

染料敏化分解水制氢技术进展

倪 萌, LEUNG MICHAEL K H, LEUNG DENNIS Y C
(香港大学 机械工程系, 香港)

摘要:介绍了染料敏化分解水制氢的基本原理。综述了染料分子的选取,使用氧化还原调节剂的机理和研究进展。指出染料分子对光谱的吸收特性,激发态染料分子能级与半导体导带的相对位置,染料分子与半导体的吸附情况,表面键合强度直接影响对光子的吸收,电子的注入,从而影响产氢量。此外, I^-/I_3^- 作为氧化还原调节剂可有效还原染料分子,实现持续产氢。最后提出了染料敏化分解水制氢的间歇式反应器结构,以及通过选择用于敏化的半导体来提高产氢率的思路。

关键词:染料敏化;制氢;光催化;可再生能源

中图分类号: TM 914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-087 X (2006)10-0856-04

Progress of dye-sensitized water-splitting for hydrogen production

NI Meng, LEUNG MICHAEL K H, LEUNG DENNIS Y C
(Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: The mechanism of dye-sensitized water-splitting for hydrogen production is introduced. Research works on the use of different dye molecules and redox mediators are reviewed. It is found that the light absorption characteristics of dye molecules, excited dye potential level, the relative position of semiconductor conduction band, the adsorption of dye molecules on the surface of semiconductor, as well as the bonding between dye molecules and semiconductor, determine the photon absorption and electron injection, thus affect the hydrogen production. Besides, the use of I^-/I_3^- can effectively regenerate oxidized dye molecules, realizing sustained hydrogen production. In the end, an intermittent photoreactor is proposed, and the direction of selecting semiconductor materials is discussed.

Key words: dye-sensitization; hydrogen production; photocatalysis; renewable energy

氢能是未来清洁、可再生的绿色能源。氢能可以由太阳能电池或风力发电机组产生的电能电解水而制得^[1,2]。自从 Fujishima 和 Honda^[3]在 Nature 上发表了利用二氧化钛 TiO_2 半导体电极光解水制取氢气和氧气的实验结果后,半导体材料光催化的研究很快掀起了热潮。但由于 TiO_2 带隙较宽 (3.2 eV), 仅能吸收占太阳能 4%~5% 的紫外光, 再加上电子-空穴对的快速复合, 以及氢氧的逆反应, 使得 TiO_2 光催化制氢的总转换效率仅为约 1%。如何提高可见光的利用率以几有效抑制电子-空穴对的复合对于提高太阳能的利用起着至关重要的作用。倪萌等^[4]综述了 TiO_2 的各种改性技术对提高制氢效率的作用, 重点分析了阴离子掺杂及离子注入的机理和研究进展, 对于染料敏化, 则没有深入讨论。染料敏化技术具有较高的可见光吸收率和价格低廉等优点, 已成功运用于太阳能电池技术^[5,6]。最近国内外也有研究

人员将染料敏化技术用于分解水制氢, 取得了一定进展。基于以上考虑, 笔者对染料敏化 TiO_2 制氢技术进行综述, 重点论述近年来的发展情况, 并针对反应器和用于敏化的半导体材料选择提出了建议。

1 基本原理

染料敏化是将半导体材料对光的吸收延伸到可见光的有效方法^[5,6]。以 TiO_2 为例, 由于较大的带隙宽度, 未经过改性的 TiO_2 只能被紫外光激发^[4]。但当 TiO_2 表面吸附了可被可见光激发的染料分子以后, 染料敏化的 TiO_2 的光响应被延伸到了可见光部分。其机理(见图 1)为: 在可见光照射下, 染料分子吸收光子获得能量, 形成激发态, 激发态的染料分子向 TiO_2 导带注入电子, 自身则成为氧化态。注入 TiO_2 导带的电子则具有较强的还原性, 可以通过负载在 TiO_2 表面的 Pt 粒子有效地将质子还原成氢原子, 而制得氢燃料。为了实现持续的按水的化学计量分解, 需要一对氧化还原调节剂(Redox mediator)和另一个半导体材料分别还原氧化态的染料分子和氧化氧离子以产生氧气, 从而反应循环进行。染料敏化制氢的机理类似于染料敏化太阳能电池(DSSC), 所不同的是 DSSC 中光生电子并没有用于产氢, 而是运输

收稿日期 2006-03-28

基金项目:香港政府研究资助局(RGC)资助项目(HKU 7150/05E)

作者简介:倪萌(1977—),男,四川省人,博士研究生,主要研究方向为纳米半导体太阳能利用。

Biography: NI Meng (1977—), male, candidate for Ph.D.

