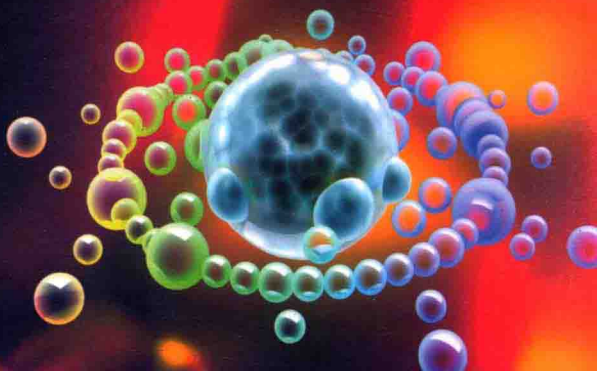




喹啉方酸菁/二氧化钛的制备 及其活化碱木质素的研究

马艳丽 编著
方桂珍 主审



东北林业大学出版社

喹啉方酸菁/二氧化钛的制备及其活化碱木质素的研究

马艳丽 编著
方桂珍 主审

东北林业大学出版社

版权专有 侵权必究

举报电话：0451 - 82113295

图书在版编目 (CIP) 数据

喹啉方酸菁/二氧化钛的制备及其活化碱木质素的研究 / 马艳丽编著. — 哈尔滨 : 东北林业大学出版社, 2012. 8

ISBN 978 - 7 - 5674 - 0044 - 3

I. ①喹… II. ①马… III. ①喹啉-光敏材料-制备-研究②二氧化钛-光催化-制备-研究③碱度-木质素-研究 IV. ①TQ426.99②O636.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 182996 号

责任编辑: 姜俊清

封面设计: 魏丽娜

出版发行: 东北林业大学出版社

(哈尔滨市香坊区哈平六道街 6 号 邮编: 150040)

印 装: 哈尔滨圣铂印刷有限公司

开 本: 880mm × 1230mm 1/32

印 张: 4.625

字 数: 120 千字

版 别: 2012 年 8 月第 1 版

版 次: 2012 年 8 月第 1 次印刷

定 价: 20.00 元

如发现印装质量问题, 请与出版社联系调换。(电话: 0451 - 82113296 82191620)

前言

随着石化资源日益匮乏、环境问题日益严重,木质素作为可再生资源代替石化原料的研究受到广泛关注。从造纸黑液或水解液中分离出碱木质素,使其转化为高附加值化工产品,将大大提升碱木质素的利用价值。研制化学改性碱木质素产品,提高其附加值是国内外造纸行业、植物化学、天然高分子化学、精细化工和环境科学等领域研究者、企业家长期以来共同关注的技术重点。

工业碱木质素具有甲氧基含量高、化学反应活性低的缺点,因此增加总羟基含量提高其化学反应活性是碱木质素化学反应的基础,也是麦草碱木质素利用的关键技术。目前采用电化学加氢、氧化降解、高温高压氢解、强碱性溶液活化等化学方法虽然可以部分改变碱木质素的化学结构、提高反应活性,但因为存在化学试剂用量大、反应成本高的问题而不适宜工业化。近年来,采用温和反应条件的催化-还原体系断裂,甲基-芳基醚化学键逐渐成为碱木质素最活跃的科研热点问题。

TiO_2 因其化学稳定性好、催化活性高、价廉易得、无毒等优点,在能源和环境方面有着广阔的应用前景。但该技术对木质素的应用研究一直集中在利用紫外光催化降解木质素结构中的苯环,造成大量生物质碱木质素原料的资源浪费,不利于碱木质素资源的合理化应用。在不损害紫外光催化活性的前提下, N, C 掺杂形成的可见光活性 TiO_2 催化剂可以利用可见光中较短波长的

区域。但有机染料敏化 TiO_2 光催化技术的研究则完全突破了 TiO_2 体系中激发波长的限制, 该技术不仅提高了可见光在 TiO_2 体系中的吸收利用率, 也通过控制激发光子能量的强度改变了 TiO_2 光催化反应活性, 拓宽了其光电及光催化技术的场合和领域。

