

## 水溶性茚醌衍生物(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)与胶体半导体(CdS)间 光诱导电子传递过程的动力学研究

刘 卫<sup>a,b</sup> 周志祥<sup>b</sup> 王芙媛<sup>b</sup> 张志义<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>蒙自师范高等专科学校 云南 661100)

(<sup>b</sup>中国科学院生物物理研究所 北京 100101)

**摘要** 根据非均相体系电子传递动力  $\mu < 0$  ( $\mu = E_{S^+/S} - E_{CB}$ ) 的原理, 构建出相匹配的水溶性茚醌衍生物光敏剂(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)与胶体半导体(CdS)的复合体系, 通过荧光淬灭方法, 测出它们之间的表现结合常数( $K_{app}$ )为  $1480(\text{mol/L})^{-1}$ , 继而应用消自旋(spin counteraction)的 ESR 技术, 首次定量地研究了它们之间的光诱导电子传递过程的动力学, 确定了受 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 光敏化作用的 CdS 胶体半导体表面光还原动力学方程和速率常数, 结果发现, 在本体系中 TEMPO 接受光电子的反应级数为 0, 而不同于均相体系中的反应级数; 特别是在相同可见光照射条件下, CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体的光还原速率比单独 CdS 高约 82 倍, 表明该水溶性光敏剂对 CdS 胶体半导体具有显著的敏化效果, 在太阳能应用中可被用作 CdS 胶体半导体有效的敏化剂。

**关键词** 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 光敏剂, CdS 胶体半导体, 光敏化作用, 光诱导电子传递, 电子受体(TEMPO), ESR, 光还原动力学, 光还原速率常数

## The Kinetic Study of the Photoinduced Electron Transfer Process between Aqua Soluble Perylenequinone Derivative (13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) and Colloidal Semiconductors(CdS)

LIU Wei<sup>a,b</sup> ZHOU Zhi-Xiang<sup>b</sup> WANG Fu-Yuan<sup>b</sup> ZHANG Zhi-Yi<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>Mengzi Teachers' College, Yunnan, 661100)

(<sup>b</sup>Institute of Biophysics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101)

**Abstract** According to the principle of electron transfer dynamics  $\mu < 0$  ( $\mu = E_{S^+/S} - E_{CB}$ ) in heterogeneous systems, the thermodynamics of electron transfer from 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA\* (sodium salt of 14-dehydroxy-15-deacetyl-hypocrellin A-13-sulfonate, an aqua soluble perylenequinone derivative) to the conductor band of CdS sol in our CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) complex is allowed. 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA adsorbed strongly on colloidal CdS with an apparent association constant  $K_{app}$  of  $1480(\text{mol/L})^{-1}$  determined by fluorescence quenching method. Using TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy), a stable free radical, as the electron acceptor, the kinetics of the photoinduced reduction reaction taking place on the surface of CdS colloidal particles was studied by the electron spin resonance method. The reaction order of TEMPO is zero and different from that of spin elimination reaction in a homogeneous systems such as HA (hypocrellin A). By comparing rate constants, it is discovered that the CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) complex system is 82

\* E-mail: zhangzhiy@sun5.ibp.ac.cn

收稿日期: 2000-06-16, 修回日期: 2000-08-14, 定稿日期: 2000-11-11, 国家自然科学基金(39870221)资助项目

(Received June 16, 2000, Revised August 14, 2000, Accepted November 11, 2000)

times more efficient than CdS sol in photoreduction of TEMPO under the same visible light condition. The results show that the aqua soluble photosensitizer (13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) has efficient photosensitization action on CdS colloidal semiconductor. It suggests that 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA can be used as the efficient sensitizer of colloidal semiconductor in the application of solar energy.

**Keywords** 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA sensitizer, CdS colloidal semiconductor, photosensitization action, photoinduced electron transfer, TEMPO electron acceptor, ESR, photoreduction kinetics, photoreduction rate constant

寻求高效光能转换系统,一直是人们追求的目标.光敏作用与胶体半导体光催化的交叉和渗透研究,为实现这一目标找到了新途径.直径在 10 nm 左右的胶体半导体属于介观材料,具有“量子尺寸”效应,其性质既不同于宏观物体,又别于微观原子簇,而显示出其奇异的性质<sup>[1]</sup>.尤其是作为光能转换材料,有着独特的优越性,但也存在隙能大,电荷分离效率不够高等不足,这必然会影响到太阳能的利用效率<sup>[2]</sup>.现有的研究表明,解决这两个问题的有效办法是用具有可见光吸收性能的光敏剂敏化胶体半导体<sup>[3,4]</sup>.目前研究光敏剂与胶体半导体间光生电子(光诱导电子)的传递过程及其光还原动力学,已成为探索太阳能利用的前沿和热点之一<sup>[5]</sup>,但是这方面的研究一直缺乏一种简便、定量的方法衡量它们的光还原效率,且这些研究多在有机溶剂中进行,影响了在实际过程中的应用.

