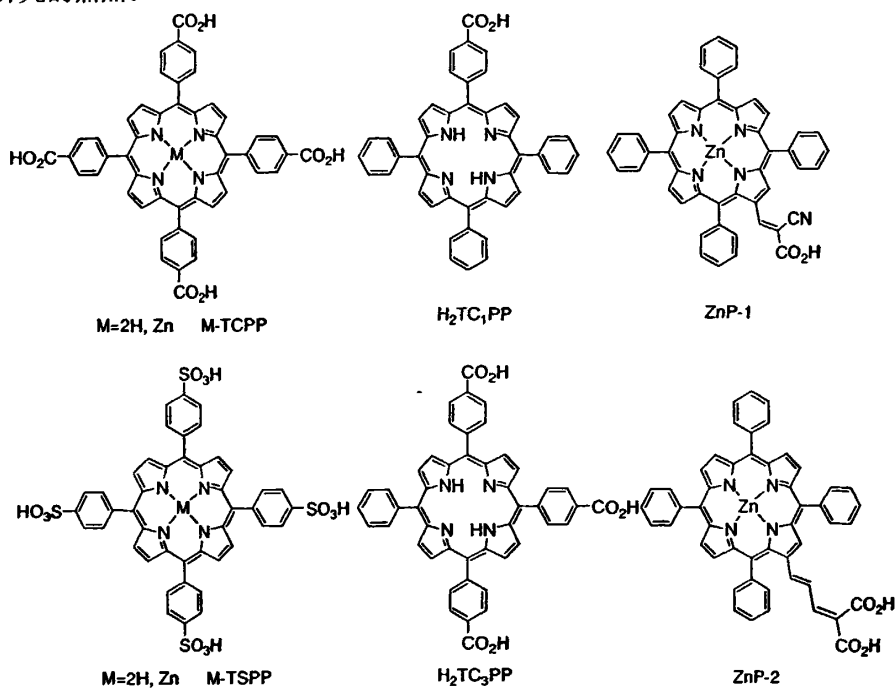


图 1-11 卟啉类染料的结构

1.4 本论文的选题和研究内容

1、卟啉及其金属配合物因其具有独特的共轭结构、较小的 HOMO-LUMO 能级差、良好的化学稳定性和优异的光电性能使其呈现出特殊的光谱学、电化学和其它物理化学性能，因此，它们在分子元器件、光电转换、能量传递、非线性光学材料、生物化学传感器中具有广泛的应用前景。本论文通过 Schiff-base 缩合的方式在卟啉环上连接其它共轭基团制备了具有大 π 共轭体系的 D-A 型卟啉化合物，采用质谱、核磁、红外以及元素分析等手段对目标化合物进行结构表征，实验结合理论研究了它们的光、电性质，以及分子内的部分电荷转移，为卟啉在光电器件中的应用研究提供有益的参考。

2、 TiO_2 具有高催化活性、稳定性、环境友好、成本较低等优点，但其存在对可见光利用率低的致命缺点，加上 TiO_2 尺寸到达纳米级导致吸收光谱的蓝移，进一步限制了其实际应用的发展。染料敏化 TiO_2 后可拓宽其光谱响应范围至可见光区域，这是利用太阳光中的可见光进行光解水制氢的有效途径之一，对保护环境和

促进社会发展,无疑都具有重要的现实意义。目前国内外关于卟啉类染料敏化纳米TiO₂光解水制氢的研究报道很少。本论文采用溶胶-凝胶法制备了四苯基卟啉锌与碳管共敏化掺杂纳米TiO₂光催化剂,通过热重分析、透射电镜、X 射线粉末衍射和紫外-可见漫反射光谱对光催化剂的物理性质进行了表征,并进行可见光光解水制氢性能的研究。

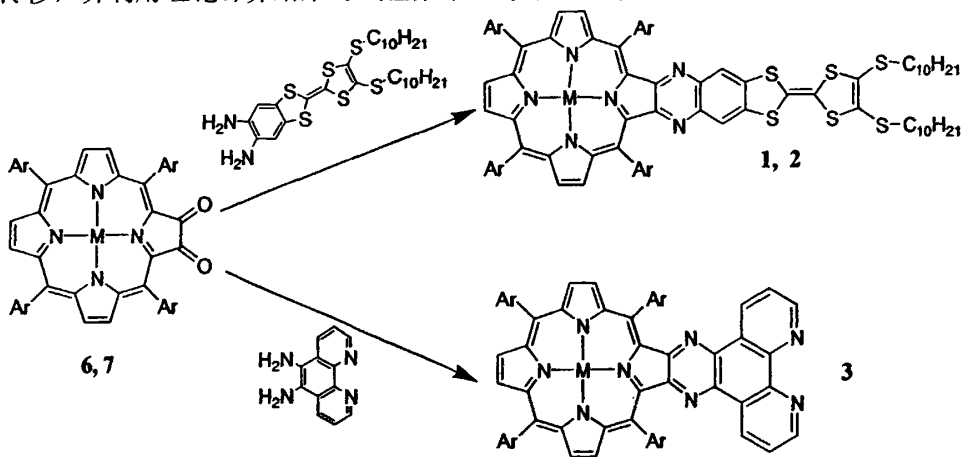
3、由于工艺简单,成本低廉等优点,染料敏化太阳能电池成为人们研究的热点。目前效果较好的光敏染料大多数都是多吡啶钌配合物,但是由于合成和提纯困难,且需要使用贵金属钌,所以限制了其大规模的使用。有机染料由于易于设计合成、价格便宜成为潜在的光敏染料,其使用有望提高电池的效率和降低电池的成本。本论文设计合成了以罗丹宁-3-乙酸为电子受体、四苯基卟啉锌为电子给体的 D-A 型光敏染料化合物;并通过 p-p 相互作用得到了化合物 **1** 和四苯基卟啉锌与碳管形成的复合染料,并将它们用于 DSC 中,初步研究了电池的光电转换性能。

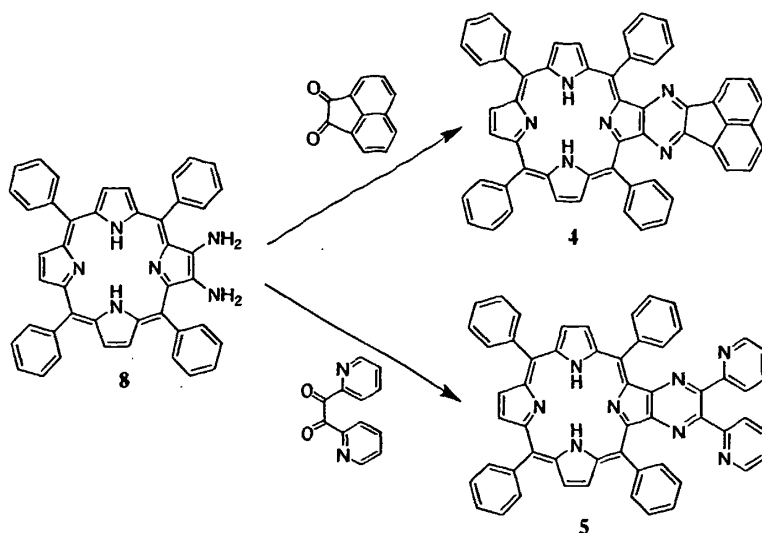
第二章 D-A 型共轭卟啉化合物的制备及其光电性质研究

2.1 引言

近年来, D-A型卟啉在分子电子器件、光电转换等方面的研究引起大家的广泛关注^[81]。构建和扩展D-A型卟啉的芳香共轭体系,能改变和优化卟啉分子的各种光、电学参数,从而对其基态和激发态、氧化还原行为等重要的理化性质施加影响,在卟啉功能材料的理论研究和实际应用中已经占有非常重要的位置。利用卟啉大环的自身框架组成及其连带官能团的反应活性进行化学修饰,则可以有效地合成具有大p共轭结构的D-A型卟啉。其中通过Schiff-base缩合的方式比较容易得到具有大p共轭体系的D-A型卟啉化合物,其合成策略是首先制备邻位二酮卟啉、邻位二氨卟啉,然后与带有二酮和二胺基团的具有共轭结构的化合物缩合,得到共轭体系延伸的结构。

基于以上的考虑,我们设计并合成了五个具有大 p 共轭结构的非对称性的 D-A 型卟啉分子 (1, 2, 3, 4, 5)。主要从光、电性质的测试来研究它们分子内电荷转移,并利用理论计算结果与试验数据进行了对比印证。





化合物1、6: M=Cu, Ar=Ph; 化合物2、3、7: M=Ni, Ar=4-decaneoxyphenyl

图2-1 化合物1, 2, 3, 4, 5的结构及合成路线

2.2 实验部分

2.2.1 仪器及试剂

Finnigan LCQDECA质谱仪。Shimadzu的UV-1700型紫外可见分光光度计(二氯甲烷为溶剂,浓度为 10^{-5} mol/L)。Carlo-Erba-1106型元素分析仪。BRUKER OPTICS公司的Tensor 27型红外光谱仪。DTG-60型差示扫描量热仪(升温 and 降温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。X-4 数字显微熔点测定仪。电化学数据采用CHI660C电化学工作站测定,一室三电极体系,以两铂电极分别作为工作电极和对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,四丁基六氟磷酸铵($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)为电介质,扫描速率为 100 mV/s (二氯甲烷为溶剂,化合物的浓度为 10^{-3} mol/L,测定前,工作电极经打磨抛光清洗)。

实验中所用的苯甲醛,对羟基苯甲醛,正癸烷基溴,吡咯,丙酸,醋酸铜,醋酸镍,氨基钠,硫酸,四氢呋喃,氢氧化钾,硼氢化钠,10%钯碳,醋酸,酸酐,氯仿, N,N-二甲基甲酰胺,乙醇, 甲醇, 邻菲罗琳, 二氯甲烷, 二氧化硒均为分析纯,购自成都金山化学试剂有限公司。2,2'-吡啶酮、茚酮均购自Aldrich。

2.2.2 目标化合物的制备

2.2.2.1 化合物 1 的制备

根据文献^[82]制备。将 50 mg (0.071 mmol) 化合物 6^[83]与 45 mg (0.071 mmol) TTF 二胺^[82]加入到 20ml 乙醇（再加入少许冰乙酸）中，在氮气保护下回流 3 h。冷却后过滤，固体被收集，过硅胶柱，以二氯甲烷/石油醚（1: 2, v/v）为淋洗剂，收集主要色带，旋干溶剂，二氯甲烷与甲醇重结晶得到暗紫色粉末化合物 1。yield: 65%, IR: S (1153.0, 2921.9) ;M (744.8, 1003.9, 1347.6, 1443.1, 2850.9) ;W (581.2, 701.6, 795.6, 867.6, 1077.7, 1215.0, 3054.1, 3441.1) MS: m/z 1299 (M)⁺, calcd for C₇₄H₇₀N₆S₆Cu 1299; elemental analysis calcd (%) for C₇₄H₇₀N₆S₆Cu: C 68.40, H 5.43, N 6.47; found: C 68.09, H 5.52, N 6.48.

2.2.2.2 化合物 2 的制备

化合物 2 的制备方法与化合物 1 类似，用化合物 7^[83]与 TTF 二胺反应制得。得到黑色粘性化合物 2。yield: 60%, IR: S (1240.44, 2851.41, 2922.42) M (792.32, 1169.44, 1458.62, 1502.35, 1355.17) W (716.14, 1005.33, 1284.17, 1606.27) .MS: m/z 1918 (M+H)⁺, calcd for C₁₁₄H₁₅₀N₆O₄S₆Ni 1917; elemental analysis calcd (%) for C₁₁₄H₁₅₀N₆O₄S₆Ni: C 71.33, H 7.88, N 4.38; found: C 71.06, H 7.59, N 4.34.

2.2.2.3 化合物 3 的制备

化合物 3 的制备方法与化合物 1 类似，用化合物 7 与邻菲罗啉二胺^[84]反应制得。得到黑色粉末化合物 3。yield: 60%, IR: S (2924.76, 1241.38, 2852.82) M (804.07, 1006.27, 1176.49, 1351.41, 1460.5, 1509.4, 1602.5, 1738.4) W (718.96, 1071.16, 1106.9, 1573.35, 3038.1) . MS: m/z 1501 (M+H)⁺, calcd for C₉₆H₁₁₂N₈O₄Ni 1500; elemental analysis calcd (%) for C₉₆H₁₁₂N₈O₄Ni: C 76.83, H 7.52, N 7.47; found: C 76.47, H 7.95, N 7.48.

2.2.2.4 化合物 4 的制备

根据文献^[85]制备。将 50 mg (0.078 mmol) 化合物 8^[85]与 14 mg (0.078 mmol) 卟吩加入到 20 ml 乙醇（再加入少许冰乙酸）中，在氮气保护下回流 4h。冷却后过滤，固体被收集，过硅胶柱，以二氯甲烷/石油醚（2: 3, v/v）为淋洗剂，收集第一主要色带，旋干溶剂，二氯甲烷与甲醇重结晶得到紫色粉末化合物 5。yield: 65%; MS: m/z 791(M+H)⁺, calcd for C₅₆H₃₄N₆ 790; Anal. calcd for C₅₆H₃₄N₆: C 85.04,

H 4.33, N 10.63; found: C 84.86, H 4.25, N 10.89.

2.2.2.5 化合物 5 的制备

化合物 5 的制备方法与化合物 4 类似, 用化合物 8^[85]与 2, 2'-吡啶酮反应制得。得到紫色粉末化合物 5。yield: 55%, MS: m/z 821(M+H)⁺, calcd for C₅₆H₃₆N₈ 820; Anal. calcd for C₅₆H₃₆N₈: C 81.93, H 4.42, N 13.65; found: C 81.80, H 4.51, N 13.69.

2.3 结果与讨论

2.3.1 热分析

对化合物 1 和 3 进行了热失重 (TG) 测试 (如图 2-2)。

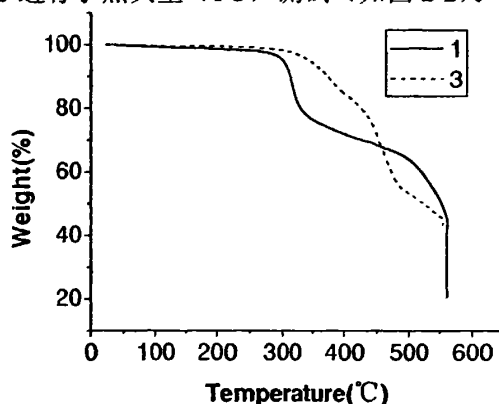


图2-2 化合物1和3的热失重曲线

从上图可以看到, 化合物 1 和 3 分别在 280°C 和 300°C 左右之前热分解曲线下下降很小, 说明只有有机溶剂和水分的蒸发, 化合物在此温度前热稳定较好。但是随着温度进一步升高热分解曲线有一个大的转折, 曲线下下降速率很快, 失重很明显, 这是由于化合物中某些化学键断裂造成的。差不多在 550°C 热分解曲线开始笔直下降, 说明两化合物碳化。

对具有长链的化合物 2 和 3 进行了差示扫描量热法(DSC)测试, 研究它们是否具有液晶性质, 发现只有化合物 3 具有液晶性。

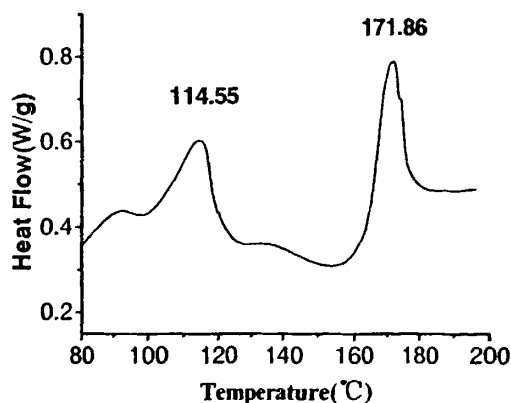
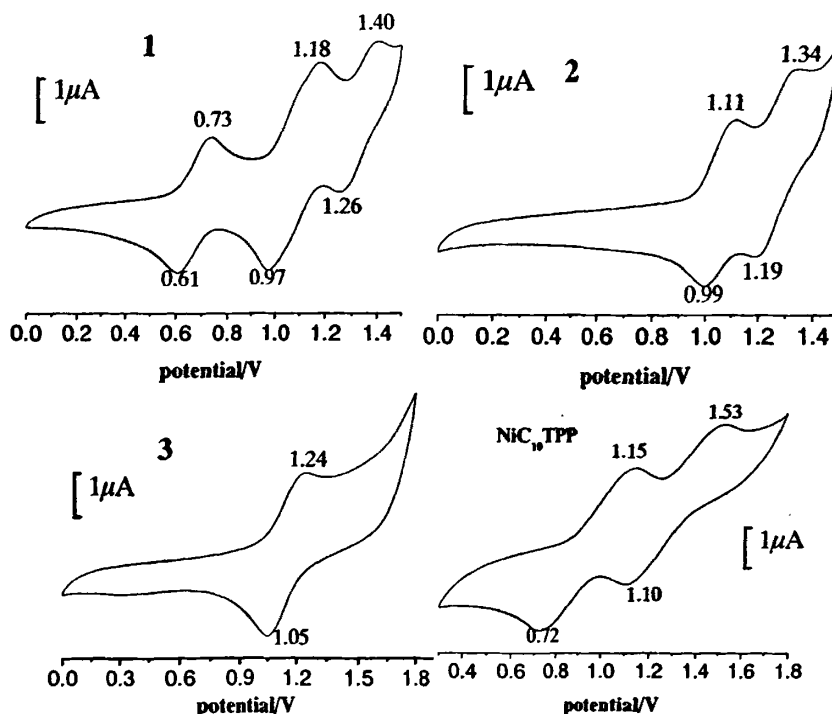
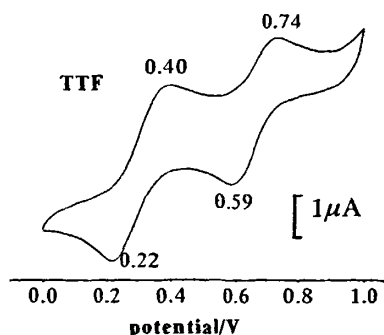


