

方菁染料敏化二氧化钛超微粒的光化学行为

王传义 刘春艳* 沈 涛

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

摘要 通过吸收光谱、荧光猝灭、单光子计数等手段研究了2-[4-(乙胺-2-羟基苯基)-4-(4-乙胺-苯基)-方菁染料(SQ)在TiO₂超微粒体系中的光化学行为.结果表明,SQ强烈吸附在TiO₂胶粒表面,表观吸附常数为 $2.275 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$.SQ的荧光能被TiO₂有效地猝灭,猝灭的效率达97%.根据物质的氧化还原电位、光谱特性及荧光寿命的变化提出光诱导电子界面转移的荧光猝灭机理,电子转移的速率常数为 $1.97 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

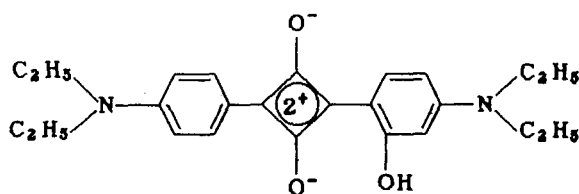
关键词 吸附,荧光猝灭,光诱导电子转移,荧光寿命,二氧化钛超微粒

TiO₂作为光催化剂,在太阳能储存与利用^[1,2]、光化学转换^[3]及有机污染物的环境处理^[4]等方面有着广泛的应用.但它有一严重的缺陷,即带隙较宽,光催化活性局限于紫外区.因此,利用有机染料对这种半导体材料进行表面修饰,以扩展其光谱响应范围、提高光催化效率成为人们研究的热点^[5,6].

近二十年来,纳米尺寸的半导体粒子引起了人们的极大兴趣^[1,7~10].它是介于微观、宏观之间的一种过渡态.和大块材料相比,如此小的超微粒子具有独特的催化特性,表现出量子尺寸效应、光学非线性和不同寻常的荧光特性^[11~15].另外,超微粒子(胶粒)在溶液中是透明、稳定的,因此可以直接用灵敏的光谱法十分方便地研究染料对半导体超微粒的光敏化行为.

有机染料,如占吨^[16]、曙红^[17]、罗丹明B^[17]、叶绿素^[7]、酞菁^[18]、联吡啶钌^[19,20]等已被广泛地用来敏化大带隙的半导体材料如TiO₂,ZnO,SnO₂等.方菁染料是一种有机半导体和光导染料,在电子成像、有机伏打电池及近年来的光学储存系统方面有着重要的应用^[21].但与半导体TiO₂的光化学作用研究得还比较少.本文以一种方菁染料作为敏化剂,考察了它与TiO₂超微粒之间的光化学行为.此外,尽管十多年来人们对有机染料敏化半导体进行了广泛的研究,但有关敏化的机制还不甚透彻,本文在这方面作了一些探索.

1 实验



有机染料2-[4-(乙胺)-2-羟基苯基]-4-[4-(乙胺)-苯基]-方菁(SQ)由日本感光色素研究所提供,其结构式如上.

* 女,50岁,研究员,博士生导师

收稿日期:1996-10-28,本工作得到了国家自然科学基金(29573141)、中国科学院感光化学研究所光化学开放实验室和美国柯达公司的资助

TiO₂ 胶粒用水解法制备:1) 2mL 0.2mol/L HCl 加入到 86mL 乙醇中,再溶入 2mL 2.5wt% 聚乙烯吡咯烷酮(PVP-10,平均分子量为 10000, Sigma)作为 TiO₂ 胶粒的稳定剂;2) 将 0.5mL 异丙氧基钛(Aldrich)溶于 9.5mL 乙醇中;3) 在冰浴磁搅拌下将溶液 2) 慢慢地滴入到溶液 1) 中,持续搅拌 3~5 h,最后得到透明稳定的 TiO₂ 胶体.其浓度为 1.8×10^{-2} mol/L. 电镜研究表明,制得的 TiO₂ 平均粒径约为 3nm. 所用其它药品均为分析纯,去离子水经二次蒸馏后使用.