花靛衍生物具有优良的光敏特性,有望发展成为新一代光疗药物以治疗肿瘤、爱滋病等顽症<sup>[6]</sup>.13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA(sodium salt of 14-dehydroxy-15-deacetyl hypocrellin A-13-sulfonate,简称 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)是水溶性的花靛衍生物,兼具优良的光敏活性和水溶性<sup>[7]</sup>,但迄今尚未见有关在光能转换方面应用的报道.本文以 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 作为敏化剂,在水溶剂中与光能转换材料 CdS 胶体半导体<sup>[8]</sup>间构建成相匹配的 CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体,根据非均相体系电子传递动力  $\mu = E_{s^{*}/s} - E_{CB} < 0$  的原理,复合体中 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 的激发单重态(以下简称 S1)向 CdS 传递电子是热力学允许的.

ESR 方法能够高灵敏、动态地检测电子的传递过程,它可以作为研究半导体表面光还原动力学的理想手段.本文选用一种接受一个电子和质子后,其 ESR 信号就会消失的稳定氮氧自由基 TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperdinyloxy)作为电子受体,采

用消自旋(spin counteraction)的 ESR 技术,定量研究了水溶剂中 CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体系的 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 与 CdS 之间光诱导电子的传递过程及光还原反应动力学,确定了单独 CdS 及 CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体中半导体表面的光还原反应动力学方程和速率常数,并且在相同可见光照射条件下,定量比较了它们的光还原效率,CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体比单独的 CdS 高达 82 倍,表明 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 对 CdS 具有明显的敏化效果,能够方便有效地改善 CdS 胶体半导体在可见光区的光还原效率;也意味着 CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体是更有效的新型光能转换材料,在太阳能应用中具有重要意义.

## 1 实验部分

### 1.1 材料

CdCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S 和 HMP(hexametaphosphate)为分析纯试剂. TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperdinyloxy)由 Aldrich Chemical Company 获得,它们全未进一步提纯使用,在所有试验中均使用重蒸馏水.13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA,纯度为 99%,由中国科学院感光化学研究所提供.

### 1.2 CdS 溶胶的制备

于 0℃ 将 CdCl<sub>2</sub> 溶液快速加入到等摩尔的 Na<sub>2</sub>S 溶液中,用等摩尔浓度的 HMP 作溶胶稳定剂,剧烈搅拌 30 min,在 pH = 7.0 时, CdS 的截止光吸收是 510 nm, CdS 粒子的直径经 JEM-100CX 透射电子显微镜观测为 15 nm 左右,属于纳米尺寸范围.

### 1.3 CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体的构建

根据非均相体系电子传递动力学性质,吸附在胶体半导体 CdS 表面的光敏剂分子,它在接受光子被激发时,电子能否传递到 CdS 导带上,取决于电子传递势  $\mu = E_{s^{*}/s} - E_{CB}$  是否小于 0. 在 CdS-13-

SO<sub>3</sub>Na-DDHA 复合体中, 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA\* (S1) 的氧化电位是  $E_{s+} = -1.56$  V (vs. NHE)<sup>[9]</sup>, CdS 胶体导带的电位是  $E_{CB} = -1.0$  V<sup>[10]</sup>, 根据计算 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 激发单重态(S1)向 CdS 传递电子的动力  $\mu = -0.56$  V, 这表明 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA\* (S1) 向 CdS 导带传递电子是热力学允许的. 复合体的吸收光谱其吸收峰形状和位置与同浓度的 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 基本相同, 但强度有所下降, 说明光敏剂分子与胶体半导体颗粒间有吸附作用(图 1).

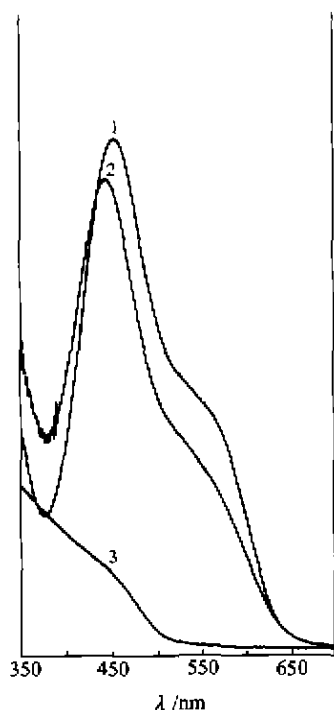


图 1 CdS, 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 及 CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) 的吸收光谱  
1—13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA; 2—CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA); 3—CdS;  
其中 [13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA]:  $1.50 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>,  
[CdS]:  $6.00 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>

Fig. 1 The absorption spectra of CdS, 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA and CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)

#### 1.4 荧光猝灭实验测定 $K_{app}$

在  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  下, 用 Hitachi-F4500 型荧光光度计测定荧光强度, 荧光激发波长为 456 nm, 狭缝宽度  $E_x = 10$  nm,  $E_m = 5$  nm.