图2-3 化合物3的DSC 曲线

图2-3为化合物3的DSC曲线。化合物3升温过程中有两个相转变，一个中介相，有两处吸收峰分别在114°C and 172°C左右，分别对应于crystalline-liquid crystalline (LC)-isotropic transition。液晶相变区间 $\Delta T = 57.31^\circ\text{C}$ 。从以上分析可知，化合物3属于升温单变液晶。

2.3.2 电化学性质



图2-4 化合物1、2、3、NiC₁₀TPP以及TTF的循环伏安图

从图2-4中可知, 化合物1在正电位范围内有三对可逆的电子氧化还原过程, 其氧化还原半波电位分别为 $E_{1/2}=0.67$ 、 1.08 和 1.33 V, 分别对应于TTF单元和卟啉部分的得失电子过程。由于卟啉部分的吸电子效应, 导致TTF部分的电子云密度降低, 使得氧化电位发生明显正移, 同时卟啉部分的氧化电位负移。从这个结果证实了在化合物1分子内存在从TTF单元向卟啉单元的部分电荷转移。

化合物2在正电位范围内有两对可逆的电子氧化还原过程, 其氧化还原半波电位分别为 $E_{1/2}=1.05$ 和 1.27 V, 分别对应于TTF单元和卟啉环的得失电子过程。没有TTF单元取代的卟啉(NiC₁₀TPP)在正电位范围内也有两对可逆的电子氧化还原过程, 其氧化还原半波电位分别为 $E_{1/2}=0.94$ 和 1.32 V, 分别对应于卟啉环上失电子过程。同NiC₁₀TPP相比, 化合物2的氧化电位都有明显的负移同时还原电位都有明显正移, 这是由于TTF单元的强给电子效应, 致TTF部分的电子云密度降低, 使得氧化电位发生明显正移, 同时卟啉部分的氧化电位负移。从这个结果也证实了在化合物2分子内存在从TTF单元向卟啉单元的部分电荷转移。

化合物3在正、负电位范围内各有一对可逆的电子氧化还原过程, 其氧化还原半波电位分别为 $E_{1/2}=1.14$ 和 -1.41 V。同NiC₁₀TPP的第一氧化电位相比, 化合物3在正电位区间的氧化电位有明显正移, 这是由于邻菲罗啉取代基部分的吸电子效应, 导致卟啉环难氧化。从这个结果也证实了在化合物3分子内存在从卟啉单元向邻菲罗啉取代基部分的部分电荷转移。

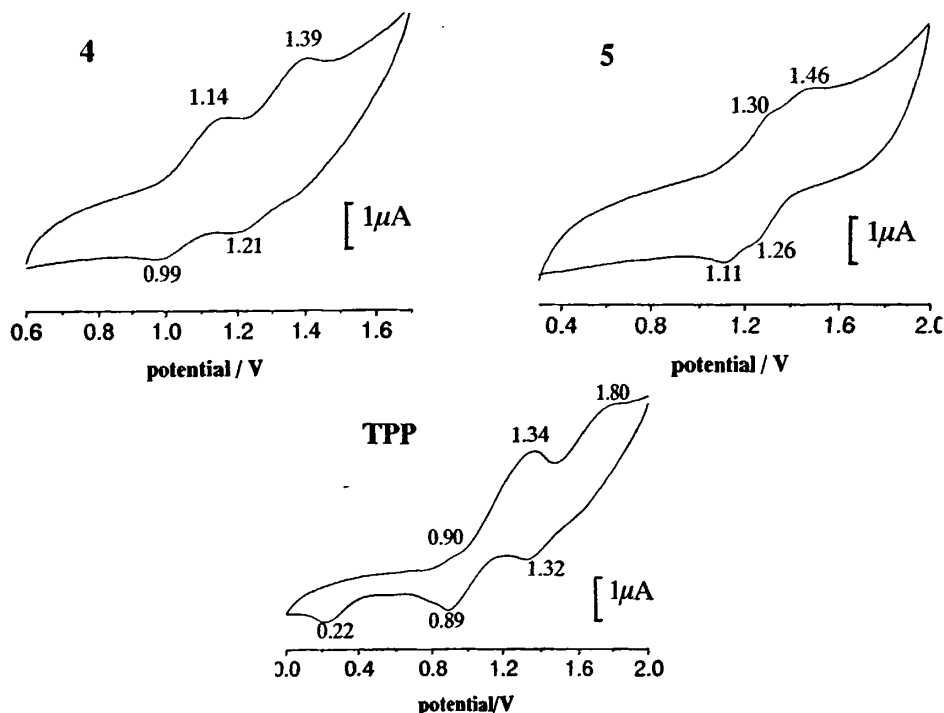


图2-5 化合物4、5以及TPP的循环伏安图

从图2-5可知, 化合物4和5在正电位范围内有两对准可逆的电子氧化还原过程, 其氧化还原半波电位分别为 $E_{1/2}=1.07$ 、 1.30V 和 1.21 、 1.36V , 对应于卟啉环上得失电子的过程。没有取代基的四苯基卟啉 (TPP) 在正电位范围内也有三对准可逆的电子氧化还原过程, 其氧化还原半波电位分别为 $E_{1/2}=0.56$ 、 1.12 和 1.56V 。同TPP相比, 化合物4和5的第一氧化电位都有明显的正移同时第一还原电位都有明显负移, 这是由于相对于取代基而言, 卟啉单元具有给电子效应, 使得卟啉环上的电子云密度降低, 导致卟啉环难氧化易还原。与化合物5比较, 化合物4的两个氧化还原电位都发生了负移, 说明化合物4较化合物5被更容易氧化, 这可能由于吡啶酮上氮原子有一对孤电子没有参与共轭, 具有吸电子作用, 比萘醌的吸电子效应大所导致。从以上分析的结果证实了在化合物4和5分子内存在从卟啉单元向取代基部分的部分电荷转移。

化合物的循环伏安数据列于表2-1中。

表2-1 化合物的半波电位 $E_{1/2}$ /V(vs. Ag/AgCl)

化合物	E_{red}^2 (V)	E_{red}^1 (V)	E_{ox}^1 (V)	E_{ox}^2 (V)	E_{ox}^3 (V)
1		-1.32	0.67	1.08	1.33
2	-1.45	-0.81	1.05	1.27	
3		-1.41	1.14		
4			1.07	1.30	
5			1.21	1.36	

2.3.3 吸收光谱

化合物的紫外可见吸收光谱图和光谱数据见图 2-6 和表 2-2。化合物 4、5 是标准的没有配位金属离子卟啉的特性吸收：包括 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带。其余 3 个化合物 Q 带减少了 1 个，造成 Q 带减少的原因主要是由于卟啉环内配位金属离子后，整个分子的对称性会增强，引起了电子能级简并度增加而轨道能级分裂数减少，最终导致了电子跃迁种类减少，因此 Q 带数目减少了一个。另一个变化是化合物 1、2 分别在 442 和 450nm 处各出现了一个新的小肩峰，这也是由于卟啉分子的结构对称性发生变化所引起的。化合物 3 在 412nm 左右出现一个新的 Soret 带吸收峰，这同样也是由于金属离子配位后卟啉结构对称性变化引起的。

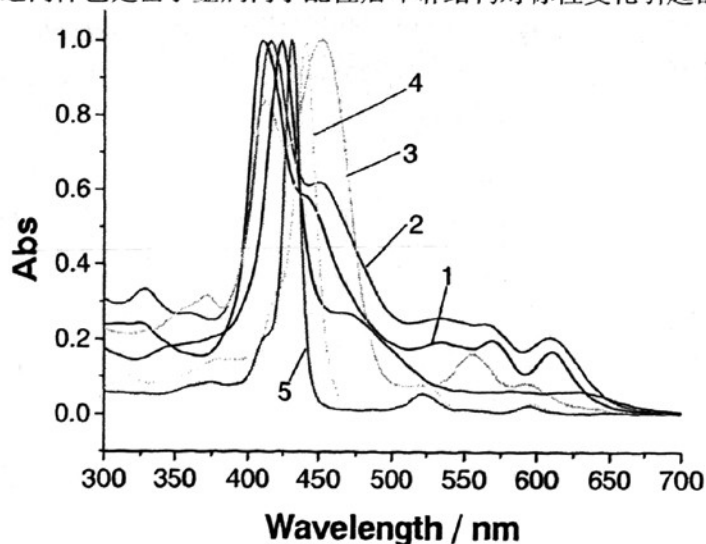


图2-6 化合物1、2、3、4、5的紫外可见吸收

表2-2 化合物1、2、3、4、5的紫外可见吸收数据

化合物	Soret band (nm)	小肩峰	Q band (nm)
1	410	442	534, 569, 610
2	416	450	534, 563, 609
3	412, 452		518, 556, 593
4	441		524, 556, 570, 654
5	431		522, 557, 594, 651

从图 2-6 和表 2-2 可知,除了化合物 3 由于分子构型上的不同有 2 个 Soret 带吸收峰,其它的 4 个化合物都只有一个 Soret 带吸收峰,最大吸收波长的大小顺序为: $4 > 5 > 2 > 1$ 。根据分子轨道理论,共轭效应使 p 电子进一步离域,在整个共轭体系内流动,这种离域效应使得轨道具有更大的成键性,从而降低了能量,使 p 电子容易激发,吸收带的最大吸收波长向长波方向移动(红移)。从化合物结构上来说 1 和 2 都各包含一个卟啉和四硫富瓦烯(TTF)单元,化合物 2 由于在中位取代基上有烷氧基,由于它的给电子效应使得卟啉环电子云密度增大,导致最大吸收波长较化合物 1 红移了 6nm。而对于化合物 4, 5, 分子结构中都有相同的卟啉单元,只有引入的共轭基团不同,分别为茚醌和吡啶酮单元,虽然吡啶酮基团上有氮原子的存在应该电子离域性更好,吸收发生红移,但是实验得到数据是化合物 5 的最大吸收较化合物 4 红移,得到这样的结果是因为体系的共轭程度除了给、受电子的影响外,还要受化合物空间结构的共面性影响。虽然化合物 4 的有吸电子效应,但是在空间结构上却没有化合物 5 的共面性好,在本章的理论计算部分得到化合物 5 的空间结构几乎是共平面的,而化合物 4 由于两个吡啶酮上 N 原子的排斥,造成其卟啉环的共面性没有化合物 5 的好。共平面的分子构型将有利于增强分子内各部分的共轭程度,进而有利于扩大电子的离域程度,有利于最大吸收红移。所以化合物 4 的最大吸收波长较化合物 5 红移了 10nm 左右。

利用化合物的最大吸收波长根据公式 $E_g = hc/\lambda = 1239.85/\lambda$ 可以计算出各化合物能级差,列于表 2-3。

表2-3 由化合物紫外可见吸收计算的能级差(eV)

化合物	1	2	3	4	5
E_g	3.0240	2.9804	2.7430	2.8115	2.8767

2.3.3.1 电化学氧化下化合物吸收光谱

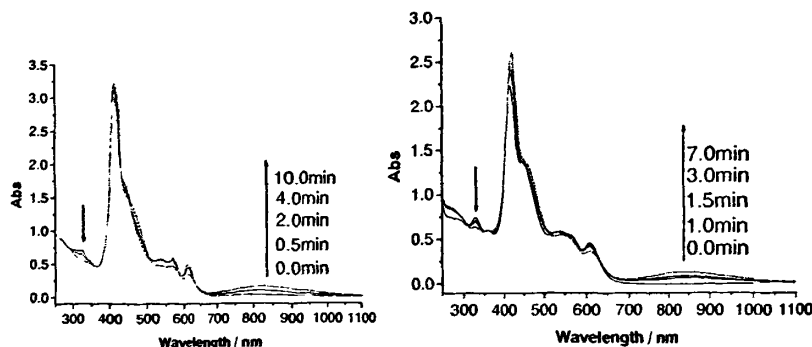


图2-7 化合物1（左）和2（右）在外加1.5V电压下的吸收光谱

采用电化学-紫外可见联用研究化合物 1、2 在外加 1.5V 电压的吸收光谱的变化。从图 2-7 可以看出，在 1.5V 电压的作用下化合物 1 在 680-1100nm 范围内出现了一个新的宽吸收带，而且吸收带的强度随着外加电压时间的增加而最强；同时 324nm 左右处（即 TTF 的吸收峰）的吸收峰强度随着外加电压时间的增加逐渐变弱。化合物 2 与化合物 1 有类似的结果。

造成这样的结果的原因是因为在外加电压的作用下，TTF 单元被氧化形成了 TTF 自由基阳离子 (TTF^+)，新出现的宽吸收带就是其特征吸收，随着氧化时间的增加吸收峰越加明显；正是由于 TTF 单元被氧化造成了在 320nm 左右处的 TTF 的吸收峰变弱。

2.3.3.2 化学氧化下化合物吸收光谱

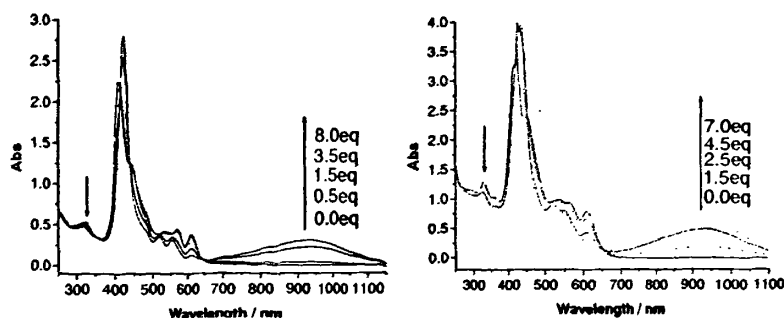
1、NOPF₆的氧化图2-8 化合物1（左）和2（右）在NOPF₆氧化下的吸收光谱

图 2-8 分别为化合物 1 和化合物 2 在 NOPF₆氧化下的吸收光谱。从图中可知

利用 NOPF_6 氧化得到的结果与电化学氧化的是一致的,也是出现了属于 TTF^+ 的一个宽的吸收带,并随 NOPF_6 量的增加而强度增强; TTF 的吸收峰强度也随着 NOPF_6 量的增加逐渐变弱。

2、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 氧化

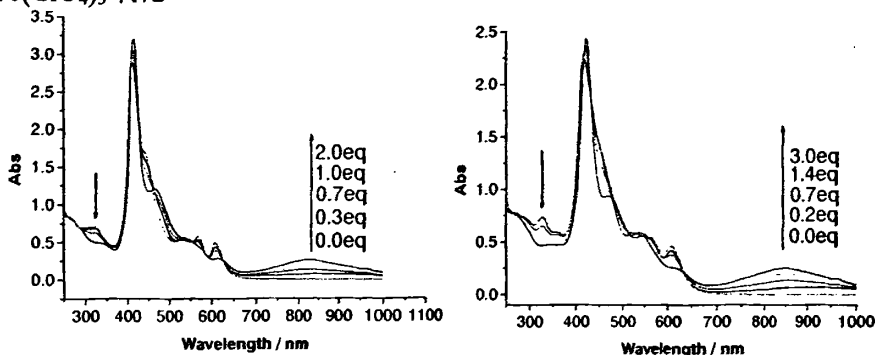


图2-9 化合物1(左)和2(右)在 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 氧化下的吸收光谱

