

文章编号: 1000-324X(2007)04-0729-04

铂分布形式对 TiO_2 薄膜光电化学行为的影响王彦明^{1,2}, 李新军¹, 郑少健¹

(1. 中国科学院 广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用 Sol-Gel 法通过交替浸渍提拉工艺制备了 Pt 以不同形式分布的 TiO_2 薄膜(均匀分布, 底层分布). 采用三电极体系研究薄膜的光电化学行为, 并用制备的薄膜组装成染料敏化纳米晶太阳能电池 (DSSC), 考察了 DSSC 的光电转换性能. 结果显示: Pt 底层分布的 TiO_2 薄膜在紫外光照射下, 三电极体系的光电流增强, 乙醇作为空穴捕获剂添加到电解质体系中光电流进一步增强, 且从线性伏安曲线可知, Pt 底层分布的 TiO_2 薄膜中有更多的自由空穴存在; 这些结果表明: Pt 底层分布的 TiO_2 薄膜光生载流子得到有效分离, 且光生空穴分布在表层; 由于 Pt 底层分布的 TiO_2 薄膜具有表层空穴富集的趋势, DSSC 在光照下, 敏化剂产生的电子易于向 Pt 底层分布的 TiO_2 薄膜转移, 表现在短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 的显著增大.

关键词: TiO_2 薄膜; Pt 分布形式; 载流子分离

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Effect of Pt Distribution in TiO_2 Films on the Photoelectrochemical BehaviorsWANG Yan-Ming^{1,2}, LI Xin-Jun¹, ZHENG Shao-Jian¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: TiO_2 films with Pt distributing in bottom layer(PT) or uniformly(PP) were prepared by a sol-gel method through alternate dip-coating process. The photoelectrochemical behaviors of the films were measured by a three-electrode system, and the dye-sensitized solar cells (DSSC) with these films as anodes were assembled to investigate the photoelectric conversion capacities. The results show that the photocurrent of PT film is higher than that of TT and more enlarged by ethanol addition into the electrolyte as the holes' capture agent. The above phenomena can be explained based on the separation of photogenerated carriers and photoholes' accumulation in the surface layer. Due to photoholes' accumulating in the surface, the excited electrons can transfer to TiO_2 film more easily. The short-circuit I_{sc} and the open-potential V_{oc} are increased obviously.

Key words TiO_2 film; Pt distribution; carrier separation

1 引言

TiO_2 是良好的光电转换材料, 具有性质稳定、无毒、矿藏丰富等特点. 研究 TiO_2 半导体的载流子分离, 可以更好地提高其作为光催化剂的光催化效率^[1] 以及在二氧化钛纳米晶染料敏化太阳能电池^[2](DSSC) 中的电荷传递效率, 促进 TiO_2 在环境

治理和太阳能光伏转换等方面的应用技术开发进程.

为了提高 TiO_2 的光催化活性, 科研工作者在离子掺杂、半导体复合和非金属元素掺杂等方面做了大量工作^[3-5]. 而在 DSSC 方面, 通过掺杂金属元素对 TiO_2 改性, 以此来提高 DSSC 的光电转

收稿日期: 2006-08-31, 收到修改稿日期: 2006-10-30

基金项目: 广州市科技计划项目 (2005J1-C0261)

作者简介: 王彦明 (1979-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 李新军. E-mail: lixj@ms.giec.ac.cn

换性能的工作相对较少, 只有 Kyung^[6] 和 ZHAO Gao-ling^[7] 对 TiO₂ 薄膜分别进行了 Al+W 和 V 的掺杂研究. 其中 Al 掺杂增加了 DSSC 的开路电压, 却减小了短路电流, 反之, W 掺杂增加了 DSSC 的短路电流, 减少了开路电压, 只有 Al+W 共同的均匀掺杂, DSSC 光电转换效率才有一定的改善. V 掺杂只有在外加偏压的情况下, DSSC 的光电流随偏压的增加而增加. 目前, 在 DSSC 方面的研究更多集中在敏化剂、电解质以及系统集成上^[8,9].