#### 1.5 消自旋的 ESR 测定和光照条件

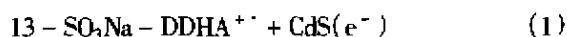
在室温  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  操作, 将样品注入到石英毛细管中, 使用 Varian E-109 ESR 谱仪, 设置为 X 波段, 除特殊注明外测试条件均为: 微波功率 10 mW, 调制幅度  $1.0 \times 10^{-4}$  T, 时间常数 0.25 s, 扫场 4 min, 测

定自由基一次微分谱, 中间峰高代表自由基相对浓度. 可见光源为 1000 W 卤钨灯, 用特殊水冷装置滤去紫外光和红外光, 通过一个凸透镜聚焦, 在 ESR 谐振腔外照射(光强大约 400 W/m<sup>2</sup>).

## 2 结果和讨论

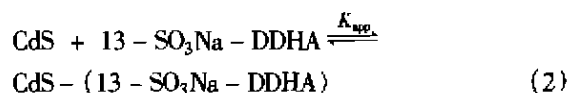
### 2.1 表观结合常数 $K_{app}$

如图 1 所示, 将 CdS 胶体加入到 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 的溶液中, 随着胶体浓度的升高, 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 的荧光强度逐渐减弱, 说明 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 的荧光被 CdS 胶体猝灭. 这种荧光猝灭行为如同文献[3, 5]报道的 TiO<sub>2</sub> 对 erythrosin B 和 Chlorophyllin 的荧光猝灭, 归因于电子从激发态 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA\* (S1) 传递到 CdS 的导带(CB)上[反应式(1)].



CdS 胶体颗粒与 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 光敏剂分子间的表观结合常数  $K_{app}$  是表征 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 与 CdS 之间结合程度与结合性质的重要参数, 本文通过 CdS 胶体半导体对 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA\* (S1) 荧光猝灭方法, 测定了两者间的  $K_{app}$ <sup>[3]</sup>.

假设 CdS 胶体半导体对 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 的吸附存在以下平衡:



那么, 在相对高的 CdS 浓度下, 按文献[3]的方法, CdS 胶体浓度与所观测到的在胶体 CdS 溶液中的敏化剂荧光量子产率  $\phi_{f, obsd}$  间的关系为:

$$(\phi_f^0 - \phi_{f, obsd})^{-1} = (\phi_f^0 - \phi_f')^{-1} + \{K_{app}(\phi_f^0 - \phi_f')[CdS]\}^{-1} \quad (3)$$

其中  $\phi_f^0$  表示没有 CdS 存在时光敏剂分子的荧光产率,  $\phi_f'$  表示光敏剂分子完全被吸附于半导体表面后的荧光产率,  $\phi_{f, obsd}$  为实验实测到的荧光产率. 如果式(3)成立的话,  $(\phi_f^0 - \phi_f')^{-1}$  对于  $[CdS]^{-1}$  应有线性关系, 图 2 中的内插图证实这种假设是正确的. 由图 2 及式(3)可确定  $K_{app}$  值为  $1480(\text{mol/L})^{-1}$ . 所得的  $K_{app}$  值说明 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 与 CdS 胶体之间存在较强烈的吸附效应, 这种作用是激发态光敏剂向半导体上传递电子的先决条件, 即方程式(2)的右边并非是一个由 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 和 CdS 构成