从图 2-9 中可知, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 作为氧化剂氧化化合物 1 和 2 得到的吸收光谱与电化学和 NOPF_6 氧化的结果是一样的。

2.3.4 荧光光谱

进行荧光发射光谱测试,发现化合物 1, 2, 3 没有荧光发射,只有化合物 4, 5 具有荧光发射峰。

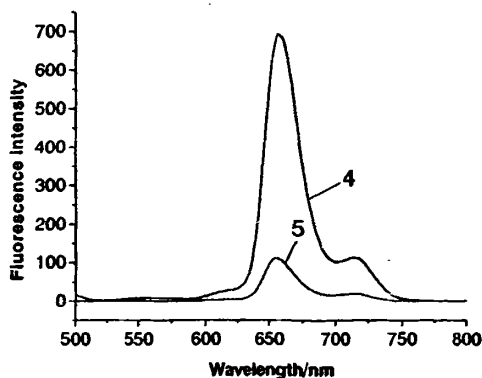


图2-10 化合物4, 5的荧光光谱

导致化合物 1, 2, 3 荧光淬灭的原因是由于配位金属离子的电子构型。由于 Cu 离子具有开壳型顺磁性电子构型,外层电子结构的 d 轨道呈单电子状态,与卟啉核配位后仍呈单电子构型,卟啉环共轭体系被破坏,不产生荧光; Ni 离子具有

开壳层反磁性电子结构，外层电子结构的 d 电子层部分充满，与卟啉形成金属卟啉配合物后，也不发射荧光。

化合物 4 的荧光发射峰分别在 657nm 和 715nm 左右，化合物 5 的荧光发射峰分别在 656nm 和 714nm 左右（图 2-10）。化合物 4 的荧光强度远大于化合物 5 的，这是由于化合物 5 取代基上氮原子的存在使得它的吸电子效应比化合物 4 取代基的大，得卟啉大环的平均电子密度更低，而且共面性也较化合物 4 差（理论计算部分涉及），削弱了卟啉大环的 p 共轭体系，导致卟啉分子 S_1-T_1 的能级差减小，系间穿越效应增强，导致其荧光强度减弱。

2.3.5 理论计算

为了进一步从理论上对卟啉化合物进行研究，利用密度泛函理论方法在 Gaussian03^[126]程序上对所有化合物的结构进行优化。

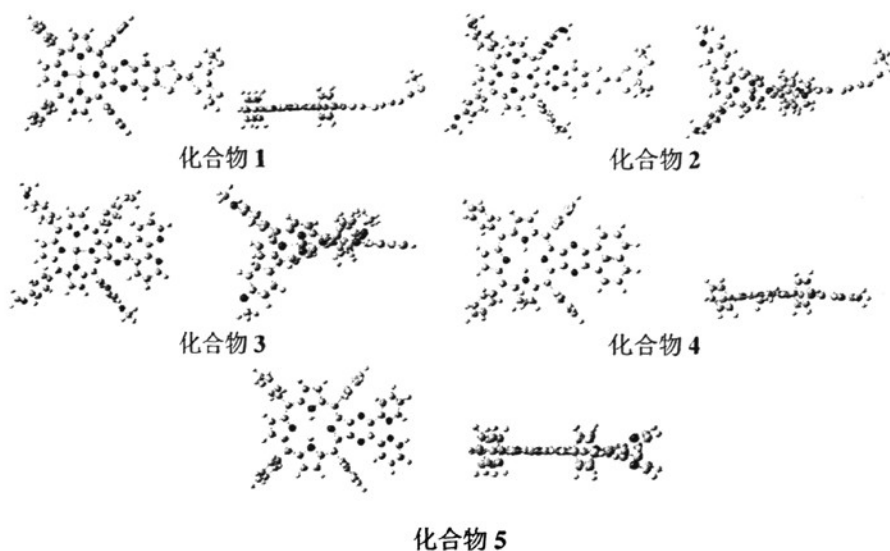


图2-11 化合物1、2、3、4和5的构型优化图

从图 2-11 中的分子优化构型来看，化合物构型的平面性大小顺序为 $4 > 5 > 1 > 3 > 2$ 。化合物 4 在基态时处于几乎完全平面的构型，这种平面的分子构型将有利于增强分子内各部分的共轭程度，进而有利于扩大电子的离域程度，有利于分子内的部分电荷转移，也有利于吸收红移。

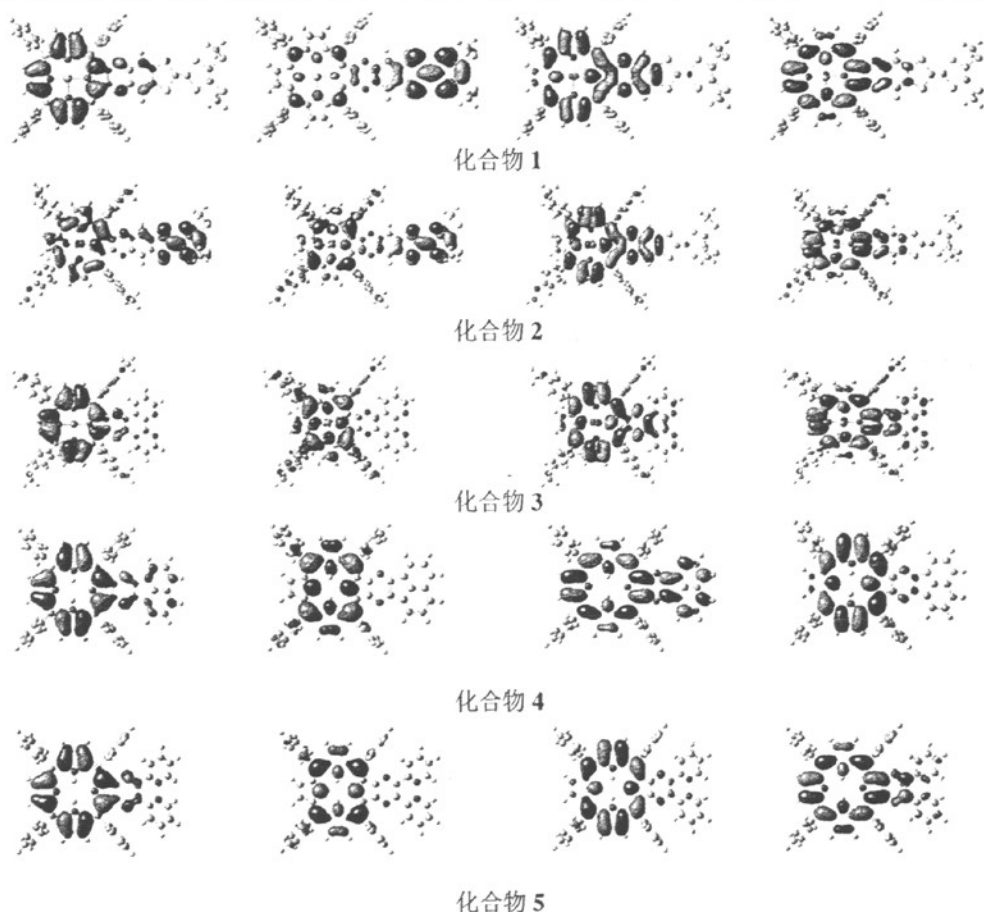


图2-12 化合物1、2、3、4、5的前线轨道分布图

(从左至右分别为HOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1)

图 2-12 为化合物的前线轨道分布图。从电子云的分布来看，化合物的分子内都存在不同程度的部分电荷转移。由于在卟啉环上引入了具有不同给、受电子能力的基团，使得共轭体系扩大，有利于电子的离域程度的扩大，有利于分子内的部分电荷转移。从前线轨道分布图上也可知，化合物 1、2 的 HOMO 轨道电子云主要集中在卟啉环和 TTF 部分，LUMO 轨道电子云则向卟啉方向转移，即当分子受激发时可发生从 TTF 到卟啉部分的分子内部分电荷转移。这是由于 TTF 的给电子能力要强于卟啉造成的。其它分子的 HOMO 轨道电子云主要集中在卟啉环部分，而 LUMO 轨道电子云则向取代基共轭部分方向移动，即当分子受激发时可发生从卟啉环到附加共轭部分的分子内部分电荷转移，这是由于卟啉的给电子能力比取代基的强造成的。

表 2-4 列出了 5 个化合物的前线分子轨道能级数据。

表 2-4 化合物的前线分子轨道的能级差 (eV)

化合物	HOMO-1- LUMO+1	HOMO-1- LUMO	HOMO- LUMO+1	HOMO- LUMO
1	3.0205	2.6667	2.9933	2.6395
2	2.9933	2.6667	2.9116	2.5851
3	3.0205	2.8300	2.8572	2.6667
4	2.9661	2.8572	2.6940	2.5851
5	2.9933	2.9661	2.7212	2.6940

把表 2-4 中的分子轨道能级差的数据与由紫外可见吸收光谱计算的化合物能级差 (表 2-3) 进行比较, 将能相对应的数据列于表 2-5 中。

表 2-5 实验与理论计算的能级差数据对比

化合物	1	2	3	4	5
实验数据	3.0240	2.9804	2.7430	2.8115	2.8767
理论数据	HOMO-1- LUMO+1 (3.0205)	HOMO-1- LUMO+1 (2.9933)	HOMO- LUMO (2.6667)	HOMO-1- LUMO (2.8572)	HOMO-1- LUMO (2.9661)

当一个电子从低能级跃迁到较高的能级时, 该电子需要吸收相应波长的光才能做到。这个关系可以用一个经典的公式来表示: $E_g = 1239.85/\lambda$, 因此需要吸收光的波长 $\lambda = 1239.85/E_g$ (nm)。根据表 2-4 中所列化合物的前线轨道能级差可计算出相应的吸收波长 (列于表 2-6 中)。

表 2-6 前线分子轨道的能级差计算出相应的吸收波长 (nm)

化合物	HOMO-1- LUMO+1	HOMO-1- LUMO	HOMO- LUMO+1	HOMO- LUMO
1	410.5	464.9	414.2	469.7
2	414.2	464.9	425.8	479.6
3	410.5	438.1	433.9	464.9
4	418	433.9	460.2	479.6
5	414.2	418.0	455.6	460.2

通过表 2-3, 2-5, 2-6 比较, 可知: 化合物 **1**、**2**、**3**、**4** 的实验值和计算值结果比较一致, 化合物 **1**、**2** 在紫外可见最大吸收处发生的电子跃迁最有可能的是 HOMO-1 到 LUMO+1 的跃迁; 化合物 **3** 发生的是 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁; 化合物 **4** 发生的是 HOMO-1 到 LUMO 的电子跃迁。只有化合物 **5** 不一致, 由紫外可见吸收计算的结果对应理论计算的结果是发生了从 HOMO-1 到 LUMO 的电子跃迁, 但是由理论计算得到的结果是发生从 HOMO 到 LUMO+1 的电子跃迁, 这可

能是由于实验测得的紫外-可见吸收光谱是在溶液中测量的，而计算所得的吸收光谱是在真空条件下的数值，因此可能会有一定的偏差。

2.4 本章小结

1、通过在卟啉环上引入不同共轭基团，制备了 5 个具有 D-A 型大 π 共轭结构的化合物，并利用质谱、元素分析、红外等手段确认了它们的结构。

2、在卟啉环上引入了不同给、受电子能力的取代基，可以调控其氧化还原电位。

3、化合物的最大吸收在 410~452nm 范围内，通过在卟啉环上进行取代，可以调节其最大吸收波长。

4、由于配位金属离子的电子构型导致了化合物 1, 2, 3 没有荧光发射。由于化合物 5 取代基上氮原子的存在使得它的吸电子效应比化合物 4 取代基的大，且共面性也较化合物 4 差，削弱了卟啉大环的 π 共轭体系，导致卟啉分子 S_1-T_1 的能级差减小，系间穿越效应增强，导致其荧光强度减弱。

5、从化合物的电化学以及光谱数据可知，电子给体部分与电子受体部分之间存在相互作用，即分子内存在部分电荷转移。

6、把实验数据与理论数据进行对比，除了化合物 5 外，其余化合物的实验与理论数据都能较好地相互印证。

第三章 TiO₂ 复合光催化剂的制备、表征及其光解水制氢研究

3.1 引言

环境及能源危机是人类生存和发展所面临的严峻问题。由于氢气燃烧的产物是水, 燃烧热高并且不会对环境有任何污染, 因此氢能是目前大家关注最多的绿色能源之一; 而太阳能是一种取之不尽、用之不竭的自然资源, 利用太阳能光解水制氢成为人们目前研究的热点。1972年Fujishima和Honda发现TiO₂可以光解水制氢^[39], 但是效率不高。为了提高光解水制氢的效率, 近几十年来, 人们对光催化制氢的理论和技術进行了深入广泛的研究, 取得了相当大的进展^[86-89]。目前广泛使用的半导体光催化剂主要是过渡金属氧化物和硫化物^[90], 其中对TiO₂光催化剂的研究最多。但是TiO₂是宽带隙半导体(禁带宽度为3.2eV), 主要对波长小于387nm的紫外光才有吸收; 此外还存在光生电子-空穴对寿命短、光催化过程量子效率低等缺点。为了提高TiO₂光催化剂的效率, 可以通过掺杂或表面修饰等方法拓宽TiO₂对可见光的响应范围, 提高光催化量子效率^[91]。

碳纳米管是一种具有特殊结构的一维量子材料, 由于具有特殊的比表面积、孔隙结构和一定的吸附性能从而可以提高其表面有机物的浓度; 此外, 碳纳米管还是电子的良导体, 可以传递和导走光生电子, 减小空穴与电子的复合几率^[64]。碳纳米管的这些特性, 引起了大家的广泛关注和研究^[65, 92-94]。卟啉是由4个吡咯环通过亚甲基相连所形成的具有18个p电子的大p共轭体系(如图3-1)。金属卟啉由于具有良好的光、热和化学稳定性以及在可见光区有强吸收, 因此在光发电荷转移中具有独特作用^[66, 67]。

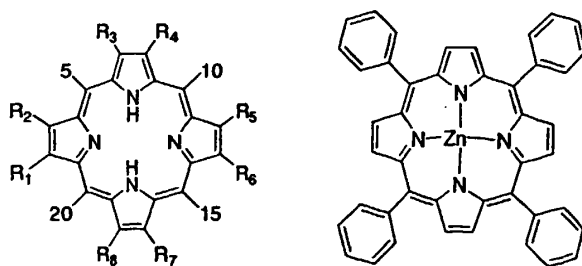


图3-1 卟啉及四苯基卟啉锌结构示意图

近年来, 基于碳纳米管及金属卟啉掺杂TiO₂用于染料敏化太阳能电池^[95-97]和降解污染物^[98, 99]的研究引起了人们的广泛关注, 而用于光解水制氢的相关报道还很

少。可以预见利用碳纳米管和金属卟啉掺杂 TiO_2 用于光解水制氢将有潜在的应用价值。因此我们通过溶胶-凝胶法分别制备p-MWNTs- TiO_2 及p-MWNTs/ZnTPP- TiO_2 两个复合纳米光催化剂,对它们的物性及光催化制氢性能进行了表征和研究,并将它们的制氢性能与溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 光催化剂以及P25进行对比。

3.2 实验部分

3.2.1 主要实验试剂与仪器

实验中所用的苯甲醛,吡咯,醋酸锌,水杨酸,钛酸四正丁酯,乙醇,硝酸,硫酸,二甲苯,水杨酸,冰乙酸,聚乙二醇(2000)均为分析纯,购自成都金山化学试剂有限公司;P25二氧化钛样品购自Acros Organics;多壁碳纳米管(MWNTs)购于成都中科时代纳米。

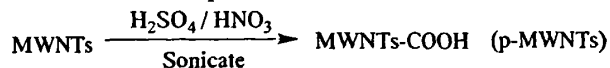
热重-差热(TG-DSC)分析仪为TA Instrument Q50,称取少量未经锻烧的干胶样品,在室温到800 °C的范围内用热重-差热(TG-DSC)分析仪进行测试,确定材料的烧结条件。测试条件:载气为氮气,载气流速20mL/min,升温速度为20 °C/min,差热分析的参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。透射电镜为JEM-100CXII型,加速电压:120kV(对应电子束波长为0.0370 Å),相机长度:55 cm,样品分散在乙醇中,经过超声处理后滴在铜网上,溶剂在室温下自然挥发后得到的。X射线衍射(XRD)分析仪为X'pert Pro MPD型。紫外可见分光光度计为HITACHI U-4100型。超声波清洗器为昆山禾创超声仪器有限公司的KH5200。箱式电阻箱炉为上海实验电炉SXZ-25-10型。恒温磁力搅拌器为上海司乐仪器有限公司85-2型。电子天平为上海民侨精密科学仪器有限公司FA1004N型。电热恒温鼓风干燥箱为上海齐欣仪器有限公司DHG-9140A型干燥箱。