到外电路对负载提供电能。为防止染料分子被 TiO_2 价带的空穴降解,一般需要滤去紫外光。

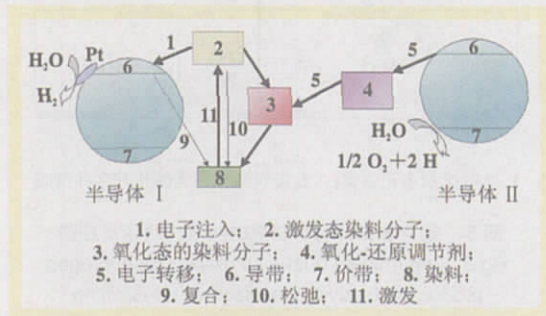


图1 染料敏化制氢机理示意图

Fig.1 Schematic of hydrogen production by dye-sensitization

和其他改性方法(如贵金属沉积,金属离子掺杂,阴离子掺杂,离子注入等)不同的是,在染料敏化的 TiO_2 体系中,被光激发的是染料分子,而不是 TiO_2 ,因此, TiO_2 材料中只有电子而没有空穴,从而 TiO_2 不存在电子-空穴对的复合。然而,染料敏化中有两个复合过程会影响太阳能的利用效率:(1)电子未注入半导体导带,激发态的染料分子就自身复原到初始状态;(2)注入半导体导带的电子与氧化态的染料分子反应而将其还原到初始状态。因此要实现有效的染料敏化制氢,就需要(a)对可见光的有效吸收;(b)有效的电子注入;(c)氧化还原调节剂对氧化态染料分子的快速还原;(d)氢在半导体表面的快速生成。针对以上几个问题,有学者通过采用不同的染料分子,使用合适的氧化还原调节剂和在 TiO_2 表面沉积贵金属等方法,以提高染料敏化制氢的效率。

2 染料分子的选择

在染料敏化制氢系统中,光子的吸收由染料分子完成,因此对不同波长光子的吸收特性对产氢量有很大影响。由于DSSC和敏化制氢机理相似,适用于DSSC的染料理论上也同样适用于制氢。用于DSSC的染料分子,文献[12]对用于DSSC的染料分子做了归纳和总结,可见不同的染料分子,对光子吸收的波长范围和吸收率有很大差别。此外,不同的染料分子在半导体上的电子注入动态特性也有很大差别。研究表明,目前常用的染料分子(如:联吡啶),其由激发态复原到初始态的时间在 $10^{-3} \sim 10^{-9}$ s 之间^[7],而激发态染料分子对 TiO_2 导带的电子注入则在 10^{-15} s^[7]。这主要是染料分子在 TiO_2 表面的良好吸附,有良好的能级匹配,以及Ti的电子轨道和染料电子激发态的 π 轨道有着很好的电子键合。染料分子向半导体导带注入电子时,该注入速率 K_{inj} 可表示为^[8]:

$$k_{inj} = 2\pi |V|^2 \rho / h \quad (1)$$

式中: V 是染料与半导体表面电子键合强度, ρ 是电子态密度, h 则为 Planck 常数。由式(1)可见,染料分子与半导体的表面键合强度对电子注入速率起决定性作用。曾隆月等^[9]比较了用染料 $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ ($L=2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)敏化的 ZnO 和 TiO_2 太阳能电池。发现由于 ZnO 与染料分子的表面键合强度弱于与 TiO_2 的键合强度,使得电子注入 ZnO 导带的时间比注入 TiO_2 的时间要大一个数量级。此外,由于键合较弱,

染料分子在 ZnO 表面的吸附量也小于 TiO_2 , 导致对光子的吸收系数较小。可见,在选择染料分子敏化半导体制氢时,既要考虑到染料分子本身对光子吸收的波长范围,吸收强度,也要考虑染料分子激发态能级与半导体导带能级的相对位置,染料分子在半导体表面的吸附情况,以及与半导体表面键合强度的大小。