吸收光谱用 Hewlett-Packard 8451A Diode Array UV-Vis 光谱仪检测. 荧光光谱通过 Perkin-Elmer Ls-05 荧光光谱仪测定,并配有计算机进行数据的采集与处理. 荧光寿命由多通道、时间分辨、单光子计数光谱仪(HORIBA, mode NAES-1100)检测. 激发光源为充氢气的氙灯.

所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

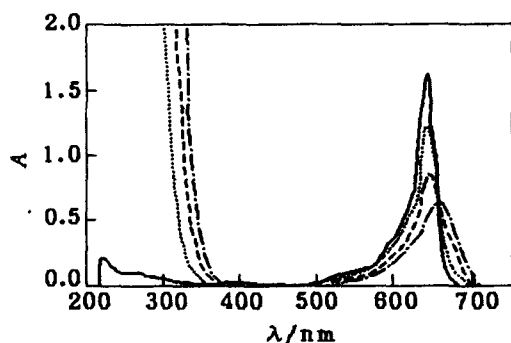


图1 5×10^{-6} mol/L 的 SQ 中加入不同浓度的 TiO₂ 胶体时吸收光谱的变化

TiO₂ 的浓度:—— 0 mol/L;

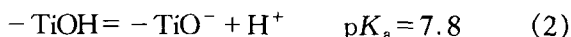
..... 8×10^{-5} mol/L;

----- 3.2×10^{-4} mol/L;

- · - · - 1.6×10^{-3} mol/L

方菁染料在可见区有很强的吸收,这使之有可能成为一种半导体的光敏剂.如图 1 所示, SQ 在 641nm 处有一最大吸收峰.随着 TiO₂ 胶体的加入, SQ 的光谱吸收不断降低.同时,光谱吸收变宽并红移. SQ 中加入的 TiO₂ 胶体浓度增加到 1.6×10^{-3} mol/L 时,最大吸收峰红移约 15nm. 当加入的 TiO₂ 胶体浓度再增大时, SQ 的吸收峰的位置和强度不再发生明显的变化.吸收光谱的这些变化表明, SQ 与 TiO₂ 胶粒之间存在强烈的作用.这种作用改变了 SQ 的电子态.

由于质子化平衡^[22], TiO₂ 表面被极化,



TiO₂ 的表面零电荷点为 $\text{pH}_{\text{z.e.p}} = 1/2 (4.95 +$

$7.8) = 6.4$. 在本实验中,溶液的 $\text{pH} = 3$. 因此, TiO₂ 胶粒表面带正电. 由于静电作用, SQ 很容易被吸附到 TiO₂ 胶粒表面.

2.2 荧光猝灭

如图 2 所示, TiO₂ 胶体的加入, 导致了 SQ 的荧光猝灭. 1.0×10^{-5} mol/L SQ 中加入 1.6×10^{-3} mol/L TiO₂ 胶体时, 90% 以上的荧光被猝灭. 这种荧光猝灭行为和有机染料敏化大带隙的半导体情况类似^[17~20].

从荧光发射机制来看, 荧光的猝灭实质上是激发单重态电子的猝灭. 猝灭的机理可能有两种, 即能量转移或电子转移. TiO₂ 的吸收在紫外区(图 1 中的紫外区强吸收部分), SQ 的荧光发射则在可见区(图 2), 两者之间没有任何重叠. 根据能量有效转移的原则, 激发单重态

$\text{SQ}_{(\text{SI})}^*$ 与 TiO_2 胶粒之间通过能量转移而使荧光猝灭的可能性显然是不存在的. 事实上, 它们之间发生了电子转移而使荧光猝灭. 这一点可通过 $\text{SQ}_{(\text{SI})}^*$ 氧化电位与 TiO_2 的导带电位来说明.

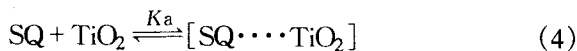
根据 Gerischer^[23] 和 Spitler^[24] 提出的模型, 给体和受体之间电子转移的机率(j)可用下式表示:

$$j \propto \exp[-(^0E_{\text{A/A}} - ^0E_{\text{D/D}^+})^2 / 4L \cdot kT] \quad (3)$$

其中, $^0E_{\text{A/A}}$, $^0E_{\text{D/D}^+}$ 分别代表受体和激发态给体的电位. 可见, 激发单重态的 SQ 分子向 TiO_2 的导带注入电子的能力取决于两者之间的电位差.