3.2.2 光催化剂的制备

3.2.2.1 碳纳米管纯化

为了避免碳纳米管中所含金属离子对于光催化剂活性的影响,对多壁碳纳米管根据文献^[100]进行了纯化处理。具体如下:200mg原料多壁碳纳米管(r-MWNTs)加入到装有40ml浓硫酸与浓硝酸(体积比3:1)混酸的锥形瓶中,然后放到超声仪中超声5个小时。超声结束后,加入约80ml去离子水稀释,然后用布氏漏斗抽滤,上面固体不断用去离子水冲洗,直到抽下来的水约为中性。将固体在真空烘箱中

烘干，得到纯化后的碳纳米管（p-MWNTs）。整个过程可以用下式表示：



3.2.2.2 四苯基卟啉锌（ZnTPP）的制备

根据文献^[101]制备ZnTPP。向配有搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管的500ml圆底三口瓶中加入3.0g水杨酸、0.04mol苯甲醛和180ml二甲苯，搅拌加热，回流开始时，再在搅拌下通过恒压滴液漏斗滴加入0.04mol吡咯和20ml二甲苯混合液（约在5分钟内滴加完毕），反应液由淡黄色很快转为紫黑色，回流3小时，停止加热，冷却至室温，加入一定量无水乙醇，静置8小时后，过滤，得到蓝紫色晶体，分别用乙醇、水洗涤两次，于100℃下干燥5小时，所得亮紫色晶体2.8g，收率约为45%。

400mgTPP 和 560mg 醋酸锌加入到有 50ml 醋酸的圆底烧瓶中，在 80℃下搅拌 5 小时，静置冷却后过滤，分别用冰醋酸、水、乙醇洗涤，得到的固体溶于二氯甲烷过层析柱收集主要色带，二氯甲烷/石油醚重结晶得到蓝紫色粉末。

3.2.2.3 TiO₂ 光催化剂的制备

根据文献^[102]制备。将 10ml 钛酸四正丁酯与 40 mL 无水乙醇混合溶液 m 逐滴加入到 10mL 去离子水、10mL 无水乙醇和 2mL70%HNO₃ 的混合溶液 a(80℃剧烈搅拌情况下)中，滴加完毕后继续搅 3 小时，反应后的溶胶减压蒸馏，加入 950mg 聚乙二醇搅拌均匀得 TiO₂ 溶胶，室温下静置陈化直至生成凝胶。在烘箱中 100℃下干燥 12h 后制得 TiO₂ 干胶粉末，再在箱式电阻炉 430℃恒温热处理 30min，冷却到室温后取出，得到 TiO₂ 光催化剂，标记为 A。

3.2.2.4 p-MWNTs-TiO₂ 光催化剂的制备

制备步骤同 3.2.2.3，不同之处是在溶液 a 中加入 14.0mg p-MWNTs 并超声 1h，所得 p-MWNTs-TiO₂ 光催化剂标记为 B。

3.2.2.5 p-MWNTs/ZnTPP-TiO₂ 光催化剂的制备

制备步骤同 3.2.2.3，不同之处是在溶液 a 中加入 14.0mg p-MWNTs 和 14.0mgZnTPP 并超声 1h，所得 p-MWNTs/ZnTPP-TiO₂ 光催化剂标记为 C。

3.2.3 光催化制氢实验

称取光催化剂样品0.05g于Prex瓶中，加入溶有1.25g的 Na_2S 和0.25g的 Na_2SO_3 的50mL去离子水，氮气鼓泡吹扫10分钟，硅胶塞密封后将Prex瓶受光面对准氙灯光源(功率300W，光强 $169.2\text{mw}/\text{cm}^2$ ，反应瓶受光面积 9.8cm^2)，在电磁搅拌条件下进行光催化反应^[103]。反应过程中每隔一小时测定Prex瓶中氢气的含量。具体为：采用微量进样器从Prex瓶上空抽取 $300\mu\text{L}$ 气体，打入气相色谱(Agilent GC 6890)中以C2000分子筛柱进行气体组分与含量测定， N_2 做载气，进样口温度： 100°C ，TCD检测器温度： 230°C ，柱温： 100°C 。根据反应中监测的制氢量数据，绘制制氢曲线。

3.3 结果与讨论

3.3.1 热重分析(TG)

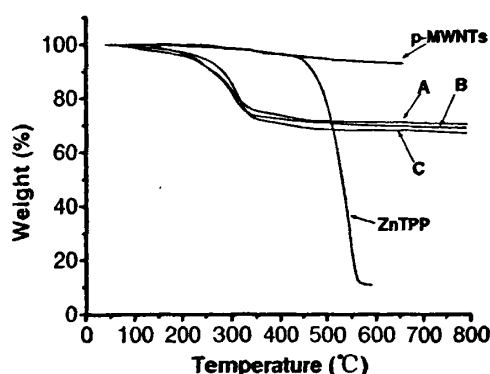


图3-2 p-MWNTs、ZnTPP 和光催化剂干胶粉末的TG 图

图3-2是p-MWNTs、ZnTPP和光催化剂干胶粉末的热失重分析。从图中可以看出：ZnTPP由于有机溶剂和水分的蒸发，导致曲线在 440°C 之前有大约5%的失重，在 440°C 左右有一个大的转折，曲线下降速率很快，表明ZnTPP在此温度后开始分解。p-MWNTs热分解曲线一直都呈下降趋势，在 475°C 时失重为5%左右，可能是由于MWNTs在酸氧化处理过程中会在MWNTs表面产生缺陷以及羧基，在烧结过程中容易在缺陷处断裂产生一些短管使得样品质量减少。催化剂A、B和C干胶粉末的热分解曲线很相似，一开始很快就下降是由于有机溶剂挥发和水分蒸发所致，在 230°C 左右失重5%左右。然后曲线急剧下降，出现明显的质量损失，

可以推断是水合 TiO_2 失去结合水导致。在 430°C 以后曲线比较平缓，样品质量基本没变。 TiO_2 干胶粉末大约在 400°C 左右从无定型转化为锐钛矿相^[104]。基于以上分析我们确定实验烧结温度为 430°C ，这样才能使 ZnTPP 和 p-MWNTs 不至于严重分解，对催化剂的性能不至于造成太大影响。

3.3.2 透射电镜 (TEM)

图 3-3 是利用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 纳米粉体在 430°C 进行热处理 30min 后的 TEM 照片。制样方法是使样品分散在乙醇中，经过超声处理后滴在铜网上，溶剂在室温下自然挥发后得到的。从图中可以看出，所制备的 TiO_2 纳米粒子直径基本上处于 10-50nm 之间，部分颗粒之间存在团聚现象。

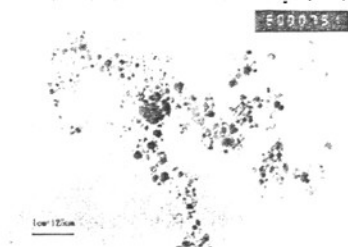


图3-3 溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 纳米粉体的TEM图

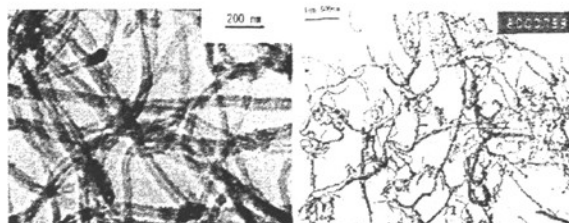


图3-4 未处理MWNTs(左)和纯化过MWNTs(右)的TEM图

图 3-4 分别是未经处理 MWNTs、利用酸氧化处理过 MWNTs 的 TEM 照片。这两个样品的制样都是使样品分散在乙醇中，经过超声处理后滴在铜网上，溶剂在室温下自然挥发后得到的。从图中可以看出：经过酸化处理后得到的 MWNTs 的长度约为 10-20 μm ，直径大约 30-50nm，与未经酸化处理的 MWNTs 相比，表面显得有些粗糙，这可能是由于酸化处理后在碳纳米管表面形成部分缺陷以及在管壁的表面出现大量羧基的原因。此外，在照片中还出现不少短管，这可能是由于酸化处理过程中，碳纳米管被氧化切断的缘故。



图3-5 430℃热理30min后的光催化剂B（左）与光催化剂C（右）的TEM图

图3-5为在430℃下热理30min后的光催化剂B（左）与光催化剂C（右）的TEM。样品的制样都是使样品分散在乙醇中，经过超声处理后滴在铜网上，溶剂在室温下自然挥发后得到的。从图中可以看出，光催化剂B中的 TiO_2 纳米粒子直径基本上处于10–30nm之间，部分颗粒之间存在团聚现象。在碳纳米管表面存在未被 TiO_2 纳米粒子包覆的区域。从TEM照片中可以看出，该体系中的碳纳米管均为短管，这可能是由于高温或高温与 TiO_2 纳米粒子的协同作用造成的。通过水解得到的 TiO_2 纳米粒子表面有很多的羟基，当含有羧基的碳纳米管与表面含有羧基的 TiO_2 纳米粒子混合时，二者的羧基与羟基之间有可能通过形成酯键强化碳纳米管与 TiO_2 纳米粒子的结合力度；此外，由于碳纳米管是电子的良导体，可以有序的导出光生电子，降低p-MWNTs- TiO_2 复合纳米体系中光生电子的积累，从而抑制光生电子—空穴对的复合，提高光解水制氢的活性。

从图3-5中也可看出，光催化剂C的 TiO_2 纳米粒子直径基本上也是处于10–30nm之间，与p-MWNTs- TiO_2 复合体系的纳米粒子没有太大变化，说明锌卟啉的加入对于 TiO_2 纳米粒子的粒径形成没有太大的影响。在该体系中 TiO_2 纳米粒子包覆在碳纳米管表面，部分区域的 TiO_2 纳米粒子的粒径比较均匀，部分颗粒之间存在团聚现象，在碳纳米管表面存在未被包覆的区域。在该体系中也发现基本上不存在长的碳纳米管，这进一步说明在加热过程中的高温或则高温与 TiO_2 纳米粒子的协同作用造成了长碳纳米管被截短。这可能是因为：利用溶胶—凝胶法将碳管引入到纳米 TiO_2 中，得到的p-MWNTs- TiO_2 纳米复合体系中 TiO_2 以纳米级形态分散在碳管表面，由于纳米颗粒高的比表面积，大大增加了 TiO_2 颗粒的活性，可能会引起碳管热分解温度的提前。

3.3.3 X 射线衍射 (XRD)

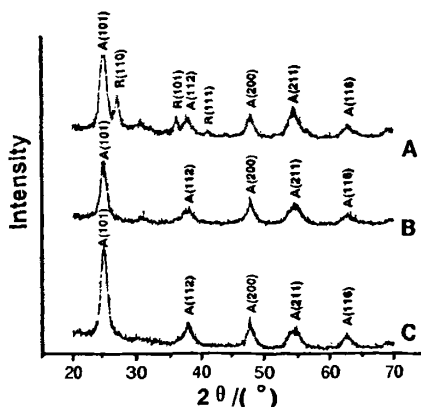


图3-6 光催化剂在430℃热处理30min的XRD图

图3-6为光催化剂在430℃热处理30min的XRD图,从图中衍射峰可以看出,光催化剂A的衍射峰狭窄,说明结晶性较好。对照TiO₂锐钛相和金红石相的标准XRD衍射图,通过分析可知,在2θ为25.33°, 38.09°, 47.89°, 54.55°和62.73°等处出现锐钛矿型TiO₂特征峰,而在2θ为27.31°, 36.17°, 41.15°等处出现金红石型TiO₂特征峰,这一结果说明样品中含有TiO₂ 锐钛矿及金红石两种晶型。

利用

$$X_R = 1 / [1 + 0.8 \times (I_A / I_R)] \quad \text{式(3-1)}$$

可以计算出粉末中金红石型 TiO₂ 所占的比例为 28%。式中, X_R 为金红石型 TiO₂ 的百分比, I_A 和 I_R 是锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 的[101]和[110]衍射峰的强度。

光催化剂 B 的衍射峰也狭窄,说明结晶性较好。各衍射峰均能用锐钛矿型 TiO₂ 指标化(在 2θ 为 24.9992°, 38.1746°, 47.9657°, 54.5879°, 62.7340°处的衍射峰对应于锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰),无金红石相衍射峰,表明样品中全为锐钛矿型。而相同烧结条件下由纯的 TiO₂ 胶体制备的光催化剂 A 是锐钛矿与金红石型的混合物,这一结果说明碳纳米管的加入,有利于锐钛矿型 TiO₂ 纳米粒子的生成。

光催化剂 C 的衍射峰也较窄,说明结晶性较好。复合纳米粉体的各衍射峰均能用锐钛矿型 TiO₂ 指标化(在 2θ 为 25.3305°, 37.9115°, 47.8443°, 55.0206°和 62.731°处的衍射峰对应于锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰),无金红石相衍射峰,表明样品 C 中全为锐钛矿型纳米粉体。这一结果进一步说明了碳纳米管在 TiO₂ 锐钛矿晶型形成过程中的促进作用。

从上面分析可知:碳纳米管的加入,阻碍了TiO₂ 从锐钛矿相向金红石相的转

变。由于锐钛矿型 TiO_2 的费米能级比金红石的高 0.2 eV ，并且有较高的电子迁移速率^[105]，因此一般认为 TiO_2 中锐钛矿型含量高则具有较高的催化活性。

3.3.4 紫外漫反射光谱

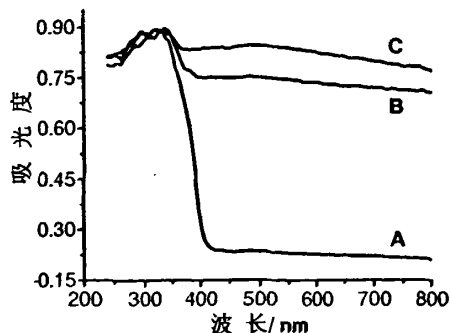


图3-7 光催化剂的UV-Vis/DRS光谱图

图3-7为光催化剂的UV-vis/DRS光谱图，从图中可知，在紫外光区的 $200\sim350\text{ nm}$ 之间，光催化剂A、B和C的吸收趋势相似，都具有比较强的吸收，在 320 nm 附近三者的吸收最强。随着碳纳米短管及锌卟啉的掺杂增强了光催化剂B和C对紫外光至可见光的吸收并出现红移。在光催化剂C中，除了碳管的掺杂外还有 ZnTPP 的掺杂，所以光催化剂C对可见光的吸收明显强于光催化剂B。

3.3.5 光解水制氢

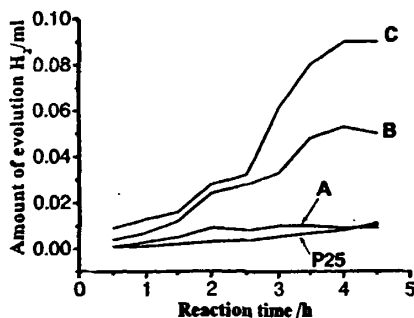


图3-8 光催化剂的制氢曲线图

图3-8为光催化剂的制氢曲线图，从图中可以看出，光催化剂的制氢速率维持相对恒定，没有随着反应的进行而衰减，表明光催化剂有较好的光学稳定性。其中光催化剂A的制氢活性最低， 4.5 h 内的平均制氢速率为 $1.79\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ；P25的光催化活性略高于光催化剂A， 4.5 h 内的平均制氢速率为 $1.98\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。随着

p-MWNTs和ZnTPP的掺杂，光催化剂的制氢活性有不同程度的提高，光催化剂B和C在4.5 h内的平均制氢速率分别为9.94 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和17.9 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。需要指出的是，光催化剂B和C在2h及2.5h制氢速率出现了比较明显的提高，这可能是由于MWNTs的独特性质造成的^[106]。