Gurunathan 等^[9]用不同的染料分子敏化沉积了 Pt 和 RuO_2 的 SnO_2 作为光催化剂制氢。发现产氢速率由大到小依此为:蓝曙红 (Eosin) > 玫瑰红 (Rose Bengal) > 联吡啶 > 罗丹明 B (Rhodamine B) \approx 吡啶黄 (Acridflavin) > 荧光素 (Fluorescein)。然而,该实验结果无法从各种染料分子的能级与最大吸收波长得到一个普遍的结论。比如罗丹明 B 的还原电势 (-0.545 V) 比玫瑰红的还原电势 (-0.533 V) 还负,并且最大吸收波长 (551~553 nm) 比玫瑰红的最大吸收波长 (544~548 nm) 还长,但产氢量却比用玫瑰红时的产氢量低很多。由于作者并没有给出染料在 SnO_2 表面的吸附情况,也没有测定或计算不同染料对 SnO_2 导带的电子注入速率,这一实验结果可能是由于罗丹明 B 在 SnO_2 表面的吸附量不够大,或表面键合不强所致。此外, Gurunathan^[10]还将染料敏化的 TiO_2 用到含有 MV^{2+} , 细菌细胞和电子给体的溶液中制氢,发现使用不同的染料其制氢量由大到小分别为:罗丹明 B > 联吡啶 > 玫瑰红 > 蓝曙红,作者认为用罗丹明 B 时的高产氢量是其与 TiO_2 的能级与表面状态相匹配的结果。Abe 等^[11]用染料敏化的 Pt/TiO_2 在三乙醇胺 (TEOA) 溶液中光催化制氢,反应 20 h 后产氢量由大到小分别为:黄色曙红 > 红汞 > 罗丹明 6G > 荧光黄 > 罗丹明 B > 联吡啶。

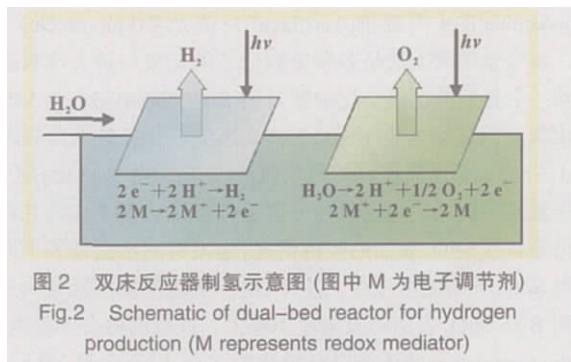
可见选择合适的染料分子对于提高产氢量至关重要。应该指出的是:以上提到的实验研究了不同染料分子对产氢量的影响,但实验之间难以直接比较。这是因为实验条件不同所致,如不同的半导体材料,催化剂用量,反应在水中或在溶液中进行,光催化反应器不同,光源不同。因此有必要对不同的染料分子进行系统的研究,从对光子的吸收与半导体的相互作用等角度进行实验研究,以更好地理解其反应机理,提高产氢量。

3 氧化还原调节剂的研究

氧化还原调节剂的作用是还原氧化态的染料分子,使反应能够持续进行,因此电子给体的能级应比氧化态染料分子能级更负。由于在 DSSC 中最有效的氧化还原调节剂是 I^-/I_3^- , Abe 等^[11]采用部花青染料敏化的 Pt/TiO_2 作为光催化剂,在含 I^- 和乙腈的溶液中光催化制氢,得到了 2% 的量子效率。实验表明, I^- 还原了染料分子,自身被氧化成 I_3^- 。由于 I^- 逐渐被氧化成 I_3^- 而导致产氢速率放缓。而乙腈则有利于 I^- 对染料分子的还原,从而提高产氢速率。Abe 等^[12]发现,随着乙腈比例的减小, I^-/I_3^- 的氧化还原能级与染料分子 HOMO 能级之差减小,根据电子传递理论,染料分子被还原的速率降低,因此导致产氢量的减小。以上实验证明了 I^- 作为电子给体用在敏化制氢反应中的可行性。可以看出,为了得到连续的产氢,应该采取有效措施将 I_3^- 的浓度控制在较低的水平。为此就需要有另一