本书系统介绍了喹啉方酸菁/ TiO_2 催化剂的制备、性能评价及其对碱木质素的活化机制。在可见光激发条件下, 喹啉方酸菁/ TiO_2 催化剂增加了碱木质素的羟基、羰基和羧基等活性基团, 并保留了碱木质素的苯环结构。与一般的可见光响应/ TiO_2 复合催化剂比较, 喹啉方酸菁/ TiO_2 复合催化剂具有催化条件温和、可见光响应范围广、负载方法简单、成本低的优点。

本书在编著过程中得到了东北林业大学材料科学与工程学院的大力支持, 并获得东北林业大学优秀教材及学术著作出版基金资助; 书中介绍的部分研究成果是在哈尔滨市科技局科技创新人才研究专项资金(RC2009QN01705-3)和林业公益性行业科研专项经费(20090472)的支持下取得的。在此表示诚挚的谢意!

本书可作为林产化工、轻化工程专业研究生有关高等木材化学课程的参考用书, 也可供相关科研人员、技术人员和高校有关专业师生参考。

该领域发展极快, 涉及光催化、可见光敏化和木材化学等较多学科的新观点和新成果, 且笔者水平有限、研究经历尚短, 书中难免有错误和不妥之处, 恳请专家和读者批评指正!

马艳丽
2012年7月

目 录

1 绪 论	(1)
1.1 研究背景	(1)
1.2 国内外研究现状	(2)
1.3 选题依据	(31)
2 喹啉方酸菁/TiO ₂ 的合成	(33)
2.1 引 言	(33)
2.2 喹啉方酸菁合成与表征	(34)
2.3 喹啉方酸菁的热稳定性	(51)
2.4 喹啉方酸菁的吸光性	(53)
2.5 喹啉方酸菁/TiO ₂ 催化剂的单因素实验	(55)
2.6 喹啉方酸菁/TiO ₂ 催化剂的表征	(62)
3 喹啉方酸菁/TiO ₂ 光催化性能的评价	(69)
3.1 引 言	(69)
3.2 对比光敏化剂的选择	(69)
3.3 气相降解性能评价	(74)
3.4 液相降解性能评价	(87)
3.5 光电转换效率的评价	(93)
4 喹啉方酸菁/TiO ₂ 的光催化机制	(98)
4.1 引 言	(98)
4.2 催化活性物种定量分析	(99)
4.3 模型化合物光催化机制的探讨	(103)
4.4 喹啉方酸菁/TiO ₂ 宏观动力学研究	(108)

5	喹啉方酸菁/TiO ₂ 活化碱木质素	(113)
5.1	引言	(113)
5.2	活化碱木质素官能团的表征	(114)
5.3	活化碱木质素溶解度与 pH 值之间的关系	(116)
5.4	活化碱木质素的抗氧化性	(117)
5.5	活化碱木质素对 Cu ²⁺ 的吸附性能	(121)
5.6	活化碱木质素上层清液抑菌性能测定	(122)
5.7	碱木质素活化过程催化机理的探讨	(123)
	参考文献	(130)

1 绪 论

1.1 研究背景

纳米 TiO_2 因具有无毒、能耗低、氧化能力强、无二次污染、可重复利用的优点被认为是无毒、高效的新型催化剂。但纳米 TiO_2 带隙约 3.2 eV, 原则上只能吸收波长短于 387 nm 的紫外光^[1-2], 而在太阳光谱中紫外光仅占太阳能的 3% ~ 5%, 而占太阳能约 43% 的可见光(波长为 400 ~ 750 nm)却不能被纳米 TiO_2 利用。