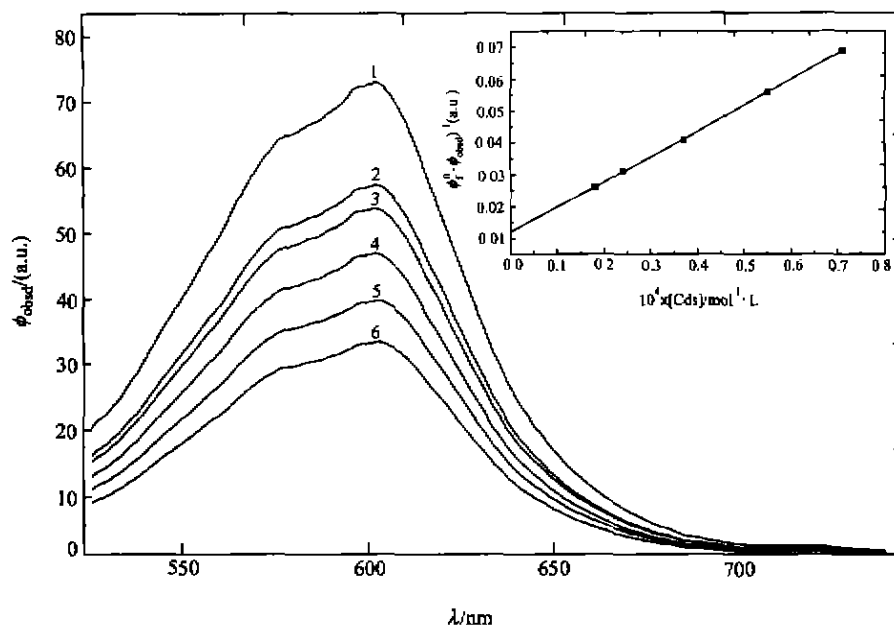


图2 CdS对13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA荧光的淬灭作用

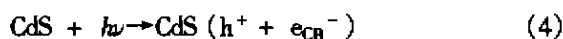
[13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA]:  $3.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; [CdS]: 1—0 mol·L<sup>-1</sup>, 2— $1.40 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 3— $1.82 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 4— $2.73 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 5— $4.15 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 6— $5.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 激发波长 456 nm; 内插图是  $(\phi_0 - \phi_{\text{obsd}})^{-1}$  与  $[\text{CdS}]^{-1}$  的关系

Fig. 2 Fluorescence emission spectra of 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA in aqueous solution of CdS

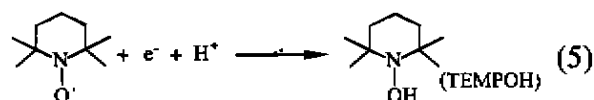
的简单复合体,而是在此复合体中,13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 能够从其激发态向 CdS 的导带传递电子.

## 2.2 光还原动力学方程

未加光敏剂时,CdS 吸收一定波长的光后,价带上电子被激发到导带上而产生电荷分离:



TEMPO 是一种稳定的自由基,在接受一个质子和电子之后,它能被还原为 TEMPOH<sup>[11]</sup>,总反应式表达为<sup>[12]</sup>:



该反应分为两步,首先是 TEMPO 从胶体表面接受一个电子生成阴离子(TEMPO + e<sup>-</sup> → TEMPO<sup>-</sup>),随后该阴离子接受溶液中一个质子生成终产物 TEMPOH(TEMPO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → TEMPOH).由于整个体系中只有 TEMPO 有顺磁信号,所以体系中 ESR 谱的中间峰高始终与 TEMPO 的浓度成正比,即 ESR 信号将随光照过程中 TEMPO 的还原而逐渐减弱,反应式

(5)的初始反应速率可表示为<sup>[13]</sup>:

$$V_0 = -d[\text{TEMPO}]/dt =$$

$$k'[\text{H}^+]^a[e_{\text{CB}}]^m[\text{TEMPO}]^n \quad (6)$$

$k'$ 为速率常数, $a, m, n$ 分别为 H<sup>+</sup>, e<sub>CB</sub>, TEMPO 的反应级数.体系用缓冲溶液控制 pH 值, [H<sup>+</sup>]为一定值.改变体系中 H<sup>+</sup> 浓度(pH 分别为 4.7, 6.9, 9.0 时),TEMPO 光还原的初始速率几乎不变,说明在 TEMPO 生成 TEMPOH 的两步反应中,在 pH 4.7 ~ 9.0 范围内, [H<sup>+</sup>] 对反应无影响,TEMPO 接受电子生成阴离子是限速步骤,即  $k[\text{H}^+]^a = k$ ; 而且式(6)中 e<sub>CB</sub> 只来自 CdS,  $[e_{\text{CB}}] \propto [\text{CdS}]$ . 故式(6)可简化为:

$$V_0 = -d[\text{TEMPO}]/dt = k[\text{CdS}]^m[\text{TEMPO}]^n \quad (7)$$

于是当保持 [CdS] 不变时,  $\lg(V_0)$  与  $\lg[\text{TEMPO}]$  有线性依赖关系,斜率为  $n$ , 对  $\lg[\text{CdS}]$  亦然.图 3 中直线 2 和图 4 中的直线证实了此推测的正确性,由图 3 和 4 中直线可确定  $m = 1.006 \approx 1$ ,  $n = 0.03 \approx 0$ , 即本反应中 CdS 的反应级数为 1, 而 TEMPO 的反应级数为 0. 另外根据半衰期法,可以预期  $\lg t_{1/2}$  与  $\lg[\text{TEMPO}]$  也有线性依赖关系,如图 5 中的直线 1, 其斜率  $1 - n = 1.02$ ,  $n = -0.02 \approx 0$ .