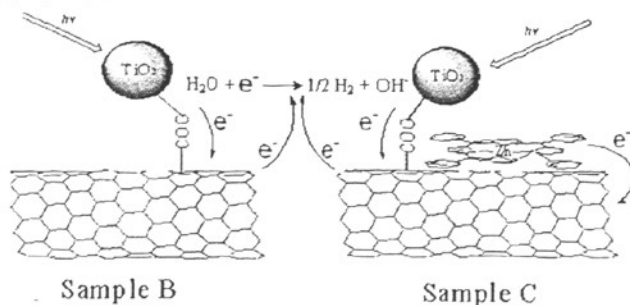


图3-9 光催化剂B, C的制氢机理示意图

图3-9为光催化剂B, C的制氢机理示意图。制氢结果说明：p-MWNTs和ZnTPP的掺杂都能够显著提高TiO₂光催化制氢活性，二者共同掺杂比单一掺杂的光催化效果有明显提高。从图3-9中可知：(1)对于光催化剂B来说，通过水解得到的TiO₂纳米粒子表面有很多的羟基，在与含有羧基的碳纳米管掺杂时，羧基与羟基之间有可能形成酯键，这样可以强化碳管与TiO₂纳米粒子的结合力度。TiO₂与碳纳米管复合后，一方面增加了对可见光的吸收，并在TiO₂的外表面及与碳纳米短管接触的内表面形成两个耗尽层(即内层和外层)，在光照下可以同时生成光生空穴-电子对，使TiO₂的利用效率大大提高；另一方面碳纳米管是电子的良导体，可以传递和导走光生电子，有效分离了电子-空穴对，降低了电子-空穴对的复合几率，从而提高了光催化剂B光解水制氢的活性。(2)对于光催化剂C来说，除了(1)提及的p-MWNTs与TiO₂的作用以外，碳管具有特殊的比表面积和孔隙结构，与ZnTPP之间存在较强的p-p相互作用，可以提高碳管表面ZnTPP的浓度。由于ZnTPP在可见光区有强吸收^[66,67]，所以在可见光的照射下，ZnTPP分子的基态电子比较容易跃迁到激发态产生光生电子-空穴对，光生电子通过碳纳米管传递和导走进一步促进了光生电子-空穴对的有效分离^[64]，从而大大提高了光催化剂C的光解水制氢活性。

3.4 本章小结

1. 利用混合酸化法纯化多壁碳纳米管，并用 TGA, TEM 等分析手段对其进行了表征，结果发现，处理过的多壁碳纳米管在 475.18℃ 时失重为 5% 左右，可能是

由于 MWNTs 在酸氧化过程中产生的缺陷处分解造成的。而 p-MWNTs-TiO₂ 复合纳米粉体（光催化剂 B）与 p-MWNTs/ZnTPP-TiO₂ 复合纳米粉体（光催化剂 C）中的碳纳米管均呈短管，这一结果说明较高的温度可以使处理过的碳纳米管在缺陷处发生断裂。在碳纳米管的断裂过程中，TiO₂ 纳米粒子有可能促进了其断裂，其原因可能是由于 TiO₂ 纳米粒子具有高比表面积，所以具有很高的表面活性，进而促进了碳管断裂，具有作用机理及原因还有待进一步研究。

2. 制备了光催化剂 A、B、C，并对烧结前的干胶体系做了 TGA 分析。结果发现，在烧结前各体系的失重主要是来自于 TiO₂ 的结合水。对各体系在 430℃ 的条件下进行烧结，并对烧结后的光催化剂做了 TEM, XRD 的测试分析，结果发现在光催化剂 A 中，所得的纳米粒子有团聚现象，所得纳米粒子的粒径在 10—50nm 之间；对光催化剂 B 说，在 p-MWNTs 表面包覆的 TiO₂ 纳米粒子粒径分布在 10—30nm 之间，碳纳米管表面未能完全被 TiO₂ 纳米粒子包覆，光催化剂 C 的结果与之类似，卟啉的加入对于 TiO₂ 纳米粒子的形貌没有太大的影响；XRD 结果表明，除了光催化剂 A 中的 TiO₂ 纳米粒子呈锐钛矿与金红石混合晶态外，其余两种光催化剂中的 TiO₂ 纳米粒子均呈锐钛矿型，这说明碳纳米管的加入有利于 TiO₂ 锐钛矿晶型的形成。

3. 在紫外光区的 200~350 nm 之间，光催化剂 A、B 和 C 的吸收趋势相似，都具有比较强的吸收。碳纳米管的掺杂增强了光催化剂 B 和 C 对紫外光至可见光的吸收并出现红移。除了碳管的掺杂外，光催化剂 C 中还有 ZnTPP 的掺杂进一步增强了其对可见光的吸收，所以光催化剂 C 对可见光的吸收明显强于光催化剂 B。

4. 由于碳纳米管与四苯基卟啉锌的加入，使复合光催化剂的活性明显提高，其中光催化剂 C 的光催化制氢活性比纯的 TiO₂ 提高了十倍。

第四章 新型卟啉类染料的制备及其在 DSC 中的应用研究

4.1 引言

染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池 (DSC) 凭借低制备成本和较高的光电转换效率成为近十几年来太阳能电池领域的研究热点^[59,69,70,107,108]。目前普遍采用的效果较好的光敏染料大多数为多吡啶钌配合物。Grätzel 等报道了一系列多吡啶钌的光敏染料^[109-113], 用于染料敏化太阳能电池中得到了比较好的光电转换效果。但是该类染料需要用到稀有金属钌, 其价格比较昂贵, 而且合成复杂。所以人们逐渐开始关注有机染料的研究, 有机染料具有易于设计合成简单、光物理和光电化学性质调控方便、价格便宜等特点, 近年来在染料敏化太阳能电池中得到广泛应用^[114-119]。其中卟啉类染料的研究引起了大家的广泛关注^[36-38,78-80]。

我们设计并合成了以罗丹宁-3-乙酸为电子受体、四苯基卟啉锌为电子给体的 D-A 型光敏染料化合物 (A); 并通过 p-p 相互作用使化合物 1 (见第二章) 和四苯基卟啉锌与碳管复合形成的染料 (B 和 C)。研究了它们的光物理和光电化学性质, 并将它们应用到 DSC 中进行研究, 结合理论计算详细探讨了其结构与敏化性能的关系。

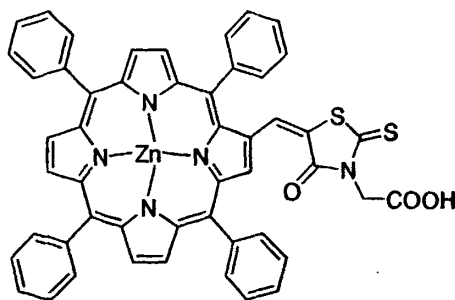


图4-1 卟啉染料分子A的结构

4.2 实验部分

4.2.1 主要试剂与仪器

氯仿、二氯甲烷、石油醚(30-60℃,60-90℃)、六氢吡啶、无水乙醇、乙酸乙酯、

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)、乙腈等为成都金山化学试剂公司产品,均为分析纯,未进一步处理,直接使用。P25 购自 Acros Organics。

质谱在 Finnigan LCQDECA 质谱仪上测得,元素分析在 Carlo Erba 1106 元素分析仪上测得,吸收光谱在 Shimadzu UV-1700 光谱仪上测量,荧光光谱用 Shimadzu RF-5301 荧光光谱仪测量。电化学数据采用 CHI660C 电化学工作站测定,一室三电极体系,以两铂电极分别作为工作电极和对电极,SCE 电极为参比电极,四丁基六氟磷酸铵($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)为电介质,扫描速率为 100mV/s (二氯甲烷为溶剂,化合物 A 的浓度为 10^{-3}mol/L 。测定前,工作电极经打磨抛光清洗)。

4.2.2 染料敏化剂的制备

4.2.2.1 染料 A 的合成

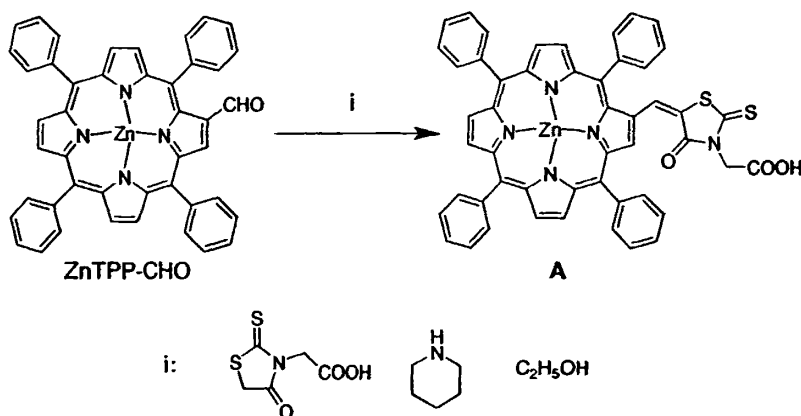


图4-2 染料A的结构及合成路线

图 4-2 给出了光敏染料 A 的合成路线,具体合成方法如下:

A 根据文献^[119]制备。将 100mg 化合物 ZnTPP-CHO ^[120] (0.142mmol)、 33mg 罗丹宁-3-乙酸(0.17mmol)和 0.2mL 六氢吡啶溶于 20mL 无水乙醇中,加热回流 3h 。旋蒸除去溶剂,残余物经柱层析分离(氯仿/甲醇混合溶剂为淋洗剂)得 60mg 染料 A (草绿色粉末),收率 60% 。MS: m/z 877 (M-H), calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2\text{Zn}$ 878; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{50}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2\text{Zn}$: C 68.29, H 3.55, N 7.96; found: C 68.57, H 3.65, N 7.58。

4.2.2.2 染料 B 和 C 的制备

B 和 C 根据文献^[121]制备。100mg 纯化过得碳管（见第三章实验部分）加入到化合物 1 的氯仿溶液中（10mg/ml, 20ml），超声 48 小时后去除氯仿溶剂，残余物反复加入正己烷并剧烈离心 20 分钟，去除掉没有与碳管作用的化合物 1。然后加入 10ml THF 加入到固体样品中溶解碳管与化合物 1 的复合物，剧烈离心 10 分钟，将得到的溶液旋干溶剂，真空干燥得到 B。

C 的制备与上相同。

4.2.3 染料敏化 TiO₂ 薄膜电极的制备

4.2.3.1 TiO₂ 胶体的制备

TiO₂ 胶体根据文献^[122]制备。称量 4.5g 商品 p25 粉末倒入 100mL 的烧杯中，并加入 20mL 的正丁醇后在磁力搅拌器上搅拌过夜。另再称量 1.8g 乙基纤维素和 20mL 的正丁醇放入到 100mL 的烧杯中后放在磁力搅拌器上搅拌过夜。将磁力搅拌过夜的 P25 正丁醇溶液与乙基纤维素正丁醇溶液分别取出 3g 和 1g 放入 10mL 的小烧杯中，再加入 0.2g 的松油醇和 0.06g 的 PEG2000，搅拌均匀后倒入玛瑙研钵中研磨半个小时左右，研磨充分后放入烧杯中密封贮存备用。

4.2.3.2 FTO 导电玻璃的处理

实际上，玻璃的厚薄对电池的功效是没有太大的影响，只要玻璃的可见光透过率达到 80% 以上就能满足要求。当然玻璃的可见光透过率越高越好，如何保持玻璃外表面的干净才是最重要的，不然虽然玻璃的初始可见光透过率很高，但由于灰尘的影响将会导致玻璃的透过率极大的下降。

先用清洗剂去掉导电玻璃上的油污，再放入超声波中进行超声，然后分别用自来水、一次蒸馏水冲洗干净，待晾干后放入异丙醇溶液中浸泡备用。这种处理方法可以提高导电玻璃表面的浸润性，有利于 TiO₂ 胶体在导电玻璃表面能够均匀地分布。

4.2.3.3 TiO₂ 电极的制备

根据文献^[122]进行制备。将导电玻璃从异丙醇溶液中取出后晾干，放在丝网下合适的位置，尽量使导电玻璃上的竖向玻璃刀划痕与丝网的竖向中轴线在统一位置。有关丝网的性质参数如下：丝网与刷子的材料分别为聚酯和塑料；丝网面积为 $S=50\text{mm} \times 60\text{mm}$ ；丝网目数为 200 目；丝网与玻璃基底距离为 $d=3\text{mm}$ 。印刷时

刷子所采用的角度为 45° 。取少量之前制备好的 TiO_2 胶体滴在丝网稍前方位置上，所滴的 TiO_2 胶体超过丝网两侧的宽度，刷子与 TiO_2 胶体靠近后，刷子采用 45° 的角度用力刷过丝网，将 TiO_2 胶体印制到导电玻璃上得到 TiO_2 薄膜电极。

4.2.3.4 TiO_2 薄膜电极的敏化

将利用丝网印刷方法得到的 TiO_2 薄膜室温下晾干后，放到马弗炉中在 450°C 下热处理 30min。当炉中温度冷却到 80°C 左右时将 TiO_2 薄膜电极浸泡到染料溶液中 ($5 \times 10^{-4}\text{M}$)，室温下避光吸附 12 h。然后用无水乙醇冲洗取出电极，吹干后用于电池组装。

4.2.4 Pt 对电极的制备

对电极的制备根据文献^[123]采用电化学电镀法。电镀液的配制：0.5 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，5 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，15 g Na_2HPO_4 ，配制成 100mL 的水溶液，加热溶解成橙色的透明水溶液，然后加入一定量的 NaOH 调节 pH 值至 8。把之前处理了的导电玻璃放入除油剂中于 70°C 下进行除油，最后放入 10% H_2SO_4 溶液中进行活化。导电玻璃分别做阳极和阴极，在 80°C 、电流密度为 $45 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 条件下，电镀 20 min，在阴极导电玻璃的导电面上得到光亮的铂镜。

4.2.5 电解质的制备

电解质的制备根据文献^[124]制备。电解质 I^-/I_3^- 溶液的配制方案为：0.5mol/L 碘化钾 + 0.05mol/L 碘，溶剂：乙腈(体积分数 80%)+乙二醇(体积分数 20%)，电解质配制完成后在实验过程中可以随时取用，因此先配制好 50ml。

用天平称 0.32g 碘，4.15g 碘化钾。用 50ml 量取 40ml 乙腈，10ml 乙二醇，将称得的碘和碘化钾溶入乙腈和乙二醇的混合溶液，然后放入棕色试剂瓶中，避光保存。

4.2.6 电池组装及测试条件

将敏化后的 TiO_2 电极与铂对电极之间加入配置好的电解质，然后用夹子夹紧，就得到了三明治式的太阳能电池（图 4-3 为染料敏化太阳能电池的结构示意图，图 4-4 为实验组装的电池器件照片）。电池有效光照面积 0.25cm^2 ，电池的光伏参数是由电脑控制的 Keithley 4200 数字源表记录，光源是由 150W 氙灯模拟太阳光 (AM 1.5, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

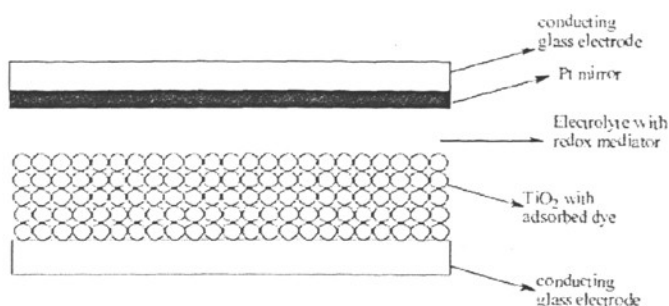
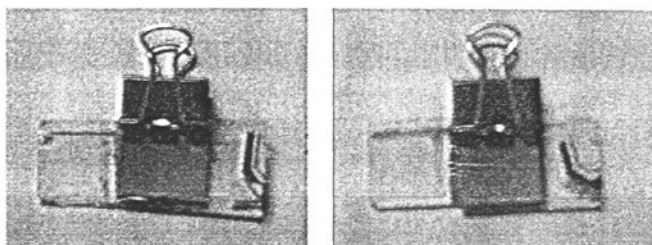
图4-3 染料敏化纳晶TiO₂太阳能电池的结构示意图

图4-4 实验组装的简单DSC器件照片

4.3 结果与讨论

4.3.1 TiO₂ 薄膜厚度测定

通过 Dektak150 探针式表面轮廓仪(台阶仪)测定 TiO₂ 薄膜的厚度大约 $5\mu\text{m}$ 。这个厚度远小于文献报道的电池性能最佳时 TiO₂ 薄膜厚度 ($10\text{--}12\mu\text{m}$)^[117]。TiO₂ 薄膜太薄应该是导致我们组装的电池效率偏低的主要因素之一,但由于本论文主要工作是设计合成新的卟啉染料,所以并没有在器件最优的条件下进行电池性能的测试,电池器件的优化本课题组目前正在进行。

4.3.2 紫外可见吸收光谱

染料的紫外可见吸收光谱(UV-vis)是由于分子内电子跃迁产生的吸收光谱,它表示了染料对太阳光的吸收能力。由于太阳光谱在可见光区和近红外光区具有很强的能量辐射分布,而且在 500nm 附近太阳光谱的能量辐射具有最大值,如果能够使染料的最大吸收波长处于 500nm 附近并拓宽染料在此区域的吸收将能够有效地提高染料对太阳光的吸收能力。通常具有大的共轭体系的染料结构在可见光区具有较宽和较强的吸收。