目前提高纳米 TiO_2 可见光催化活性的方法包括 TiO_2 表面贵金属沉积、无机 N 掺杂技术、稀土元素掺杂、复合半导体及表面光敏化等方法。上述对 TiO_2 的改性虽然使得光催化剂在可见光区有一定的响应, 但除 N 掺杂外, 上述方法均以牺牲 TiO_2 的紫外光催化活性为代价提高其可见光响应性, 而 N 掺杂对半导体的修饰和改性也只能利用可见光中波长较短的区域。但有机染料敏化 TiO_2 光催化技术却突破了 TiO_2 体系中激发波长的限制。该技术不仅提高了可见光在 TiO_2 体系中的吸收利用率, 也通过控制激发光子能量的强度改变了 TiO_2 光催化反应活性, 拓宽了其光电及光催化技术的场合和领域。

在 DSSC 体系中, 光敏染料以化学吸附或物理吸附的形式附着于纳米 TiO_2 表面, 只要光敏剂激发态的电势比 TiO_2 导带电势更负, 在可见光下就可使激发电子注入 TiO_2 的导带。光敏化 TiO_2 的工作原理是通过选择具有不同接受电子和给出电子能力的配体

改变 TiO_2 基态和激发态的性质,使得光敏染料/ TiO_2 吸收光谱与太阳光谱(或可见光源)更好的匹配,从而增加 TiO_2 表面光敏染料受激电子的数量;通过界面电子转移作用,将处于激发态的电子转移到 TiO_2 的导带与 TiO_2 表面吸附的 O_2 和羟基等物质形成超氧自由基或过氧负离子,在反应介质的帮助下以羟基自由基或者过氧化物等活性物种的形式与有机物发生氧化反应,从而提高纳米 TiO_2 可见光催化反应效果。光敏染料就像光捕获天线,起着收集能量的作用,类似于叶绿素和胡萝卜素在自然界光合作用中起到的作用。光敏染料起吸收太阳光能量并产生光致电子的作用,失去电子后光敏染料又能快速地从电解质中得到电子而被还原到基态,并且这一激发还原过程能够经过至少 10^8 次循环,使之获得约 20 年的使用寿命^[3]。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 光敏染料

20 世纪 70 年代初光敏染料的光电转换效率小于 0.1%。直到 80 年代中期,研究工作者发现敏化效率在 30% ~ 80% 的光敏染料,光敏化研究才重新成为研究重点。瑞士 Grätzel 研究小组以纳米多孔 TiO_2 半导体晶体膜吸附了过渡金属 Ru 配合物染料,选用适当的氧化-还原电解质,发展了一种染料敏化纳米晶薄膜电池^[4-6],通常简称为染料敏化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)。

DSSC 电池中有 2 项创新技术:①纳米 TiO_2 多孔薄膜表面吸附单层敏化剂分子,使太阳光在粗糙表面内多次反射,可被敏化剂分子反复吸收,提高了太阳光的利用率^[7-9];②染料光敏化作用可扩展纳米 TiO_2 激发波长至可见光区域,达到提高光电转换效

率的目的^[10]。

1.2.1.1 染料敏化太阳能电池的工作原理

太阳能电池的基本结构主要是由工作电极、电解质和对电极组成(图 1-1)。电解质可以是液态的,也可以是准固态或固态的^[5]。类似于叶绿素和胡萝卜素在自然界光合作用中的角色,在 DSSC 体系中光敏染料就像光捕获天线起着收集能量的作用。光敏染料起到吸收太阳光能并将激发态电子转移到电子受体的作用,同时产生的激发态正电子可快速从电解质中得到电子而被还原到基态,并且这一激发还原过程能够经过至少 10^8 次循环,使之获得约 20 年的使用寿命^[11]。光敏染料的性能直接影响到 DSSC 的光电转换效率^[12]。