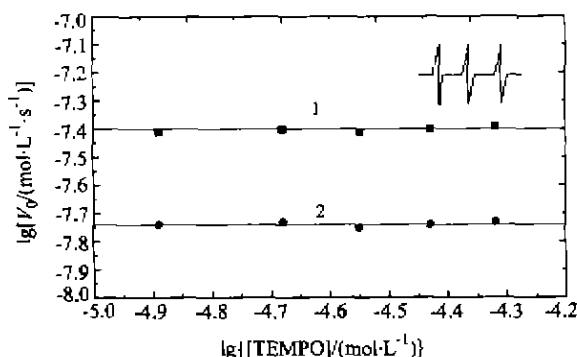


图3 TEMPO光还原初始速率与TEMPO浓度的关系

1—[CdS]:  $9.76 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , [13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA]:

$7.23 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

2—[CdS]:  $1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

内插图 TEMPO 的 ESR 谱 ( $a = 16.03 \times 10^{-4} \text{ T}$ ,  $g = 2.0056$ )

Fig.3 Initial rate ( $V_0$ ) of degradation of TEMPO vs. the concentration of TEMPO

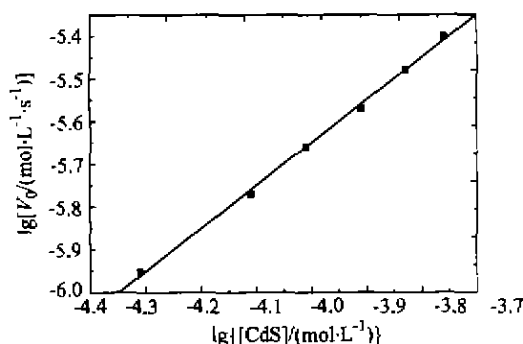


图4 TEMPO光还原初始速率与CdS浓度的关系

Fig.4 The initial rate of degradation vs. the concentration of CdS

[TEMPO]:  $2.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

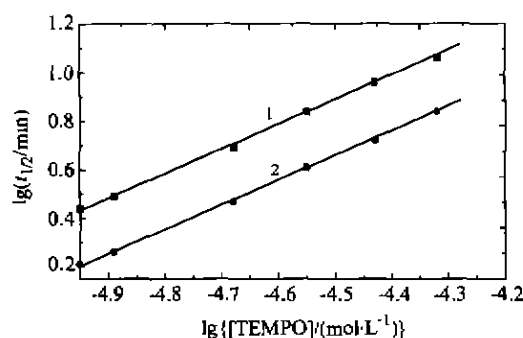


图5 TEMPO半衰期与其初始浓度的关系

1—[CdS]:  $9.76 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 2—[CdS]:  $9.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
[13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA]:  $2.50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.5 Dependence of half-life time on the concentration of TEMPO

再有将  $C/C_0$  对  $\lg t$  作图所得曲线与 Powell 图 6 中曲线对照, 相同反应级数的反应具有相同的变化趋势<sup>[12]</sup>. 图 7 中曲线 b 为  $[\text{TEMPO}]/[\text{TEMPO}]_0$  对  $\lg t$  作图而得, 将之与 Powell 图 6 对照, 发现与 Powell 图中级数为 0 的曲线最吻合, 也说明 TEMPO 的反应级数为 0. 即通过上述三种方法都得到的 TEMPO 反应级数为 0, (7) 式可以简化为:

$$V_0 = -d[\text{TEMPO}]/dt = k[\text{CdS}] \quad (8)$$

当加入 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 后, 根据初始速率法 (图 3 中的直线 1), 半衰期法 (图 5 中的直线 2) 及 Powell 曲线法 (图 7 中的曲线 a), 仍然得出 TEMPO 的反应级数  $n=0$ , 且由上述图中加入 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 前后的相应曲线可以看出, 加入 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 后, TEMPO 消自旋速率明显加快.