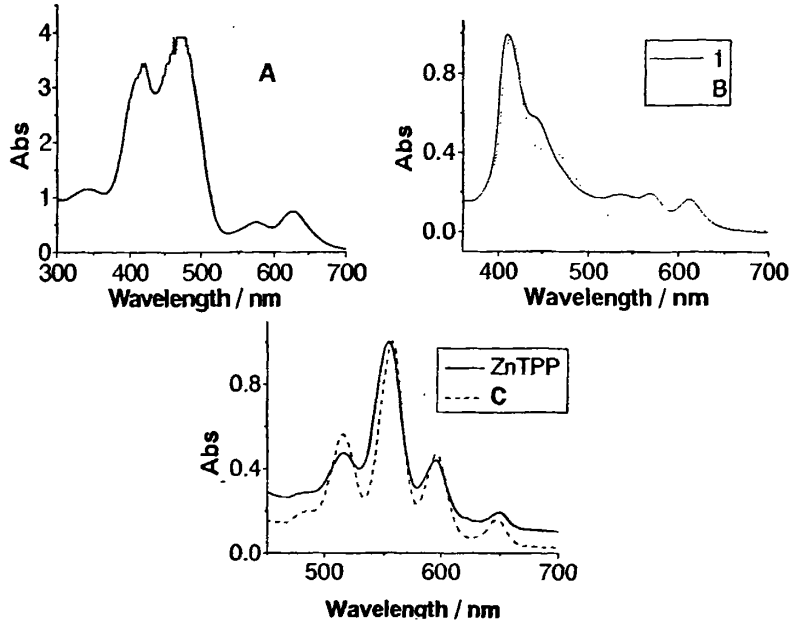


图4-5 染料A、B和C在 CH_2Cl_2 溶液($2 \times 10^{-5} \text{M}$)的紫外可见吸收光谱

从图4-5中可以看到,A在可见光区尤其是375-525nm范围内具有很强的吸收,这说明A具备了作为光敏染料所必需的条件。B的最大吸收在414nm附近,C的最大吸收在555nm附近并且在514和597nm附近还有两个较强的吸收。与碳管复合后的B和C的最大吸收都较没有复合前发生了一定的红移,有利于对可见光的吸收利用。

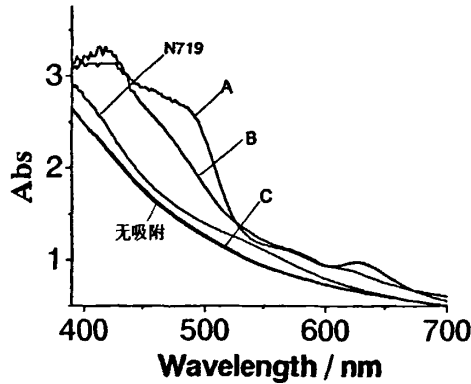


图4-6 吸附染料(EtOH)的 TiO_2 薄膜的吸收光谱

图4-6是吸附染料后的 TiO_2 膜的吸收光谱。从图上明显看出,吸附染料后的 TiO_2 薄膜的吸收有不同程度的增强、拓宽。这是染料分子间及染料分子与 TiO_2 间相互作用的结果。

4.3.3 染料 A 荧光光谱

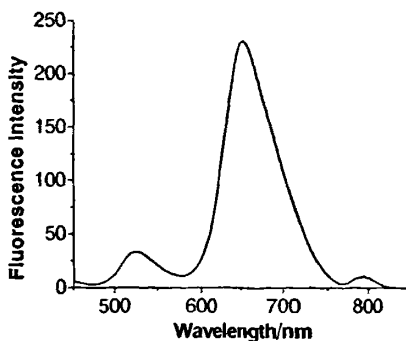
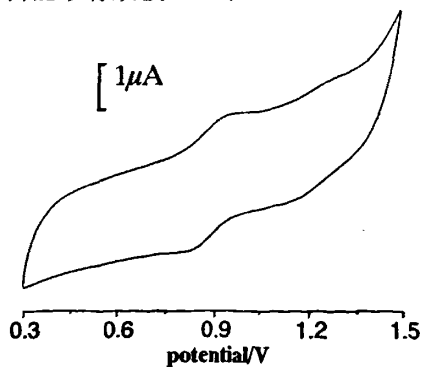


图4-7 染料分子A的荧光光谱

从图 4-7 可以看出, 染料 A 在 450-850nm 之间有 3 个荧光发射峰, 分别在 524nm、653nm 和 794nm 左右, 其中 653nm 处的发射峰强度最大, 524nm 处次之, 794nm 处最小。

4.3.4 染料 A 的基态和激发态氧化还原电位

除了在可见光区有较好的吸收性质外, 染料的氧化还原电位还应该满足: 基态氧化电位比 I/I_3^- 电位(0.2 V vs.SCE)更正, 激发态氧化电位比 TiO_2 导带电位(-0.7 V vs.SCE)更负^[119]。只有满足上面的条件才能保证激发态染料能够向 TiO_2 导带有效注入电子, 而氧化态染料能够有效被 I^- 还原。

图4-8 染料A在 CH_2Cl_2 中的循环伏安图 (vs.SCE)

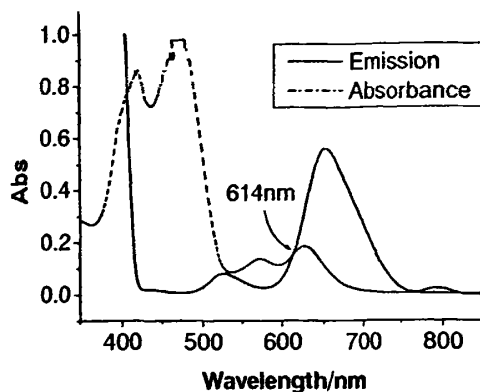


图4-9 染料A的紫外可见吸收光谱、荧光发射光谱及 $E_{0,0}$ 估算示意图

图 4-8 给出染料 A 在 CH_2Cl_2 中的循环伏安图。染料分子 A 的基态氧化电位(E_{ox})可以通过循环伏安得到,而染料分子 A 的 0-0 跃迁能可以由其归一化的吸收光谱和荧光光谱交点所对应的波长算出^[69](图 4-9),利用上述两个测试数据可以估算出染料分子 A 激发态的氧化电位($E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0,0}$)。得到的结果都列于表 4-1 中。

表4-1 染料A光物理和电化学性质

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\text{UV})$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\text{FL})$	E_{ox}/V	$E_{0,0}/\text{V}$	E_{ox}^*/V
474	653	0.90	2.02	-1.12

从表 4-1 中可知,染料 A 的激发态氧化电位在 -1.12V (vs. SCE),比 TiO_2 的导带电位 (-0.7V vs. SCE) 更负,说明激发态染料向 TiO_2 导带注入电子在热力学上是允许的。而它的基态氧化电位在 0.90 V (vs. SCE),比电解质 (I^-/I_3^-) 氧化还原电位 (0.2V vs. SCE) 更正,说明氧化态的染料能够被 I^- 迅速还原。

4.3.5 密度泛函理论计算

本论文通过量子化学理论计算的方法对染料 A 的结构和前线轨道进行了研究,所有结构优化和量化计算都是用密度泛函理论方法在 Gaussian03^[125]程序上计算所得。利用 B3LYP/6-31G 计算最优化构象。所有的优化及计算都假定目标分子在气态真空环境下是独立的。计算结果如图 4-10, 4-11 所示。

计算结果表明,在基态时,染料 A 处于接近完全平面的构型(图 4-10),这种平面的分子构型将有利于增强分子内各部分的共轭程度。分子各部分之间的有效共轭对吸收光谱的红移和增强染料对光的吸收是有利的,而羧酸吸电子基团与卟啉部分之间良好的共轭将有助于分子内电子向吸电子基团的离域。同时应该指出

的是,这种完全平面的分子构型也是容易发生分子聚集的原因之一。染料分子 A 的 HOMO 轨道电子云主要集中在卟啉环部分,而 LUMO 轨道电子云则有部分转移到电子受体一端,即当染料 A 受激发时发生从卟啉环到电子受体一端的分子内电荷转移(图 4-11)。由于染料 A 是借助于羧酸基团吸附在 TiO_2 表面,所以这种分子内电荷转移跃迁有利于电子注入 TiO_2 导带过程。

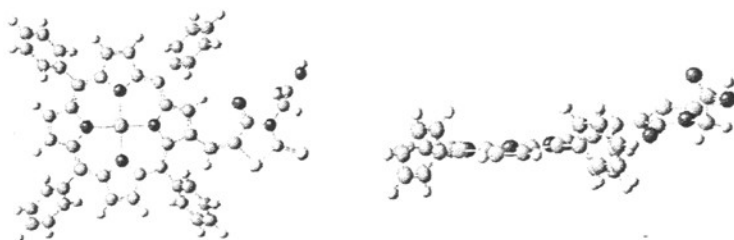


图4-10 染料A优化后的构型

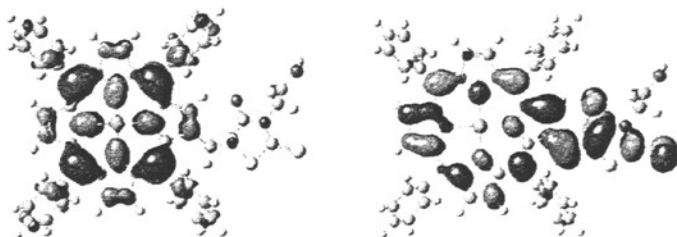


图 4-11 染料 A 的前线分子轨道图 HOMO(左)和 LUMO(右)

4.3.6 电池的性能测试

太阳能电池的电流密度-电压(J - V)曲线最直观地反映了太阳能电池的工作性能。由于测试条件对电池的工作性能有较大影响,本论文按照基本相同的测试方法和条件将所制备的染料应用于二氧化钛电极的敏化,并组装成 DSC 简单器件,对其在模拟太阳光 (AM1.5 , $100\text{mw}/\text{cm}^2$)下的光电性能数据进行了研究。

4.3.6.1 不同染料敏化的研究

以乙醇为溶剂配置 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 的不同染料溶液对 TiO_2 薄膜电极进行敏化,在相同的实验条件下,对电池的光电性能进行研究。

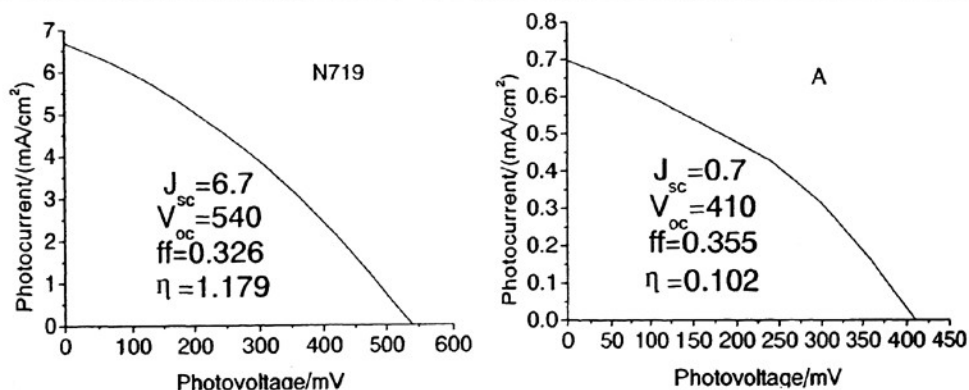


图4-12 在乙醇为溶剂条件下A与N719敏化电池的J-V曲线

从表 4-2 以及图 4-12 可以看出, 在乙醇为染料溶液的溶剂时, 我们自己制备的三个染料中, A 的效果是最好的, 而 B 是最差的。在相同的器件以及测试条件下选择常用商业化染料 N719 与我们所合成的染料进行比较, 得到 N719 敏化太阳能电池的光电转换效率为 1.179%, 但是与文献报道的结果来看, 不管是短路电流、开路电压、填充因子以及光电转换效率都偏低, 说明器件还不是最优的条件, 也就说通过器件的优化我们所合成的染料的效率还有可能会得到进一步的提高。

表4-2 不同染料(EtOH)的光电性能数据

染料	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{mV})$	ff	$\eta(\%)$
A	0.69	410	0.355	0.102
B	0.109	206	0.27	0.006
C	0.62	103	0.28	0.017
N719	6.7	540	0.326	1.179

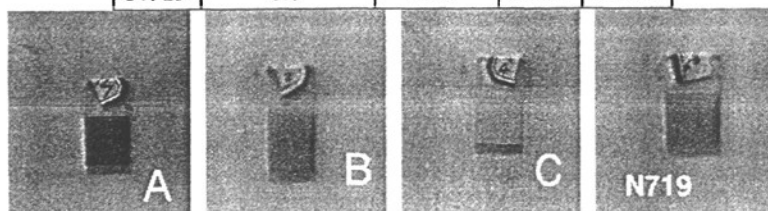

 图4-13 在EtOH溶剂下TiO₂膜吸附不同染料的照片

图 4-13 为 EtOH 溶剂下 TiO₂ 膜吸附不同染料的照片。从图中 TiO₂ 薄膜着色程度来看, 除了 C 的 TiO₂ 薄膜颜色改变很小, 说明只吸附了极少量的 C 染料, 其他三个的着色程度较好, 说明吸附了一定量的染料在 TiO₂ 薄膜上。单纯从吸附程度看 B 比 C 要好, 但是从上面光电性能结果来看, B 的效果是最差的, 这可能是由

于 **B** 本身性质造成的, 在 TiO_2 薄膜表面发生了聚集, 形成了多分子吸附层, 反而阻挡了电子的传输。**B** 和 **C** 的效果都较 **A** 差, 虽然碳管上带有一部分羧基, 但是由于 **B** 和 **C** 都只是通过化合物和碳管之间的 p-p 相互作用复合, 影响了电子的传输, 不能实现电荷有效分离。短路电流主要与染料对光的吸收有关, 从之前的吸收光谱可知, 光吸收效果是 $\text{A} > \text{C} > \text{B}$, 正好与短路电流的结果相吻合。

从测试的结果看, 电池的效率比较低, 其主要原因之一就是填充因子 (ff) 偏小造成的。填充因子可以反映太阳能电池的质量。太阳能电池的串联电阻越小, 并联电阻越大, 填充系数就越大, 反映到太阳能电池的电流-电压特性曲线上, 曲线就越接近正方形, 此时太阳能电池的转换效率就越高。影响 ff 的因素主要是串联电阻 (R_s), 可能是 Pt 电极或者 TiO_2 薄膜没烧结好, 还有就是导电玻璃电阻太大, 这些影响了 R_s , 使得 ff 偏小。本论文主要研究设计合成新的染料以及初步的敏化能力, 所以并没有对器件进行优化, 这一部分工作本课题组目前正在展开。

4.3.6.2 不同溶剂对电池性能的影响

现在一般配置染料溶液所用的溶剂都是乙醇, 但是由于染料分子之间结构、性质的不同, 所以乙醇并不是适合全部染料。同一染料用不同的溶剂溶解后, 用于 TiO_2 膜的敏化, 最后组装得到的电池其光电转换性能差别很大^[126]。在此, 本论文以染料 **A** 为例, 选用了二氯甲烷(CH_2Cl_2)、四氢呋喃(THF)、N, N'-二甲基甲酰胺(DMF)和乙醇(EtOH)等几种溶剂, 均配制成浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的染料溶液, 进行 TiO_2 膜的敏化。在保证其他条件完全相同的条件下进行测试。

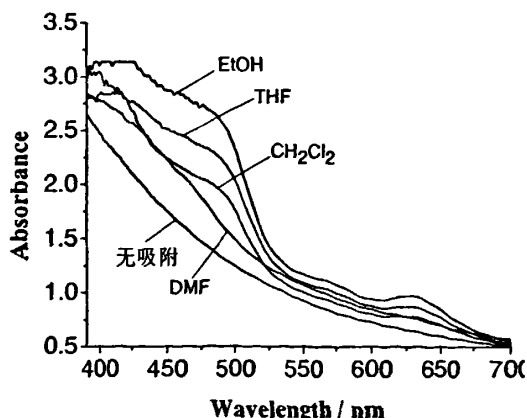


图4-14 不同溶剂条件下 TiO_2 薄膜吸附染料A后的吸收光谱

图 4-14 是采用不同溶剂条件下 TiO_2 薄膜吸附染料 **A** 后的吸收光谱。从图上可知, 吸附了染料的 TiO_2 薄膜的吸收都较无吸附时有不同程度的拓宽和增强。其中