本实验中, 通过循环伏安法结合其激发能, 测知 $\text{SQ}_{(\text{SI})}^*$ 的氧化电位大约为 $-1.6\text{V}(\text{NHE})$, 而 TiO_2 的导带电位为 $-0.5\text{V}(\text{NHE})$ ^[9]. 因此, $\text{SQ}_{(\text{SI})}^*$ 有足够的力量将电子注入到 TiO_2 的导带上, 这是热力学上允许的过程(图 3 所示).

如上所述, SQ 与 TiO_2 胶粒之间存在强烈的作用, 由于静电引力, SQ 很容易被吸附到 TiO_2 胶粒表面. 假定吸附的 SQ 与游离的 SQ 之间存在一平衡, 平衡常数为 K_a (方程 4),



如果 SQ 的荧光猝灭完全由染料在 TiO_2 胶粒表

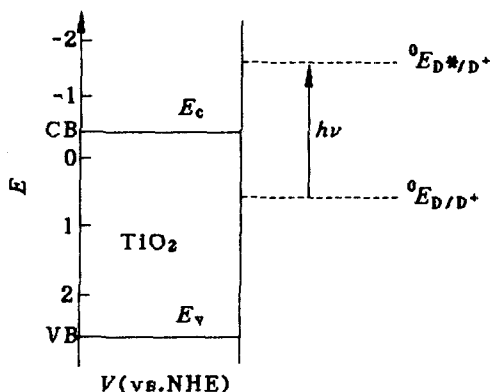


图 3 TiO_2 的导带(E_c), 价带(E_v)及电子给体 SQ 的能级示意图

面的吸附造成, 那么, 表观荧光量子产率(Φ_f)与体系中游离的 SQ 分子的荧光量子产率(Φ_f^0)及被吸附的 SQ 分子的荧光量子产率(Φ_f')有关. 它们之间存在有如下关系^[8,9]:

$$\frac{1}{\Phi_f^0 - \Phi_f} = \frac{1}{\Phi_f^0 - \Phi_f'} + \frac{1}{K_a(\Phi_f^0 - \Phi_f')[\text{TiO}_2]} \quad (5)$$

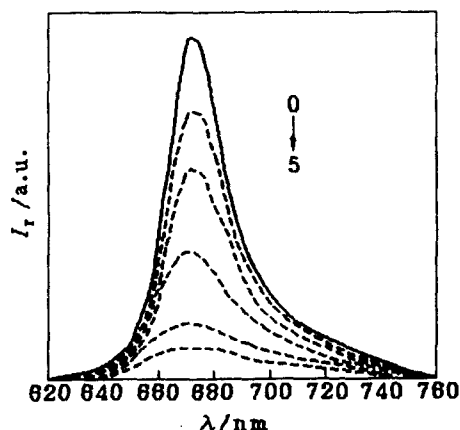


图 2 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 SQ 中加入不同浓度的 TiO_2 胶体时荧光发射光谱的变化

TiO_2 的浓度: (0) 0 mol/L ; (1) $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
(2) $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; (3) $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
(4) $6.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; (5) $9.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 $\lambda_{\text{em}} = 670 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{ex}} = 600 \text{ nm}$. $\text{pH} = 3$

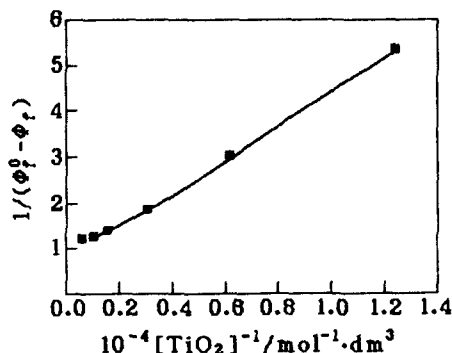


图 4 $1/(\Phi_f^0 - \Phi_f)$ 和 TiO_2 浓度的倒数之间的关系

由此, $1/(\Phi_f^0 - \Phi_f)$ 与 $1/[\text{TiO}_2]$ 应有一线性关系. 实验结果确实如此(图 4). 从而证实了上述假设的合理性. 以曙红作为荧光标准物质, 测知 SQ 的 $\Phi_f^0 = 0.85$. 从图 4 中直线的斜率和截距可以求出 SQ 与 TiO_2 之间作用的平衡常数 K_a 及吸附的 SQ 分子的荧光量子产率(Φ_f'). 它们分别为 $2.275 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ 和 0.025. 因此, 荧光猝灭效率 $\eta = (\Phi_f^0 - \Phi_f')/(\Phi_f^0 = 97)$. K_a 值如此之大, 说明 SQ 与 TiO_2 胶粒之间确实存在强烈的相互作用. 这和吸收光谱的结果(图 1)一致. 为进一步分析这种荧光猝灭的过程, 测定了荧光寿命.