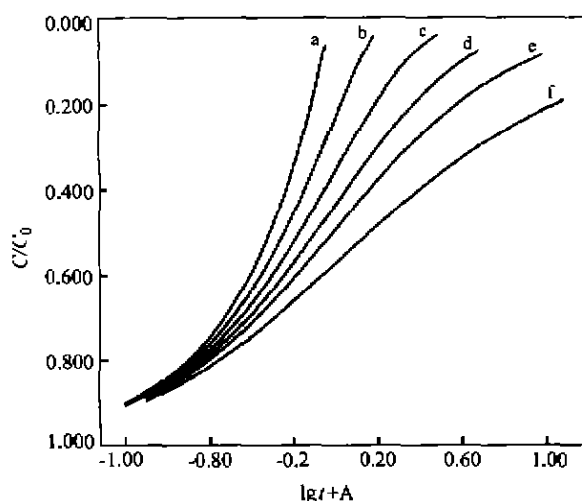


图6 Powell图

字母分别为该曲线所对应的反应级数

a—0级; b—1/2级; c—1级; d—2/3级; e—2级; f—3级

Fig.6 Powell plot dependence of  $C/C_0$  on  $\lg t + A$

假设光敏化反应对于 CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体的反应级数与 CdS 胶体一样也为 1, 则 TEMPO 的光还原速率方程可表示为:

$$V = -d[\text{TEMPO}]/dt = k_1\{[\text{CdS}] - [\text{CdS} - (13\text{-SO}_3\text{Na-DDHA})]\} + k_2[\text{CdS} - (13\text{-SO}_3\text{Na-DDHA})] \quad (9)$$

其中  $k_1$  和  $k_2$  分别是 CdS 和 CdS-(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)复合体的速率常数. 由于 TEMPO 的反应级数为零,  $[\text{TEMPO}]$  可以被忽略. 在相对高的  $[\text{CdS}]$  时,  $[\text{CdS} - (13\text{-SO}_3\text{Na-DDHA})]$  等于  $K_{\text{app}}[\text{CdS}][13\text{-SO}_3\text{Na-DDHA}]$ , 这样方程式 (9) 可简化为:

$$V = k_1[\text{CdS}] + (k_2 - k_1)K_{\text{app}}[\text{CdS}]$$

$$[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}] \quad (10)$$

如果以上假设及推导正确,光还原速率对 $[\text{CdS}]$ 及 $[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}]$ 均应有线性关系.图8中的内插图 $V$ 对 $[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}]$ 及图9a的 $V$ 对 $[\text{CdS}]$ 所成的线性关系证实了方程式(10)的正确性.

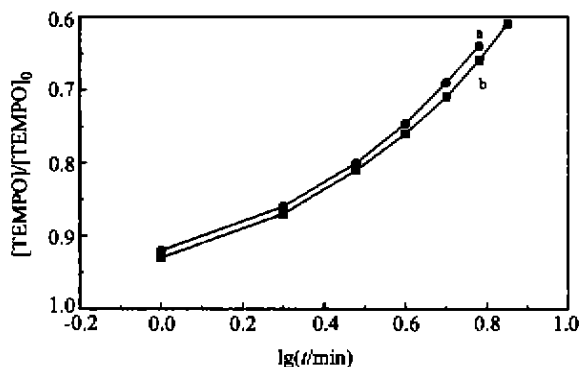


图7  $[\text{TEMPO}]/[\text{TEMPO}]_0$  对  $\lg t/\text{min}$  的变化

a— $[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}]$ :  $7.32 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$[\text{CdS}]$ :  $9.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

b— $[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}]$ :  $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CdS}]$ :  $9.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 7  $C/C_0$  of TEMPO vs.  $\lg t$

## 2.3 光还原动力学速率常数

根据式(10),体系中不存在  $13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}$  时, $V$  与  $[\text{CdS}]$  间存在线性关系(图9b),斜率是  $k_1$ ,该方法测定的  $k_1$  值是  $(2.30 \pm 0.27 \times 10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ .

而当体系存在  $\text{CdS}$  胶体且  $[\text{CdS}]$  保持不变时,TEMPO 的还原速率随  $[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}]$  的增加而变快,并且在本实验条件下 ( $13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}$  浓度很低,小于  $7.50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 没有观察到  $13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}$  引起的 TEMPO 还原(图8a).由公式(10), $[\text{CdS}]$  不变时,TEMPO 的还原速率线性地依赖于  $[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}]$ ,其斜率等于  $(k_2 - k_1) K_{\text{app}} [\text{CdS}]$ ,截距等于  $k_1 [\text{CdS}]$ ,图8的内插图证实了这种线性关系,由这一曲线确定的  $k_2$  和  $k_1$  值分别是  $1.74 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  和  $2.10 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,该  $k_1$  值与图9b 所得数据吻合.当  $[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}]$  保持不变时,TEMPO 的还原速率线性地依赖于  $[\text{CdS}]$ ,如图9a,直线斜率是  $3.65 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,这种线性关系与式(10)相符合.根据式(10),利用上述确定的  $k_1$ ,  $k_2$  及  $K_{\text{app}}$  值,代入计算得到斜率为  $3.96 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,该值与实测值相符.而直线 a 的截距为 0 这一事实,也说明在没有  $\text{CdS}$  存在的本实验条件下,将观察不到  $13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}$  对 TEMPO 的光敏还原.