采用 EtOH 作为溶剂敏化的 TiO_2 薄膜的吸收最强。吸收强弱大致为 $\text{EtOH} > \text{THF} > \text{DMF} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{无吸附}$ 。这个结果说明用 EtOH 作为溶剂敏化的 TiO_2 薄膜对太阳光的吸收能力最好。

不同溶剂条件下测得的 $J-V$ 曲线如图 4-15 所示，相关参数数据列于表 4-3 中。从图表中的数据可以看出，在其他测试条件相同的条件下， TiO_2 薄膜的敏化所用溶剂对电池最终的光电转换性能产生较大的影响。当使用染料四氢呋喃溶液进行膜的敏化时，染料 A 得到了最好的敏化效果，而当所使用的溶剂为 EtOH 时，其电池性能最差。染料 A 在乙醇和 THF 中进行膜的敏化，在其他条件相同的情况下得到的电池光电转换效率分别为 0.102% 和 0.326%，当使用其他的溶剂进行膜的敏化时，实验结果也有较大差别。这一实验结果说明：不是任何体系的染料溶液都必须用乙醇来配置，我们合成的染料 A 的最佳配置溶液就不是乙醇，反而使用乙醇得到的电池的光电转换效率是最差的。

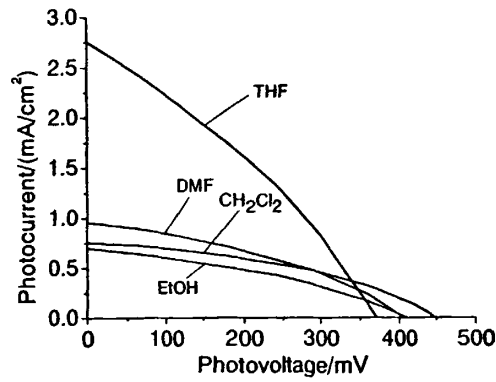


图4-15 不同溶剂条件下染料A电池的 $J-V$ 曲线

表4-3不同溶剂条件下染料A的光电性能数据

溶剂	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{mV})$	ff	$\eta(\%)$
DMF	0.96	405	0.36	0.140
CH_2Cl_2	0.76	450	0.40	0.137
THF	2.75	370	0.32	0.326
EtOH	0.69	410	0.36	0.102

从表 4-3 可以看出，用四种溶剂配置染料溶液的电池的填充因子 ff 也都偏小。可能是 Pt 电极或者 TiO_2 薄膜电极没烧结好、还有就是导电玻璃电阻太大，使得 ff 偏小。本论文主要研究设计合成新的染料以及初步的敏化能力，所以器件并没有进行优化，这一部分工作本课题组目前正在展开。

为什么膜的敏化所用溶剂对电池性能产生如此大的影响？这是由于同一染料在不同的溶剂环境下，其在 TiO_2 表面的吸附方式不同导致的。在实验过程中，我们还观测到在不同溶剂环境下， TiO_2 膜吸附了染料后其颜色有较明显的不同，从图 4-16 可以看出，使用最常用的 EtOH 的 TiO_2 膜的颜色最深，染料的吸附量可能比其他的要大，但是光电转化效率却是最不好的，原因可能是因为溶剂对染料在 TiO_2 膜表面吸附方式产生了影响。

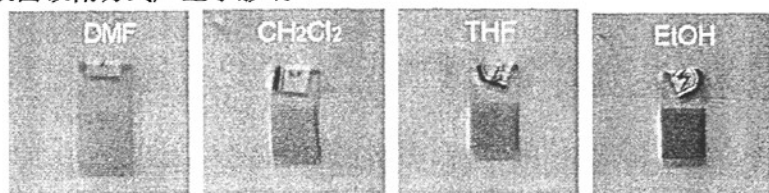


图4-16 在不同溶剂下 TiO_2 膜吸附了染料A的照片

虽然在 EtOH 中染料的吸附量要更大一些，但是其短路电流密度值是最小的，这说明在乙醇的染料溶液中进行膜的敏化时发生了聚集。而 DMF 和 CH_2Cl_2 中则由于染料的吸附量较少，导致电池的性能较差。而在 THF 中染料的吸附量适中，又没有发生聚集，所以转换效率最好。

4.4 本章小结

1、设计合成了具有的 D-A 结构的染料 A，并通过质谱、元素分析等手段对其结构进行了表征。利用 p-p 相互作用使化合物 1 和四苯基卟啉锌与碳管复合得到染料 B 和 C。A 在可见光区尤其是 375-525nm 范围内具有很强的吸收，与碳管复合后的 B 和 C 的最大吸收都较没有复合前发生了一定的红移，有利于对太阳光的利用。

2、吸附染料后的 TiO_2 薄膜的吸收光谱有不同程度的拓宽、增强。电化学性质研究表明，本论文中所合成染料 A 的基态和激发态氧化还原电位同时满足了染料激发态电子向 TiO_2 导带注入和染料还原的能级要求。

3、密度泛函理论计算结果表明，在基态时，染料 A 处于接近完全平面的构型，这种构型将有利于增强分子内各部分的共轭程度，从而可以提高染料对光的吸收能力，而羧酸吸电子基团与染料分子母体之间良好的共轭将有助于分子内电子向吸电子基团部分的离域。对前线分子轨道的研究表明，HOMO→LUMO 激发使得这些染料的电子云分布由卟啉部分向吸电子基团部分转移，有助于激发态电子向二氧化钛导带的注入。

4、在乙醇为染料溶液的溶剂时，我们制备的三个染料中，A的效果是最好的，光电转换效率为 0.102%。为了在相同的器件以及测试条件下用染料 N719 进行比较，得到 N719 染料敏化的电池的光电转换效率为 1.179%。

5、不同溶剂条件下，实验结果也有较大差别。这一实验结果说明：不是任何体系的染料溶液都必须用乙醇来配置，我们合成的染料 A 的最佳配置溶液就不是乙醇，反而使用乙醇得到的电池的光电转换效率是最差的。在乙醇条件下，染料 A 敏化电池得到的光电转换效率为 0.102%，短路电流密度为 $0.69\text{mA}/\text{cm}^2$ ，开路电压为 410mV，填充因子为 0.36。而在相同实验条件下以 THF 为溶剂得到的光电转换效率为 0.326%，短路电流密度为 $2.75\text{mA}/\text{cm}^2$ ，开路电压为 370mV，填充因子为 0.32。

6、测试的结果看，电池的效率比较低，其主要原因之一就是填充因子偏小造成的。影响 ff 的因素主要是串联电阻 (R_s)，可能是 Pt 电极或者 TiO_2 薄膜没烧结好，还有就是导电玻璃电阻太大，这些影响了 R_s ，使得 ff 小。本论文主要研究设计合成新的染料以及初步的敏化能力，所以对器件并没有进行优化，这一部分工作本课题组目前正在展开。

第五章 结论

本论文利用卟啉特殊的光化学和电化学性质，在光电功能材料方面做了一些工作。本论文主要分为三个部分：

一、D-A 型共轭卟啉化合物的制备及其光电性质研究。

1、设计并合成了一系列含有不同功能化基团修饰的 D-A 型卟啉分子。通过引入具有不同给、受电子能力的共轭基团，可以扩大分子共轭体系以及分子内电子的离域程度，通过这样的方式就可以自由调控卟啉分子的 HOMO 与 LUMO 之间的能级差，进而改变卟啉分子的电化学和光学等方面的性质。

2、通过改变卟啉环上取代基也可以对卟啉分子的氧化还原电位进行调控。研究发现，给电子取代效应会导致卟啉的氧化电位降低而还原电位升高，相反吸电子取代会导致卟啉的氧化电位升高而还原电位降低，这样我们就可以通过取代基的给、受电子效应大小来调控卟啉的氧化还原电位。

3、通过在卟啉环上取代不同基团，可以调控卟啉的最大吸收波长。研究发现，引入增大共轭效应的基团可以使 p 电子进一步离域，在整个共轭体系内流动，轨道具有更大的成键性，从而降低了能量，使 p 电子容易激发，最大吸收波长发生红移。

4、对实验的结果进行了理论方面的研究和解释，得到了比较好的结果。D-A 型卟啉分子基态时给受体之间存在电子相互作用，这是由于在给受体之间是以共轭的方式桥接在一起的，整个分子成为一个大 p 共轭体系，这种结构有利于分子内的 p 电子的离域。从研究的结果可以发现通过卟啉环上取代基的变化可以调控其光、电性质，为在光电功能材料及光电器件中的进一步应用研究打下一定的基础。

二、TiO₂ 复合光催化剂的制备、表征及其光解水制氢研究

1、利用金属卟啉化合物在可见光区有强吸收以及碳管强吸附和优良导体的优点，共掺杂敏化 TiO₂ 并进行光解水制氢的研究。制备了 TiO₂、 p -MWNTs-TiO₂ 以及 p -MWNTs/ZnTPP-TiO₂ 三种纳米光催化剂。发现碳管单一掺杂的光催化剂的制氢活性要高于未掺杂的，而由 ZnTPP 和碳管共掺杂的光催化剂的制氢活性比未掺杂的 TiO₂ 提高了十倍。

2、TiO₂ 与碳纳米管复合后，一方面增加了对可见光的吸收，并在 TiO₂ 的外表

面及与碳纳米短管接触的内表面形成两个耗尽层(即内层和外层),在光照下可以同时生成光生空穴-电子对,使 TiO_2 的利用效率大大提高;另一方面碳纳米管是电子的良导体,可以传递和导走光生电子,有效分离了电子-空穴对,降低了电子-空穴对的复合几率,从而提高了p-MWNTs- TiO_2 光解水制氢活性。

3、ZnTPP在可见光区还具有强吸收,在可见光的照射下,ZnTPP分子的基态电子比较容易跃迁到激发态产生光生电子-空穴对,光生电子通过碳纳米管传递和导走进一步促进了光生电子-空穴对的有效分离,从而大大提高了光解水制氢活性。目前利用卟啉化合物用于光解水制氢的报道还很少,希望通过我们的工作为光解水制氢提供一条的思路。

三、新型卟啉类染料的制备及其在DSC中的应用研究

1、设计并合成了一个D-A型卟啉光敏染料,并将其初步用于DSC中进行敏化性质研究。实验发现,吸附染料后的 TiO_2 薄膜的吸收光谱在可见光区有明显的拓宽,而且吸收增强;基态和激发态氧化电位满足了染料激发态电子向 TiO_2 导带注入和染料还原的能级要求。

2、理论计算发现,从HOMO到LUMO的激发使得卟啉光敏染料的电子云分布由卟啉环部分向羧酸吸电子部分转移,有助于激发态电子向二氧化钛导带的注入。

3、染料溶液所用溶剂的不同得到的光电转换效率明显不同,以THF为溶剂配置染料溶液,敏化 TiO_2 电极组装电池得到的光电转换效率为0.326%,为所用溶剂中的最佳效果。在相同的器件以及测试条件下与染料N719进行比较,得到N719染料敏化的电池的光电转换效率为1.179%。

4、从DSC测试的结果看,电池的效率比较低,其主要原因之一就是填充因子偏小造成的,主要是由于电池器件的各部分没有进行优化造成的,这一部分工作本课题组目前正在展开。通过对器件的优化,我们设计合成的卟啉光敏染料应该具有更好的光电转换效率。

致谢

本论文是在我的导师贾春阳副教授的精心指导和亲切关怀下完成的。从论文的选题，实验过程，到论文的最后完成都倾注着导师的智慧和心血。在生活中，贾老师也给予了我亲切的关怀与理解。在此我向贾老师表示衷心的感谢！老师严谨求实的治学态度、渊博的专业知识、灵活的思维方式和兢兢业业的工作精神深深地教育和影响了我，使我受益终生。

衷心感谢微电子与固体电子学院刘孝波教授、李晶泽教授、陈文瑾老师在论文完成过程中的支持与帮助！

衷心感谢光电信息学院徐建华副教授、于军胜教授、邢亚弟同学、王娜娜同学在光谱以及器件性能测试方面的大力支持和帮助！

感谢西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室延卫教授、郑树楠同学在光催化制氢测试方面的大力支持和帮助！

论文的完成，还得到了本研究小组同学们的关心和帮助。他们分别是陈艳娜，张家强，王泽高，涂亮亮，郝贵敏等，特别是张家强同学在理论计算方面给予的帮助。在此向他们表达我真诚的谢意！

在此，感谢我的家人对我多年的培养和教育以及理解，正是在他们的大力支持、关心和鼓励下，我才能全身心地投入到工作和科研中，比较顺利地完成学业。

再次深深感谢所有关心、支持和帮助我的师长、同学和朋友！

万中全

2009年4月于电子科技大学

参考文献

- [1] 阳卫军, 郭灿城, 毛彦利, 等. 单金属锰、铁卟啉对空气氧化 α -蒎烯的催化作用及取代基效应. 高等学校化学学报, 2005, 26(9): 1695-1698
- [2] B. Wang, X. Zuo, Y. Q. Wu, et al. Preparation, characterization and gas sensing properties of lead tetra-(tert-butyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin spin-coating films. *Sens. Actuators, B*, 2007, 125: 268-273
- [3] 李富友, 余军华, 黄春辉, 等. 含不同链长的三个卟啉LB膜修饰电极的光电响应研究. 化学学报, 2006, 64(4): 301-305
- [4] B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard. Porphyrin octaesters: new discotic liquid crystals. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 15: 1134-1135
- [5] 金志平, 彭孝军, 孙立成. 卟啉超分子化合物在分子器件中的应用. 化学通报, 2003, 7: 464-473
- [6] R. H. Felton, N. T. Yu. *The Porphyrin* (D. Dolphin ed.), Academic press, Inc., New York, San Francisco, London, 1978, III Part A, Chap 8, pp.347
- [7] M. Gouterman. *The Porphyrins*, Volume III Physical Chemistry. Part A, edited by David Dolphin, pp.24
- [8] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, et al. Long-lived photoinitiated charge separation in carotene-diporphyrin triad molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113(10): 3638-3649
- [9] T. Shimidzu, H. Segawa. Porphyrin arrays connected with molecular wire. *Thin Solid Films*, 1996, 273(1-2): 14-19
- [10] T. Hasobe, P. V. Kamat, V. Troiani, et al. Enhancement of light-energy conversion efficiency by multi-porphyrin arrays of porphyrin-peptide oligomers with fullerene clusters. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(1): 19-23
- [11] M. J. Crossley, P. L. Burn. An approach to porphyrin-based molecular wires: synthesis of a bis (porphyrin) tetraone and its conversion to a linearly conjugated tetrakisporphyrin system. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 21: 1569-1571
- [12] B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard. 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octakis (.beta.-hydroxyethyl) porphyrin (octaethanolporphyrin) and its liquid crystalline derivatives: synthesis and characterization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111(8): 3024-3029
- [13] H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. C. Bradley. Synthesis and third-order nonlinear optical

- properties of a conjugated porphyrin polymer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33(6):655-657
- [14] K. Tagami, M. Tsukada. Electronic transport through tape-porphyrin molecular bridges. *Thin Solid Films*, 2004, 464-465:429-432
- [15] R. K. Pandey, F. Y. Shiau, C. J. Medforth, et al. Efficient synthesis of porphyrin dimers with carbon-carbon linkages. *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31:789-792
- [16] N. Angelini, N. Micali, P. Mineo, et al. Uncharged water-soluble Co (II)-porphyrin: a receptor for aromatic α -amino acids. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109:18645-18651
- [17] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, E. Wenbo, et al. Metal-Centered Photoinduced Electron Transfer Reduction of a Gold (III) Porphyrin Cation Linked with a Zinc Porphyrin to Produce a Long-Lived Charge-Separated State in Nonpolar Solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(49):14984-14985
- [18] I. Aiello, L. Di Donna, M. Ghedini, et al. Charge-transfer matrixes as a tool to desorb intact labile molecules by matrix-assisted laser desorption/ionization. use of 2, 7-dimethoxynaphthalene in the ionization of polymetallic porphyrins. *Anal. Chem.*, 2004, 76(20):5985-5989
- [19] N. Ohta, Y. Iwaki, T. Ito, et al. Photoinduced Charge Transfer along a meso, meso-Linked Porphyrin Array. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103(51):11242-11245
- [20] S. I. Yang, S. Prathapan, M. A. Miller, et al. Synthesis and excited-state photodynamics in perylene-porphyrin dyads 2. effects of porphyrin metalation state on the energy-transfer, charge-transfer, and deactivation channels. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(34):8249-8258
- [21] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Three-dimensional optical storage memory. *Science*, 1989, 245:843-845
- [22] K. Lieberman, S. Harush, A. Lewis, et al. A Light Source Smaller Than the Optical Wavelength. *Science*, 1990, 247:59-61
- [23] S. I. Yang, J. Seth, T. Balasubramanian, et al. Interplay of Orbital Tuning and Linker Location in Controlling Electronic Communication in Porphyrin Arrays. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(16):4008-4018
- [24] F. Li, S. I. Yang, J. Seth, et al. Design, synthesis, and photodynamics of light-harvesting arrays comprised of a porphyrin and one, two, or eight boron-dipyrroin accessory pigments. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120(39):10001-10017
- [25] S. I. Yang, R. K. Lammi, J. A. Riggs, et al. Excited-State Energy Transfer and Ground-State

- Hole/Electron Hopping in *p*-Phenylene-Linked Porphyrin Dimers. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102(47):9426-9436
- [26] M. S. Chio, T. Aida, T. Yamazaki, et al. A large dendritic multiporphyrin array as a mimic of the bacterial light-harvesting antenna complex: molecular design of an efficient energy funnel for visible photons. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 113(17):3294-3298
- [27] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore. Molecular mimicry of photosynthetic energy and electron transfer. *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26(4):198-205
- [28] R. Birge. *Nanotechnology Research and Perspectives*. Ed. by B. C. Crandall, J. Lewis. MIT Press, Cambridge, MA, 1992, 156
- [29] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, et al. Molecular Optoelectronic Gates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(16):3996-3997
- [30] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, et al. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chem. Rev.*, 1997, 97(5):1515-1566
- [31] M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, et al. Picosecond Optical Switching Based on Biphotonic Excitation of an Electron Donor-Acceptor-Donor Molecule. *Science*, 1992, 257:63-65
- [32] 黄庆华, 李振亚, 王为. 电池用氧电极催化剂的研究现状. *电源技术*, 2003, 27:241-244
- [33] T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, et al. Photodriven charge separation in a carotenoporphyrinquinone triad. *Nature*, 1984, 307:630-632
- [34] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, et al. Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* 2004, 16(20):1806-1811
- [35] M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2003, 4:145-153
- [36] S. Cherian, C. C. Wamser. Adsorption and Photoactivity of Tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104:3624-3629
- [37] L. Schmidt-Mende, W. M. Campbell, M. Grätzel, et al. Zn-porphyrin-sensitized nanocrystalline TiO₂ heterojunction photovoltaic cells. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6:1253-1258
- [38] Q. Wang, W. M. Campbell, M. Grätzel, et al. Efficient Light Harvesting by Using Green Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(32):15397-15409
- [39] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.