种光催化剂为 I_3^- 提供电子,将其还原为 I^- ,同时将水分解产生 O_2 。

Abe 等^[13]以 I^-/IO_3^- 作为调节剂,在紫外光照射下,分别在锐态形和金红石形的 TiO_2 光催化剂上生成了 H_2 和 O_2 。而当 Pt/WO_3 和 $Pt/SrTiO_3$ 作为光催化剂时,则在可见光下分解水得到了 H_2 和 O_2 。Linkous 和 Slattery 则建立了一个双床(dual bed)反应器,以 I^-/IO_3^- 为氧化还原调节剂,各种有机颜料为光催化剂,在可见光的照射下,分别在两个反应床得到了 H_2 和 O_2 (见图 2)。



可见 I^-/I_3^- (I^-/IO_3^-) 作为氧化还原调节剂对分解水制氢至关重要,直接影响到产氢速率以及产氢的持续性。

4 贵金属沉积

以上提到的光催化制氢,都需要在半导体表面沉积贵金属,目的是为了有效转移电子,有利于氢的还原。对于贵金属沉积的机理,可参阅文献[4]。

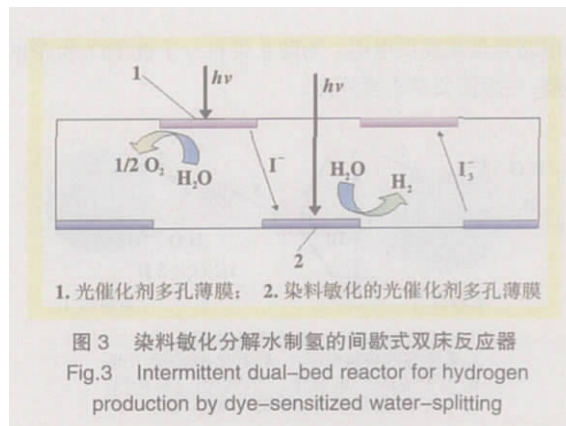
5 展望及建议

5.1 反应器的设计

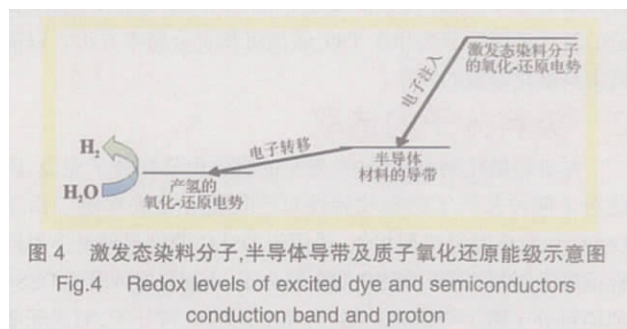
Linkous 等人开发的双床反应器为今后大规模制氢的反应器设计作出了探索,使氢氧分离的问题迎刃而解。然而电子调节剂在两个反应床间的传递比较困难,影响了能量转换效率。因此笔者将双床反应器进行改进,提出了利用染料敏化模拟光合作用制氢的间歇式反应器(见图 3)。该结构的优点是两种光催化剂多孔薄膜处于同一反应容器,使氧化还原调节剂(I^-/IO_3^-)可以在反应器中以扩散(由于有浓度差)的方式进行传递,优于 Linkous 提出的双床结构。间歇式的结构不影响两种光催化剂对光的吸收,可以同时两个薄膜表面分别生成氢和氧,并且水的分解可以按化学计量进行。该结构所面临的问题是氢和氧在同一个容器中产生,需要进行有效分离。这一问题可以通过将得到的混合气体液化来实现。由于氢和氧液化温度不同,两种气体会在不同温度下分别液化,既实现了氢氧分离,同时也解决了氢的储存问题^[14]。当然为了得到最佳的产氢效果,需要对该反应器进行优化,比如两膜的厚度、孔隙率、染料分子的吸附量、薄膜的宽度、两种薄膜的距离(反应器高度)等。

5.2 用于敏化的半导体材料选取

Yamakata 等人^[15]的研究表明,紫外光激发的 TiO_2 对 H^+ 的还原速率要比对 OH^- 的氧化速率慢很多,主要原因之一就是导带能级与质子氧化还原电势之差比价带能级与氧的氧化