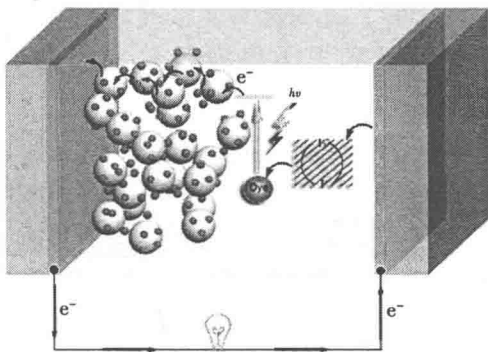


图 1-1 太阳能电池可见光敏化原理

1.2.1.2 光敏染料的分类

理想的光敏染料需要满足以下的要求^[13]: ①在可见光范围内能够充分利用太阳光并具有较高的光稳定性; ②染料的激发态能级与半导体的导带能级必须匹配, 即光敏染料激发态的电位要比半导体的导带电位偏负, 为光生电子向半导体的注入提供驱动力; ③染料的氧化还原电位应该与电解质中的氧化-还原电子对的电位匹配, 即电解质中的氧化-还原电子对的电位要比光敏染

料基态的电位更负以保证染料的再生；④应带有一 COOH ，一 PO_3H_2 等官能团，能够通过化学键牢固地连接到氧化物半导体的表面。

目前光敏染料主要分为两类：金属配合物光敏染料和有机光敏染料。

I 金属配合物光敏染料

通过对配体、中心金属以及取代基的修饰，人们已经合成了多种单核、多核的金属配合物光敏染料。中心金属原子多为钌(Ru)、锇(Os)、铂(Pt)、铼(Re)、铁(Fe)或者锌(Zn)等^[14-17]，而配体通常为各种取代的联吡啶或者多联吡啶。金属配合物光敏染料吸收可见光后产生金属到配体的电子跃迁(MLCT)，然后跃迁电子注入到半导体导带。此外，卟啉配合物和酞菁配合物也被研究用于染料敏化太阳能电池的光敏染料^[18,19]。

(1) 联吡啶或多联吡啶金属配合物

多联吡啶钌配合物是最早被应用到 DSSC 领域并且迄今为止仍然是综合性能最优异、应用最多的一类光敏染料。目前研究较为广泛的是多联吡啶钌羧酸衍生物和多联吡啶钌磷酸衍生物。

多联吡啶钌羧酸衍生物激发态寿命长，发光性能好，对能量传输和电子传输都具有很强的光敏化作用。1991年，O'Regan 和 Grätzel 在 Nature 上报道了用羧酸联吡啶钌(II)染料敏化的纳米 TiO_2 多孔膜作为光电阳极的化学太阳能光电池，在 AM1.5 模拟日光照射下，其总光电转换效率为 7.1% ~ 7.9%^[20,21]。这种电池能够吸收 46% 的太阳光，将其中 90% 的光能转变成电能，其光电转换效率在强光下达到 8%；在漫反射的太阳光下效率高达 12%，单色光电转换效率大于 80%，成本为硅光电池的 1/10。进一步开发的 N3 染料敏化的太阳能电池在模拟太阳光(AM1.5, 100 mW/cm²)下能够产生 17 mA/cm² 的短路电流密度和 720 mV

的开路电压及 10% 的总的光电转换效率, 2004 年, Grätzel 研究小组在电解质中加入硫氰酸胍盐, 胍阳离子与 N3 染料共吸附在 TiO_2 膜表面, 导致染料分子之间的横向排斥力被消除, 促进了染料在膜表面形成致密的自组装单分子层, 致密的单分子染料层将会大大抑制电池的暗电流, 从而使电池的开路电压显著提高, 最终使得电池的光电转换效率提高到 11.04% (AM1.5, 100 mW/cm²)^[16]。N719 染料敏化的电池的短路电流密度比 N3 染料低一些, 但通常能够得到更高的开路电压, 总的光电转换效率也要优于 N3 染料。N719 染料由于具有更大的共轭体系, 所以它在红光和近红外区的光捕获能力增强, 它在几乎整个可见区的单色光电转换效率都接近 100%, 电池的短路电流密度为 20.53 mW/cm², 开路电压为 721 mV, 总的光电转换效率为 10.4% (图 1-2)。