- Nature, 1972, 238:37-38
- [40] J. H. Fang, X. M. Lu, X. F. Zhang, et al. CdSe/TiO₂ nanocrystalline solar cells. *Supramolecular Science*, 1998, 5(5-6):709-711
- [41] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, et al. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(10):991-1022
- [42] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, et al. Efficient solar water splitting, exemplified by RuO₂-catalyzed AlGaAs/Si photoelectrolysis. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(38):8920-8924
- [43] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, et al. Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26(7):653-659
- [44] S. Licht. Solar water splitting to generate hydrogen fuel: photothermal electrochemical analysis. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(18):4253-4260
- [45] 上官文峰. 太阳能光解水制氢的研究进展. *无机化学学报*, 2001, 17(5):619-626
- [46] 魏子栋, 谭君, 付川, 等. PAFC 空气电极催化层相界面结构分析. *物理化学学报*, 2001, 17(10):892-897
- [47] 张金龙, 陈峰, 何斌. 光催化. 上海: 华东理工大学出版社, 2004: 84-85
- [48] K. R. Gopidas, M. Bohorquez, P. V. Kamat. Photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors: charge-transfer processes in colloidal CdS-TiO₂ and CdS-AgI systems. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(16):6435-6440
- [49] 李越湘, 吕功煊, 李树本. 半导体光催化分解水研究进展. *分子催化*, 2001, 15(1): 72-79
- [50] T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, et al. Recent progress of photocatalysts of overall water splitting. *Catalysis Today*, 1998, 44(1-4):17-26
- [51] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, et al. Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 224(1):202-204
- [52] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-size TiO₂: correlation between photoreactivity charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(51):13669-13672
- [53] Y. Q. Wu, G. X. Lu, S. B. Li. The long-term photocatalytic stability of Co²⁺-modified P25-TiO₂ powders for the H₂ production from aqueous ethanol solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 181(2-3):263-267

- [54] T. Sakata, T. Kawai. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. *Chemical Physics Letters*, 1981, 80(2):341-344
- [55] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa. Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous Γ solution under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 166:115-122
- [56] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11(3):401-425
- [57] P. Maruthamuthu, S. Muthu, K. Gurunathan, et al. Photobiocatalysis: Hydrogen evolution using a semiconductor coupled with photosynthetic bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1992, 17:863-866
- [58] K. B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, et al. Dye sensitized hydrogen evolution from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26:669-674
- [59] B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, 353:737-740
- [60] K. Gurunathan. Photobiocatalytic production of hydrogen using sensitized TiO_2 - MV^{2+} system coupled *Rhodospseudomonas Capsulata*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 156:59-67
- [61] R. Argazzi, N. Y. M. Iha, H. Zabri, et al. Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxidesemiconductors. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248:1299-1316
- [62] A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248:1343-1361
- [63] Z. C. Bi, H. T. Tien. Photoproduction of hydrogen by dye-sensitized systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1984, 9(8):717-722
- [64] A. Kudo, K. Sayama, A. Tanaka, et al. Nickel-loaded $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ photocatalyst in the decomposition of H_2O into H_2 and O_2 : Structure and reaction mechanism. *J. Catal.*, 1989, 120:337-352
- [65] A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, et al. Photocatalytic decomposition of water over $\text{NiO}-\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ catalyst. *J. Catal.*, 1988, 111:67-76
- [66] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, J. M. Warman. Contactless determination of the efficiency of photo-induced charge separation in a porphyrin- TiO_2 bilayer. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002,

148:49-55

- [67] A. F. Nogueira, L. F. O. Furtado, A. L. B. Formiga, et al. Sensitization of TiO_2 by Supramolecules Containing Zinc Porphyrins and Ruthenium- Polypyridyl Complexes. *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 396-398
- [68] 周永溶. 半导体材料. 北京理工大学出版社, 1992
- [69] M. K. Nazeeruddin, A. K. I. Rodicio, M. Grätzel, et al. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers(X=Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115:6382-6390
- [70] C. J. Barbe, F. Arendse, M. Grätzel, et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic application. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80(12):3157-3171
- [71] U. Bach, D. Lupo, M. Grätzel, et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon to electron conversion efficiencies. *Nature*, 1998, 395:583-585
- [72] B. A. Gregg. Photoelectrochromic cells and their application. *Endeavour*, 1997, 21(2):52-55
- [73] C. Bechinger, B. A. Gregg. Development of a new self-powered electrochromic device for light modulation without external power supply. *Solar energy material and solar cells*, 1998, 54:405-410
- [74] K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, et al. Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO_2 surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 396:27-34
- [75] S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, et al. Molecular engineering of photosensitizers for nanocrystalline solar cells: synthesis and characterization of Ru dyes based on phosphonated terpyridines. *Inorg Chem.*, 1997, 36:5937-5946
- [76] P. Péchy, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, et al. Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: Application for the conversion of light to electricity with nano-crystalline TiO_2 films. *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 1995, 65-66
- [77] S. Y. Dai, K. J. Wang, Q. C. Wu. Investigation of high photoelectric-efficiency under the solar spectrum about NPC. *Acta energine solaris sinica*, 1996, 17(3):220-225
- [78] R. Dabestani, A. J. Bard, A. Campion, et al. Sensitization of titanium dioxide and strontium titanate electrodes by ruthenium(II) tris(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) and zinc tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin: an evaluation of sensitization efficiency for component photoelectrodes in a multipanel device. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92(7):1872-1878

- [79] H. H. Deng, Y. M. Zhou, H. F. Mao, et al. The mixed effect of phthalocyanine and porphyrin on the photoelectric conversion of a nanostructured TiO₂ electrode. *Synth. Met.*, 1998, 92(3):269-274
- [80] H. Tokuhisa, P. T. Hammond. Solid-state photovoltaic thin films using TiO₂, organic dyes, and layer-by-layer polyelectrolyte nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13(11):831-839
- [81] 战佩英, 李东风, 王进军. 环稠叶啉合成的研究进展. *有机化学*. 2008, 28(12):2039-2056
- [82] C. Y. Jia, S. X. Liu, C. Tanner, et al. An Experimental and Computational Study on Intramolecular Charge Transfer: A Tetrathiafulvalene-Fused Dipyrrophenazine Molecule. *Chem. Eur. J.* 2007, 13(13):3804-3812
- [83] M. J. Crossley, L. J. Govenlock, J. K. Prashar. Synthesis of porphyrin-2, 3, 12, 13- and -2, 3, 7, 8-tetraones: building blocks for the synthesis of extended porphyrin arrays. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2379-2380
- [84] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, et al. Mononuclear and Binuclear Tetrapyrrodo[3,2-a:2',3'-c:3",2"-h:2"',3'''-j]phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes. *Inorg. Chem.*, 1996, 35:2937-2944
- [85] M. J. Crossley, L. G. King, I. A. Newsom, et al. Investigation of a reverse approach to extended porphyrin systems. Synthesis of a 2,3-diaminoporphyrin and its reactions with α -diones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1996, 2675-2684
- [86] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B.J. Ingler. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 2002, 297:2243-2245
- [87] Y. X. Li, G. X. Lu, S. B. Li. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 214:179-185
- [88] 王添辉, 李越湘, 彭绍琴, 等. 铂修饰的稀土掺杂TiO₂的光催化制氢活性. *化学学报*, 2005, 63: 797-801
- [89] Y. X. Li, C. F. Xie, S. Q. Peng, et al. Eosin Y-sensitized nitrogen-doped TiO₂ for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, 282, 117-123
- [90] 钱丽苹, 刘奎仁, 魏绪钧. 半导体光解水制氢的研究. *材料与冶金学报*, 2003, 2:10-15
- [91] 唐培松, 王明权, 王智宇, 等. 半导体TiO₂光催化剂及其有机光敏化研究进展. *材料导报*, 2003, 17: 33-36
- [92] W. D. Wang, P. Serp, P. Kalck, et al. Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO₂ composite materials for photocatalytic water treatment applications. *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43(4):958-967

- [93] B. Liu, H. C. Zeng. Carbon Nanotubes Supported Mesoporous Mesocrystals of Anatase TiO_2 . *Chem. Mater.*, 2008, 20(8):2711-2718
- [94] Y. S. Luo, J. P. Liu, X. H. Xia, et al. Fabrication and characterization of TiO_2 /short MWNTs with enhanced photocatalytic activity. *Mater. Lett.*, 2007, 61(11-12):2467-2472
- [95] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, et al. Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(32):11760-11762
- [96] S. Eu, S. Hayashi, T. Umeyama, et al. Quinoxaline-Fused Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112:4396-4405
- [97] C. C. Wamser, H. S. Kim, J. K. Lee. Solar cells with porphyrin sensitization. *Opt. Mater.*, 2003, 21:221-224
- [98] X. S. Feng, S. Z. Kang, H. G. Liu, et al. Study of the photophysical properties of composite film assembled of porphyrin and TiO_2 nanoparticles. *Thin Solid Films*, 1999, 352:223-227
- [99] 李景泉, 潘海波, 黄金陵, 等. 四苯基卟啉锌/ TiO_2 纳米复合材料的原位合成及可见光光催化. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26:2061-2064
- [100] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, et al. Fullerene Pipes. *Science*, 1998, 280:1253-1256
- [101] 刘玮炜, 邵明然, 赵跃强, 等. 四苯基卟啉的合成及结构表征. *淮海工学院学报(自然科学版)*, 2004, 13:43-45
- [102] X. B. Yan, B. K. Tay, Y. Yang. Dispersing and Functionalizing Multiwalled Carbon Nanotubes in TiO_2 Sol. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(51):25844-25849
- [103] H. Arakawa, K. Sayama. Solar hydrogen production. Significant effect of Na_2CO_3 addition on water splitting using simple oxide semiconductor photocatalysts. *Catal. Surv. Jpn.*, 2000, 4(1):75-80
- [104] G. S. Li, L. P. Li, J. Boerio-Goates, et al. High Purity Anatase TiO_2 Nanocrystals: Near Room-Temperature Synthesis, Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(24):8659-8666
- [105] G. X. Yang, H. R. Zhuang, P. Biswas. Characterization and sinterability of nanophase titania particles processed in flame reactors. *Nanostruct. Mater.*, 1996, 7:675-689
- [106] 张维, 崔晓莉, 江志裕. 多壁碳纳米管/ TiO_2 纳米复合薄膜的光电性能研究. *化学学报*, 2008, 66:867-873
- [107] M. Grätzel. The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight. *Coordination Chemistry Reviews*, 1991, 111:167-174
- [108] C. Y. Chen, S. J. Wu, J. Y. Li, et al. A new route to enhance the light-harvesting capability of

- p>
ruthenium complexes for dye-sensitized solar cells.
- Advanced Materials*
- , 2007, 19(22):3888-3891
- [109] P. Wang, C. Klein, M. Grätzel, et al. Amphiphilic Ruthenium Sensitizer with 4,4'-Diphosphonic Acid-2,2'-bipyridine as Anchoring Ligand for Nanocrystalline Dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(45):17553-17559
- [110] P. Wang, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, et al. Amphiphilic Polypyridyl Ruthenium Complexes with Substituted 2,2'-Dipyridylamine Ligands for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(17):3246-3251
- [111] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, et al. Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248(13-14):1317-1328
- [112] H. Choi, C. Baik, M. Grätzel, et al. Highly efficient and thermally stable organic sensitizers for solvent-free dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(2):327-330
- [113] D. Kuang, C. Klein, M. Grätzel, et al. High-efficiency and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on a high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer and nonvolatile electrolyte. *Advanced Materials*, 2007, 19(8):1133-1137
- [114] K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, et al. Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical communications*, 2003, (2):252-253
- [115] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida. Highly efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2004, 164(1-3):29-32
- [116] S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, et al. A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 2007, (46):4887-4889
- [117] N. Koumura, Z. S. Wang, S. Mori, et al. Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(44):14256-14257
- [118] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, et al. High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness. *Advanced Materials*, 2006, 18(9):1202-1205
- [119] 宋晓睿, 王维波, 张雪华, 等. 两亲性D-p-A 型有机染料在染料敏化太阳能电池中的应用. *化学学报*, 2008, 66(14):1687-1692
- [120] E. E. Bonfantinia, A. K. Burrellb, W. M. Campbella, et al. Efficient synthesis of free-base 2-formyl-5,10,15,20-tetraarylporphyrins, their reduction and conversion to

- [(porphyrin-2-yl)methyl]phosphonium salts. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2002, 6: 708-719
- [121] H. P. Li, B. Zhou, Y. Lin, et al. Selective Interactions of Porphyrins with Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126:1014-1015
- [122] 解东梅, 冯树京, 林原, 等. 丝网印刷纳晶多孔TiO₂ 薄膜电极的制备. *科学通报*, 2007, 52(9): 1007-1011
- [123] 李鸿年. 电镀工艺手册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1988, 259
- [124] 黄昀昉, 吴季怀, 范乐庆, 等. 天然色素敏化纳米晶TiO₂ 太阳能电池研究. *化学工程*, 2004, 32(3):47-49
- [125] N. M. Klene, X. Li, J. E. Knox, et al. GAUSSIAN 03 (Revision B.03), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- [126] 陈瑞奎. 四氢喹啉类光敏染料用于染料敏化太阳能电池的研究: [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2007

攻硕期间取得的研究成果

- [1] 万中全, 郑树楠, 贾春阳, 延卫. 纳米 TiO_2 复合光催化剂的制备及其光解水制氢性能研究. 化学学报, 2009, 67(5): 403-408. (SCI, IF:0.844)
- [2] Wan Zhongquan, Zheng Shunan, Jia Chunyang, Yan Wei. Preparation of Nano- TiO_2 Composite Photocatalysts and Study of Their Photocatalytic Performances for Hydrogen Production. The 8th International Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures, Beijing, June 6-10, 2009 (OP2009)
- [3] 陈艳娜, 贾春阳, 万中全, 等. 基于四硫富瓦烯 (TTF) 衍生物导电 LB 膜研究概况. 有机化学, 2009 (在印)
- [4] 邢亚第, 徐建华, 万中全, 贾春阳, 等. 金属卟啉 LB 膜吸收光谱研究. 材料导报, 2009, 23:36-38
- [5] Wan Zhongquan, Jia Chunyang, Zhang Jiaqiang. New porphyrin derivative as photosensitizer for dye-sensitized solar cell. In preparation