2.3 荧光寿命的测定

众所周知, 荧光猝灭的过程有三种类型, 即静态过程、动态过程及动静态并存过程. 这些可通过荧光寿命的测定来判别^[25]. SQ 的荧光呈单指数衰减: $F(t) = A \exp(-t/\tau)$, 寿命 τ 测得为 4.8ns. 但加入 TiO_2 后, SQ 的荧光发射偏离了原来的单指数衰减. 如表 1 所示, 在低浓度的 TiO_2 中, SQ 的荧光发射呈双指数衰减: $F(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$. 寿命 τ_1 测得为 5.42ns, 寿命 τ_2 测得为 2.62ns. 其中, τ_1 和 SQ 在不含 TiO_2 的溶液中的寿命 4.8ns 相近. 这表明, TiO_2 猝灭 SQ 的荧光过程是一静态过程, 即通过 SQ 吸附在 TiO_2 胶粒上形成界面配合物而使荧光猝灭, 和上述吸附平衡假设相吻合. 当 TiO_2 浓度增大时, SQ 的荧光又呈单指数衰减, 但荧光寿命测得为 2.41ns. 这一寿命和 SQ 中加入低浓度 TiO_2 时的寿命 $\tau_2 = 2.62\text{ns}$ 相近. 这进一步确证了上述吸附模型的合理性. 在低浓度的 TiO_2 体系中, SQ 以两种形式存在于溶液中, 即吸附分子和游离分子. 因此 $\text{SQ}_{(\text{sl})}^*$ 有两种寿命. 而在高浓度的 TiO_2 中, 由于吸附平衡常数 K_a 很大, SQ 基本上全部被吸附. 理所当然, 这种情况下, SQ 的荧光发射又表现出单指数衰减, 吸附分子的荧光寿命为 2.41ns.

表 1 SQ 中加入不同浓度的 TiO_2 胶体时荧光衰减的有关参数

$[\text{TiO}_2]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	A	τ/ns	χ^2
0	0.124	4.78	1.15
1.6×10^{-4}	$A_1 = 0.0692, A_2 = 0.0538$	$\tau_1 = 5.42, \tau_2 = 2.62$	1.19
4.0×10^{-3}	0.12	2.41	1.18

注: $\lambda_{\text{em}} = 670\text{nm}$; $\lambda_{\text{ex}} = 600\text{nm}$. $[\text{SQ}] = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

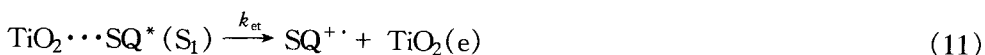
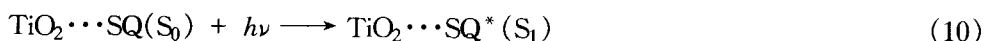
激发单重态的衰减一般包含辐射衰减(k_f), 内转换(k_{ic})和系间窜越(k_{isc})



因此, SQ 在不含 TiO_2 的体系中的荧光寿命为:

$$\tau = 1/(k_f + k_{ic} + k_{isc}) \quad (9)$$

当体系中含有 TiO_2 胶粒时, $\text{SQ}^*(S_1)$ 除上述失活途径外, 还有一个重要的过程, 就是 $\text{SQ}^*(S_1)$ 将电子注入到 TiO_2 的导带上.