还原电势之差小,从电子转移理论来看,电子转移到 H^+ 的驱动力就小于空穴转移到 OH^- 的驱动力。因此为了提高产氢速率,就需要提高导带能级与质子氧化还原能级之间的能级差。对 TiO_2 的改性,如金属离子掺杂,阴离子掺杂,离子注入以及染料敏化,都可以扩展光催化剂的光响应,但不能使 TiO_2 的导带位置变得更负。由于染料敏化光催化剂对光的吸收是染料分子起作用,半导体材料的禁带宽度不再重要,因此可以考虑选择除导带比 TiO_2 更负的其他半导体材料,比如 $KTaO_3$, ZrO_2 等这样可提高电子从半导体向质子转移的驱动力,但与此同时电子从染料分子向半导体转移的驱动力将相应降低(如图 4)。因此需要对半导体材料的选取进行优化,同时需要考虑半导体材料与染料分子的键合强弱,表面吸附情况等来得到最佳的产氢效果。



6 结语

染料敏化分解水制氢为利用太阳能产生清洁,可再生的氢能源提供了一条新的途径。如何提高太阳光的吸收率,扩展对太阳光的吸收波长,高效地产氢是十分重要的课题。国内外对新型染料分子的合成,氧化还原调节剂的使用都取得了一定进展。但目前研究还处于实验室小型系统阶段。新型光催化反应器的设计,根据能级结构选择敏化用半导体材料为提高产氢率,促进产氢的大规模工业化,作出了有益的探索。今后应该对于机理的研究,材料的优化进行更深入的研究,提高太阳能的利用率,实现人类可持续发展的共同梦想。

参考文献:

- [1] NI Meng, LEUNG M K H, SUMATHY K, et al. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31: 1 401—1 412.
- [2] NI Meng, LEUNG DYC, LEUNG M K H, et al. An overview of hy-

- drogen production from biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87: 461—472.
- [3] FUJISHIMA A, Honda K[J]. Nature, 1972, 238: 37—38.
- [4] 倪萌, LEUNG M, SUMATHY K. 二氧化钛光催化分解水制氢技术进展[J]. 现代化工, 2005, 25(4): 9—12.
- [5] NI Meng, LEUNG M K H, LEUNG D Y C, et al. An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90: 1 331—1 344.
- [6] NI Meng, LEUNG M K H, LEUNG D Y C, et al. Theoretical modeling of TiO₂/TCO interfacial effect on dye-sensitized solar cell performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90: 2 000—2 009.
- [7] HANNAPPEL T, BURFEINDT B, STORCK W, et al. Measurement of ultrafast photoinduced electron transfer from chemically anchored Ru-dye molecules into empty electronic states in a colloidal anatase TiO₂ film [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(35): 6 799—6 802.
- [8] 曾隆月, 戴松元, 王孔嘉, 等. 染料敏化纳米 ZnO 薄膜太阳能电池机理初探[J]. 物理学报, 2005, 54(1): 53—57.
- [9] GURUNATHAN K, MARUTHAMUTHU P, SASTRI M V C. Photocatalytic hydrogen production by dye-sensitized Pt/SnO₂ and Pt/SnO₂/RuO₂ in aqueous methyl viologen solution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1997, 22(1): 57—62.
- [10] ABE R, HARA K, SAYAMA K, et al. Steady hydrogen evolution from water on Eosin Y-fixed TiO₂ photocatalyst using a silane-coupling reagent under visible light irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 137(1): 63—69.
- [11] ABE R, SAYAMA K, ARAKAWA H. Efficient hydrogen evolution from aqueous mixture of I⁻ and acetonitrile using a merocyanine dye-sensitized Pt/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation [J]. Chemical Physics Letters, 362(5-6): 441—444.
- [12] ABE R, SAYAMA K, ARAKAWA H. Significant influence of solvent on hydrogen production from aqueous I₃⁻/I⁻ redox solution using dye-sensitized Pt/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 379(3-4): 230—235.
- [13] ABE R, SAYAMA K, DOMEN K, et al. A new type of water splitting system composed of two different TiO₂ photocatalysts (anatase, rutile) and a I⁻/IO₃⁻ shuttle redox mediator [J]. Chemical Physics Letters, 2001, 344(3-4): 339—344.
- [14] 倪萌, LEUNG M, SUMATHY K. 氢储存技术 [J]. 可再生能源, 2005, 1: 35—37.
- [15] YAMAKATA A, ISHIBASHI T, ONISHI H. Kinetics of the photocatalytic water-splitting reaction on TiO₂ and Pt/TiO₂ studied by time-resolved infrared absorption spectroscopy [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 199: 85—94.