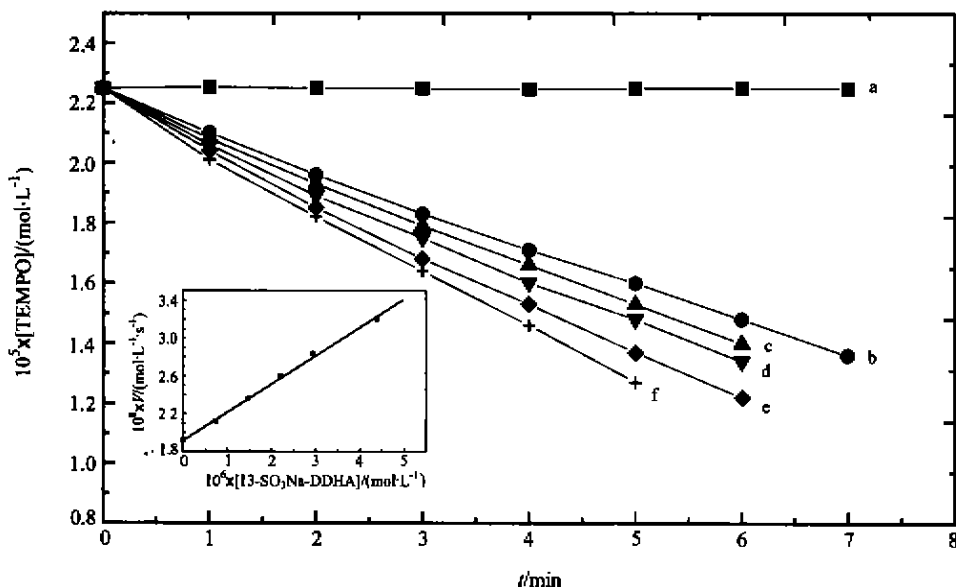


图8  $\text{CdS} - 13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}$  复合体系中 TEMPO 浓度与照射时间的关系

$[\text{CdS}]$ : a— $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , b— $9.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}]$ : a— $4.39 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , b— $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

c— $7.32 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d— $2.20 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , e— $2.93 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

f— $4.39 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;内插图是 TEMPO 光还原速率与  $13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}$  浓度的关系,  $[\text{CdS}]$ :  $9.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 8 Concentration of TEMPO vs. irradiation time in  $\text{CdS} - 13 - \text{SO}_3\text{Na} - \text{DDHA}$  complex system

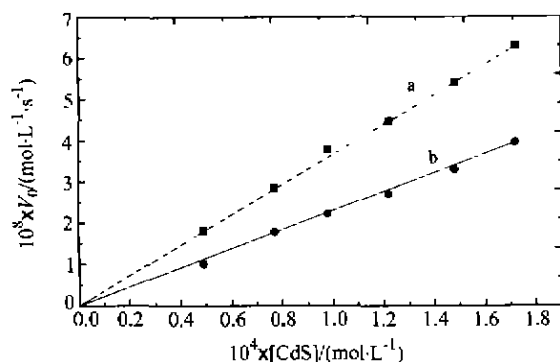


图9 TEMPO 光还原速率与 CdS 浓度的关系

TEMPO 的起始浓度  $2.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

a— $[13-\text{SO}_3\text{Na}-\text{DDHA}]$ ;  $7.23 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

b— $[13-\text{SO}_3\text{Na}-\text{DDHA}]$ ;  $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.9 Dependence of degradation rate on the concentration of CdS

由于 TEMPO 的消自旋还原速率取决于 CdS 或者 CdS - (13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) 复合体提供电子的速度, 根据上述确定的  $k_1$  和  $k_2$  可知, CdS - (13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) 复合体提供电子比 CdS 胶体更有效, 大约为 82 倍。

在可见光谱范围内, CdS 胶体的截止光吸收 510 nm, 在吸收范围内吸光度很低(图 1), 而 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 在可见光范围具有强的光吸收, 所以 CdS - (13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) 复合体能够更有效地利用可见光。另外胶体半导体受光激发后, 胶体粒子产生的电子-空穴对, 在到达胶体粒子表面引起 TEMPO 还原之前, 有可能重新复合而释放出热或光。而 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA<sup>\*</sup> (S1) 的激发态向 CdS 胶体导带传递的电子再次同敏化剂阳离子复合的几率很小, 从而提高了电荷分离的效率, 所以 CdS - 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 复合体在提供电子方面比 CdS 胶体本身更有效。