这里, k_{et} 表示电子转移过程的速率常数. 因此, 吸附在 TiO_2 表面的 SQ 的荧光寿命(τ')为:

$$\tau' = 1/(k_f' + k_{ic}' + k_{isc}' + k_{et}) \quad (12)$$

有研究表明,被吸附的染料分子的辐射及非辐射衰减速度和未吸附时染料分子的差别一般可忽略^[8].因此吸附态 SQ 的荧光寿命的减少主要是由于电子转移造成.

$$1/\tau' = 1/\tau + k_{\text{et}} \quad (13)$$

将 $\tau = 5.42\text{ns}$, $\tau' = 2.62\text{ns}$ 代入式(13),得到电子转移的速率常数(k_{et})为 $1.97 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.这一结果和 Kamat 等观察到的(9-蒽甲酸)- TiO_2 体系中的 k_{et} 相近^[8].当然,电子注入过程还受溶剂的环境及激发态光敏剂的能级等影响.

3 结论

1. SQ 对 TiO_2 超微粒子有一定的敏化作用,其机制与激发单重态的 SQ 分子和 TiO_2 胶粒之间发生的光诱导电子转移有关,电子转移的速率常数(k_{et})为 $1.97 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

2. 根据吸收光谱、荧光寿命的测定提出和确证了 SQ 分子与 TiO_2 胶粒之间的吸附荧光猝灭模型.

3. SQ 分子与 TiO_2 胶粒之间存在强烈的静态作用,由荧光猝灭曲线得到它们之间的表观作用常数为 $2.275 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$.

References

- 1 P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 267.
- 2 C. A. Koval, J. N. Howard, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 411.
- 3 P. Pichat, "Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors" ed. by M. Schiavello, Reidel: Dordrecht, **1985**, p. 425.
- 4 I. Rosenberg, J. R. Brock, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3423.
- 5 H. Gerischer, F. Willig, *Top. Curr. Chem.*, **1976**, 61, 31.
- 6 T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, "Energy Resources Through Photochemistry and Catalysts", ed. by M. Grätzel, Academic, New York, **1983**, Chapter 11.
- 7 P. V. Kamat, M. A. Fox, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 102, 379.
- 8 P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 859.
- 9 P. V. Kamat, J. - P. Chauvet, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 1389.
- 10 (a) A. Henglein, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1861.
(b) M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 183.
(c) Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 525.
- 11 M. A. Fox, *Top. Curr. Chem.*, **1987**, 142, 72.
- 12 S. Baral, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 375.
- 13 E. F. Hilinski, P. A. Lucas, Y. Wang, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 3435.
- 14 M. O. Neil, J. Marohn, G. McLendon, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 4356.
- 15 K. Misawa, H. Yao, T. Hayashi, T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 183, 113.
- 16 D. Liu, P. V. Kamat, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 835.
- 17 J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6557.
- 18 A. Giraudeau, F. R. F. Fau, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5137.
- 19 E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6324.
- 20 D. N. Furlong, D. Wells, W. H. F. Sasse, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 1107.

- 21 R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, P. M. Kazmaier, *Photogr. Sci. Eng.*, **1983**, 27, 5.
- 22 P. W. Schindler, H. Gamsjafer, *Discuss. Faraday Soc.*, **1971**, 52, 286.
- 23 H. Gerischer, *Photochem. Photobiol.*, **1972**, 16, 243.
- 24 L. P. Sonntag, M. J. Spitler, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 1453.
- 25 J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Plenum Press, New York, **1983**.

Investigation of Photochemical Behavior of a Squaraine Dye Photosensitizing Titanium Dioxide Ultrafine Particles

WANG Chuan-Yi LIU Chun-Yan* SHEN Tao

(Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101)

Abstract Photochemical behavior of 2 - (4 - ethylamino - 2 - hydroxyphenyl) - 4 - (4 - ethylaminophenyl) - squaraine (SQ) in TiO₂ system was probed by UV - vis, fluorescence quenching, and nanosecond time - correlated single - photon counting. There was strong interaction between SQ and TiO₂ colloidal particles with an apparent association constant of $2.275 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ obtained by the fluorescence quenching data. The fluorescence emission of SQ dye could be quenched by TiO₂ colloid with an efficiency of 97%. The mechanism of photoinduced interface electron transfer for the fluorescence quenching was proposed upon the spectral characters, potential discrepancy and the variation of the fluorescence lifetime. The rate constant for the electron injection process was $1.97 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ determined from the measurements of fluorescence lifetimes.

Keywords adsorption, fluorescence quenching, photoinduced electron transfer, fluorescence lifetime, titanium dioxide ultrafine particle