专利技术

中国专利报道

专利名称: 间接法合成质子交换膜燃料电池用超薄核心组件
 专利申请号: CN 200410012744.1 公开号: CN 1560949
 申请日: 2004-02-20 公开日: 2005-01-05
 申请人: 武汉理工大学

一种质子交换膜燃料电池用超薄核心组件 CCM (Catalyst coated membrane) 的制备方法。该方法将含催化剂、质子交换树脂、疏水剂、溶剂、表面活性剂的料浆, 通过精细涂布技术或丝网印刷技术, 将料浆涂敷到转移介质上, 然后通过热压将催化剂层转移到质子交换膜上制备质子交换膜燃料电池用超薄核心组件。料浆中各种物质的质量分数关系为 m(催化剂) m(质子交换树脂) m(疏水剂) m(溶剂) m(表面活性剂)= 10²~5⁵ 50~1 000 2~5 1~5。制得的 CCM 没有出现溶胀和变形现象, CCM 厚度为 30~40 μm, 均匀性较好, 误差 10%。催化剂层厚度 10 μm, 单层厚度通常 5 μm。本发明工艺简单、生产成本低, 催化剂层均匀性好, CCM 厚度薄, 适用工业化生产。单电池测试表明, 电池输出性能较高。

专利名称: 直接法合成质子交换膜燃料电池用超薄核心组件
 专利申请号: CN 200410012745.6 公开号: CN 1560950
 申请日: 2004-02-20 公开日: 2005-01-05
 申请人: 武汉理工大学

一种质子交换膜燃料电池用超薄核心组件 CCM (Catalyst coated membrane) 的制备方法。该方法将含催化剂、质子交换树脂、疏水剂、溶剂及表面活性剂的料浆制备成粉料, 通过激光打印技术或静电复印技术, 将粉料转移到质子交换膜上制备 CCM。料浆中各种成分的质量分数关系为

m(催化剂) m(质子交换树脂) m(疏水剂) m(溶剂) m(表面活性剂)= 10²~5⁵ 50~1 000 2~5 1~5, 粉料粒径 20 μm。制备的 CCM 没有出现溶胀和变形现象, CCM 厚度为 30~35 μm, 均匀性较好, 误差 10%。催化剂层厚度 10 μm, 单层厚度通常 5 μm, 均匀性较好。本发明工艺简单、生产成本低, 催化剂层均匀性好, CCM 厚度薄, 适用工业化生产。单电池测试表明所制备 CCM 的电池输出性能较高。

专利名称: 一种抗积碳高效的中温固体氧化物燃料电池电解质及其制备方法

专利申请号: CN 200410028514.4 公开号: CN 1560951
 申请日: 2004-03-05 公开日: 2005-01-05
 申请人: 厦门大学

一种抗积碳高效的中温固体氧化物燃料电池电解质及其制备方法, 电解质为致密或多孔的镧、镁和钴或铁、镍掺杂的镱酸镧混合导体材料, 其组成为 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.9}Mg_{0.2-x}M_xO₃ (M= Co, Fe, Ni, x= 0.05~0.15), 混合导体的氧迁移数为 0.99~0.6, 致密度大于 90%。利用致密或多孔的混合导体材料作为电解质, 控制二甲醚燃料电池阳极以及电解质上的积碳。当材料具有一定的氧离子-电子混合电导时, 氧气可以自发地从高氧分压端通过混合导体材料选择性地扩散到低氧分压端, 扩散的氧可以有效地氧化阳极、阳极一侧电解质表面的积碳物种, 消除积碳。当电解质具有一定的微孔时, 部分氧气由高氧分压端向低氧分压端扩散, 增强了阳极、以及阳极一侧电解质表面的氧化能力, 同样可以起到抑制积碳的作用。

(电专 供稿)