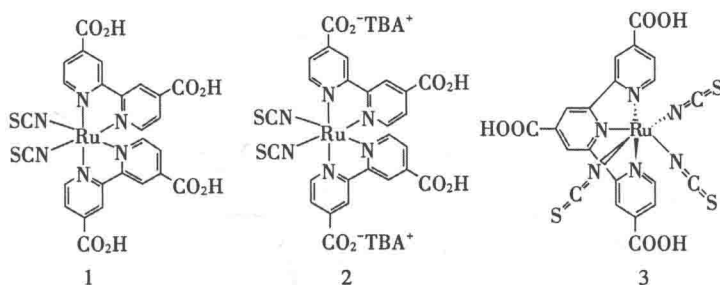


图 1-2 N3 染料(配合物 1); N719 染料(配合物 2); 黑染料(配合物 3)结构图

但上述光敏染料通过羧基与 TiO_2 键合, 但在 pH 值 > 5 的水溶液中易脱附^[22]; 在痕量水的存在下, 该化学键容易断裂, 导致染料在半导体表面脱附, 从而降低了电池长时间工作的稳定性。为了解决这一问题, Grätzel 研究组在 N3 染料的基础上, 通过在吡啶配体上引入疏水性的烷基取代基, 合成了两性光敏染料 Z907, 该染料在 80 ℃ 条件下经过了 1 000 h 的寿命测试, 电池的效率稳定在 6% 以上^[23]。

Gräzel 研究小组研制的更优性能的 Z907 染料, 在 55 °C 与共吸附剂癸基磷酸自组装单分子染料敏化层经过 1 000 h 的使用寿命测试, 电池的光电转换效率从最初的 7.3% 降低到 7.1%, 仅下降了约 0.2%^[24]。该研究组又通过在联吡啶配体上引入疏水性的大共轭取代基, 得到了一类新型的两性染料 K60, 该染料在 80 °C 条件下经过 1 000 h 的使用寿命测试, 电池效率稳定在 8% 左右^[25]。

通过桥键将不同的联吡啶钌配合物连接起来形成多核配体, 使得吸收光谱与太阳光谱更好地匹配, 从而增加其吸光效率。这类多核配合物具有“能量天线”的功能, 可以把能量转移给其他配体^[22]。虽然多吡啶钌配合物光敏染料一直在 DSSC 研究中扮演着重要的角色, 但是由于 Ru 属于贵金属, 同时该类染料的分离也一直是一个难题, 这些因素都将限制该类染料在 DSSC 中的实际应用。

(2) 卟啉及其金属配合物

卟啉及其金属配合物是一类广泛存在于自然界中并具有特殊生理活性的化合物, 典型代表——叶绿素。在人工开发太阳能方面, 卟啉化合物被用作光敏剂, 在光解水制氢中提高光解速度和产量。分析化学中, 某些卟啉化合物作为光度分析中超高灵敏度的显色剂, 用于分析铜、铅、锌等元素。在生物化学方面, 卟啉可以作为生物体内氧化过程的模型^[26-28]。

(3) 酞菁及其金属配合物

金属酞菁分子中 π 电子的共轭作用, 使其与金属原子相连的共价键和配位键在本质上是等同的。酞菁的化学稳定性很强, 能够耐酸、碱、水浸、热、光、各种有机溶剂等, 对太阳光具有很强的吸收效率^[29-31]。酞菁类化合物有两个吸收带: Q 带中等强度在 550 nm 附近, 摩尔消光系数为 $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; B 带在 370 nm 附近, 摩尔消光系数在 $10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[32-34]。