电子从光敏剂传递到 CdS 胶体的可能途径示于图 10, 当光敏剂分子被激发时, 它接受光子到达 S1, 如果此时激发的光敏剂分子同 CdS 胶粒有效接触, 激发态的光敏剂分子能够将电子传递到胶体半导体的导带(CB)上, 到达 CB 的电子还有很少一部分来自 CdS 胶体的价带(VB)。当有电子受体吸附在 CdS 颗粒表面时, 它将接受导带上的电子而被还原。总之, 经恰当组合, 即  $\mu < 0$  时构建的光敏剂-胶体半导体复合体, 可大大增强光能转换效率, 这为更有效的利用太阳能提供了一种新途径。本文中使用的水溶性茚醌衍生物 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 能够非常有效地改善 CdS 胶体的光还原, 加之 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA

良好的水溶性, 形成 CdS - (13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA) 复合体很容易, 这意味着通过这种经济简易的结合构成了高效的新型光能转换材料。

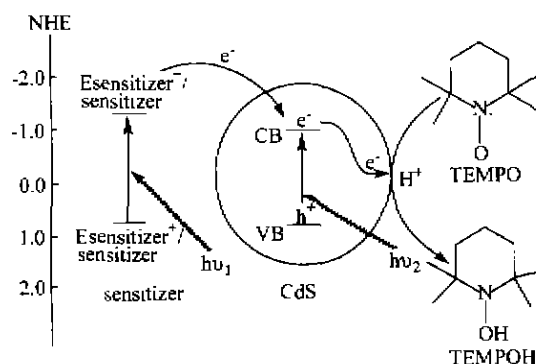


图10 光诱导电子传递的途径及 CdS 导带(CB)、价带(VB)水平和敏化剂激发态水平的示意图

Fig.10 The possible pathway of photoinduced electron transfer with a schematic diagram describing the CB and VB level for CdS and electron donating energy levels for 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA

本文对水溶性茚醌衍生物 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 与 CdS 胶体半导体间光诱导电子传递过程进行了定量研究。报告了能够结合 CdS 胶体半导体的新型水溶性茚醌衍生物(13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA)可将其激发态(S1)电子注入到 CdS 导带。用荧光猝灭方法首次测定 CdS 与 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 复合体的结合常数  $K_{app}$ , 同时还建立了一种简易的定量研究胶体半导体与敏化剂复合体胶粒表面光诱导电子传递反应动力学的方法, 用该方法确定了敏化剂胶体半导体复合体胶粒表面光诱导反应的动力学方程和动力学速率常数, 指出复合体比单一的 CdS 胶体能更好地利用可见光, 而且表现出更高的光还原效率。这说明 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 对 CdS 有显著的敏化效果, 并且提示, 在 CdS 胶体半导体光能转换的太阳能应用中, 水溶性茚醌衍生物 13-SO<sub>3</sub>Na-DDHA 是一种很有效的光敏剂。

致谢 本文顺磁测定工作得到了呼俊改和李美芬两位老师的热情帮助, 作者深表谢意

## References

- 1 Dong, Q. H. *Photograph. Sci. Photochem.*, **1993**, *11*(2), 76 (in Chinese).
- 2 Serpone, N.; Pelizzetti, E. *Photocatalysis - Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1989**.

- 3 Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 859.
- 4 Usami, A. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 292, 223.
- 5 (a) Kamat, P. V.; Charvet, J. P.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 138.  
(b) Rossetti, R.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4336.
- 6 Jiang L. - J. *Chin. Sci. Bull.*, **1990**, 21, 1608 (in Chinese).
- 7 Hu Y. Z.; Jiang L. J. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **1993**, 17, 195.
- 8 Pivera, J. L.; Gracia - Jimenez, J. M. *J. Appl. Phys.*, **1990**, 68 (3), 1375.
- 9 Hu, Y. - Z. *Ph. D. Thesis*, Institute of Photographic Chemistry, Beijing, **1994** (in Chinese).
- 10 Henglein, A. *Top. Curr. Chem.*, **1988**, 143, 113.
- 11 Moan, J. *Acta Chimica Scandinavia B*, **1980**, 34, 519.
- 12 (a) Wang N. - H.; Zhang Z. - Y. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **1992**, 14, 207.  
(b) Zhang Z. - Y.; Wang N. - H. *Free Radical Biol & Med.*, **1993**, 14, 1.
- 13 Leveine, N. *Physics Chemistry.*, Beijing University Press, Beijing, **1987**, 114.
- 14 Leveine, N. *Physics Chemistry.*, Beijing University Press, Beijing, **1987**, 138.

(Ed. XIE Hui - Qin)

(DONG Hua - Zhen)