II 有机光敏染料

目前常见的有机光敏染料一般是一种 D - A - D 电子体系,分为半菁染料、花青素类染料、香豆素类染料、吲哚类染料等。

(1) 半菁类染料

半菁染料根据亚甲基共轭链电荷存在形式的不同,菁染料分为:①阳离子亚甲基链菁型、半菁型染料;②亚甲川菁型染料;③两性离子方酸菁染料^[35-38]。

菁的合成方法:自从 1865 年菁染料被发现以来,这类染料逐渐在照相感光及其他高技术领域的应用中占据了重要地位。目前菁染料及其衍生物的应用研究逐渐成为热点^[39]。为了提高染料的光稳定性,研究者合成了 2 - 羧基乙醛季铵盐染料^[40]并对其分子结构和在不同溶剂中的光谱性质的关系进行了研究。Mastui^[41]等在荧光团中引入各种共轭取代基,合成出系列单、双、三取代的吡啶和噻英鎓染料。采用 N - 硅烷基膦亚胺或 - N 硅烷基胍和芳基碳鎓(carboxnoium)离子,在乙腈中生成对称的双偶氮戊二烯盐。Stephen J^[40]等采用固相合成方法,通过由溶液中制备的半菁染料中间体在磺酞氯树脂上的捕获、活化,再用杂环亲核试剂合成了不对称菁染料,大大缩减了纯化步骤,提高了合成效率。黄春晖小组报道了以半菁化合物为光敏染料的太阳能电池,在模拟太阳光下,电池的光电转化效率可达 5.1%^[42]。

染料的光分解机理是一个复杂的过程,它依据所处条件不同可以发生氧化或还原反应^[43-46]。此外,菁染料的杂环结构、氧气及氧浓度的大小对其光稳定性均有很大影响。母核染料的光稳定性顺序:吲哚 > 喹啉 > 噻唑 > 噻唑。

染料自聚可使染料分子在溶液中的吸收光谱发生明显的变化。H - 聚体和 J - 聚体都是染料分子间面面叠加且首尾相连形成的二维染料晶簇。菁染料分子间强的范德华力致使溶液中或固、液界面上的染料分子发生自聚,其 J - 聚体光谱发生红移, H - 聚体光谱发生蓝移^[47,48]。染料的自聚与染料结构和所处环境有关。一般

来说,增大染料浓度或加入电解质的盐能促进染料自聚,升高温度则不利于自聚。

在同一类菁染料中单重态寿命越短,染料的光稳定性越高。例如吡啶菁染料共轭甲川链越长,染料的光稳定性越差。一甲川菁染料和三甲川菁染料在 20℃ 下可保存 4 年之久,七甲川菁染料在常温下存放几个月就会发生分解,而十一甲川菁染料在 0℃ 存放几个月,就有部分发生蜕变。在亲核试剂进攻和光照射的条件下,菁染料易于褪色,而氧气是导致菁染料光褪色的主要因素^[47]。

(2) 花青素类

同半菁染料相似,花青素类染料也是 D-A-D 电子体系。Arakawa 等报道了部花青染料——[Mb(18)-N]敏化太阳能电池(光电转换效率达 4.2%)^[29]。因其光电转化效率低于半菁染料,其电子给体需引入修饰基团才能作为光敏染料。

(3) 香豆素类

香豆素光敏染料,被光激发时能够有效地将电子注入到 TiO₂ 的导带中^[30],但由于在可见光区的吸收带太窄,导致其敏化太阳能电池的光电转换效率很低。为了提高该类染料敏化电池的效率,Arakawa 研究组通过向香豆素骨架引入连接有—CN 和—COOH 的次甲基链—CH=CH—来红移其吸收光谱,得到的染料 NKX-2311,使电池的光电转换效率达到 5.6%^[31]。

(4) 吡啶类

吡啶类染料是 D- π -A 类型的结构,由吡啶(电子给体 D)和罗丹宁环(电子受体 A)以共轭 π 桥连接构成。2003 年,Horiiuchi 等^[31]报道了吡啶 D102 电池,其光电转换效率 6.1%。在相同的条件下,N3 染料敏化电池的光电转换效率为 6.3%,而香豆素染料 NKX-2311 敏化电池的效率只有 3.3%。2006 年,Grätzel 研究组优化了 TiO₂ 电极结构,以 D149 染料敏化的太阳能

电池的效率达到 9%^[32]。

(5) 花系染料

花系羧酸化合物是近年来在太阳能电池研究中应用较多的一类有机半导体材料,属于 D-A-D (Donor-Acceptor-Donor) 型化合物,花酰胺的紫外/可见吸收特征 $\lambda_{\max}$ 为 525, 489 和 458 nm。N 取代基对吸收峰的影响很小(一般在 3 nm 之内)^[33,34]。

1.2.1.3 光敏染料与纳米 TiO₂ 表面的相互作用

DSSC 的光捕获由光敏染料完成,而传导和收集光生载流子则由纳米半导体来完成。半导体材料表面吸附的染料是单分子层才能将电子有效的注入半导体材料的导带。半导体表面单分子层染料对光的吸收由单个染料分子有限的光捕获横截面积 σ 表征, σ 和染料的摩尔消光系数 ε 具有以下关系:

$$\tau = \varepsilon \times 1000 / N_A$$

其中 N_A 是阿伏伽德罗常数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)。 ε 值在 $(1 \times 10^4) \sim (5 \times 10^5) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 对应的 τ 值为 $0.0016 \sim 0.08 \text{ nm}^2$ 。单个染料分子在半导体表面占据的面积要比这个值大得多,通常为 $1 \sim 2 \text{ nm}^2$ 。所以单分子层染料只能吸收很少一部分的入射光。人们也尝试了在半导体表面吸附多层染料分子以提高染料对光的吸收,但是由于外层染料分子只能吸收入射光,而不能将激发电子通过内层染料传递给电子受体,反而降低了染料敏化的效率。但具有很大比表面积的纳米多孔氧化物薄膜解决了这一问题。

(1) 光敏纳米半导体电极的必要条件

在染料敏化太阳能电池中,起着支撑光敏染料、接收电子和传输电子作用的纳米半导体薄膜,至少应满足以下几个条件:①必须有足够大的比表面积,从而能够吸附大量的染料;②半导体氧化物、染料敏化剂分子、氧化还原电解质三者之间的能级要匹配,从而使电子转移在热力学上成为可能;③纳米多孔薄膜吸附

染料的方式必须保证电子有效地注入半导体的导带；④电子在薄膜中具有较快的传输速度，从而减少薄膜中电子与电解质中电子受体的复合。

到目前为止，文献中报道的单分子层染料敏化效果较好的有机光敏染料大部分都属于 D- π -A 型的电子推拉体系。通过在共轭的桥基两端分别引入电子给体 (Electron Donor, D) 和电子受体 (Electron Acceptor, A) 得到的这类结构，在光照下可以容易地形成电荷分离态，快速地将激发态电子转移到半导体的导带，从而获得较高的电池性能。显然，电子给体、电子受体和二桥基的结构都将会对染料的光物理、电化学以及光电转换性能产生影响^[11]。

(2) 染料光敏化方法的缺陷

虽然人们在光催化剂表面光敏化方面做了大量的工作，但仍然面临着光电转换效率低的问题，这主要归因于由染料激发态注入半导体导带的电子容易发生反向复合。染料光敏化方法还存在以下的问题：①大部分光敏化催化剂体系中敏化剂是吸光物质，反应活性位仍由半导体来提供，而敏化剂本身占据了大量的半导体材料表面的吸附位，必然影响光催化效能的提升，特别是应用于有机污染物处理时，需要考虑有机污染物分子与敏化剂的竞争吸附问题；②由于光敏化剂在半导体材料表面存在吸附-脱附平衡，或能够发生不可逆反应，光敏剂易从催化剂表面流失^[31]。

1.2.1.4 多种染料的共敏化作用

通常有机染料的摩尔消光系数比较高，合成和纯化较为容易而且成本低，但是由于它们的可见光吸收带比较窄而削弱了对光的利用率。

2001 年，Spitler 研究组报道了多种菁染料共敏化 TiO₂ 电极的研究，发现当两种染料共敏化时，电池的短路光电流比单一染料敏化电池的光电流要高，观察到了两种染料共敏化导致光电流的