本工作在前期考察 Pt 在 TiO₂ 薄膜中的非均匀分布对于光催化活性提高的基础上^[10], 进一步研究其半导体光生载流子分离而引起的光电化学行为变化. 并将该薄膜作为 DSSC 的电极, 考察其对 DSSC 光电转换性能的影响.

2 实验部分

2.1 Pt 不同分布的 TiO₂ 薄膜的制备

采用文献^[10]的方法制备 Pt 在底层分布 (PT) 和均匀分布 (PP) 的 TiO₂ 薄膜, 以钛酸正丁酯为前驱物, 采用 Sol-gel 法制备 Pt 含量为 0.3at% 的 Pt-TiO₂ 溶胶, 配制 100mL 溶胶所用钛酸正丁酯的量为 0.05mol, 通过交替浸渍-提拉法在 FTO 导电玻璃 (由中科院等离子体所提供) 上拉制成膜, 拉膜顺序如表 1 所示, 成膜的玻璃基片置于马弗炉中烧结, 升温速率为 2°C/min, 升温至 500°C, 保温 1h 后, 自然冷却, TiO₂ 晶型经粉末 XRD 测得为锐钛矿型结构.

表 1 制备过程中 Pt 不同分布形式的 TiO₂ 薄膜拉膜顺序
Table 1 Dip-coating orders of TiO₂ films with different Pt distributions

TT	8-layer TiO ₂ film	
PT	4-layer Pt-TiO ₂ film	4-layer TiO ₂ film
PP	8-layer Pt-TiO ₂ film	

2.2 DSSC 的制备

DSSC 制备过程如下^[11]: 薄膜经高温处理后, 自然冷却到 80°C, 立刻浸入到 N719 的无水乙醇溶液中, 放置过夜, 后经洗涤干燥, 即得 N719 敏化的 TiO₂ 薄膜电极. 电解质为 0.05mol/L I₂ 和 0.5mol/L KI 的乙腈溶液, 对电极采用 H₂PtCl₆·6H₂O 热解沉积法得到^[12], 所制得的 DSSC 的面积为 1cm×1cm.

2.3 薄膜的光电化学性能表征

采用三电极体系测试了薄膜在紫外光照射下, 电解液中有无空穴捕获剂乙醇时的光电流和线性

扫描伏安曲线 (LSV). 光源为 4W 紫外灯, 波长为 365nm. 三电极体系电解液为 0.01mol/L 的 Na₂SO₄ 水溶液, 乙醇添加量为乙醇: 电解液 = 1:500 (V/V), 参比电极为甘汞电极, 对电极为铂电极.

采用 CHI660A 型电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 测定 DSSC 的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} . 白光光源为 45mW 的发光二极管 (电压 3V, 电流 15mA, $\phi=10\text{mm}$).

3 结果

3.1 薄膜的线性伏安曲线

图 1 是三种薄膜的线性伏安曲线 (LSV). 其中在零电流以下, LSV 曲线所包围的面积代表半导体内少子的多少, TiO₂ 属于 N 型半导体, 其少子为空穴. 从三种薄膜 LSV 曲线所包围的面积可以看出, PT 相比于纯 TiO₂ 薄膜 TT 具有更多的少子, 即: 存在更多的自由空穴于 PT 薄膜中.

3.2 薄膜的光电流

图 2 是采用三种薄膜为工作电极, 在三电极体系下测得的光电流. 从图 2 可以看出, 薄膜光电流大小顺序为: PT>TT>PP, 其中 PT 薄膜光电流为

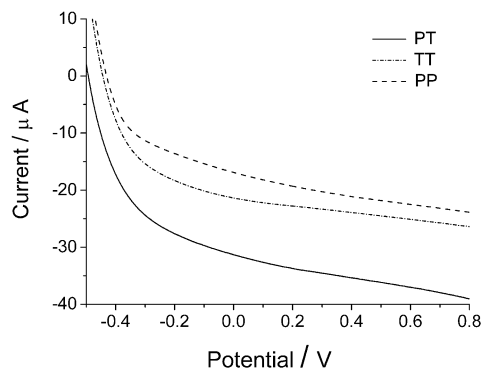


图 1 三种薄膜 TT、PT、PP 的线性伏安曲线
Fig. 1 LSV curves of TT, PT and PP films

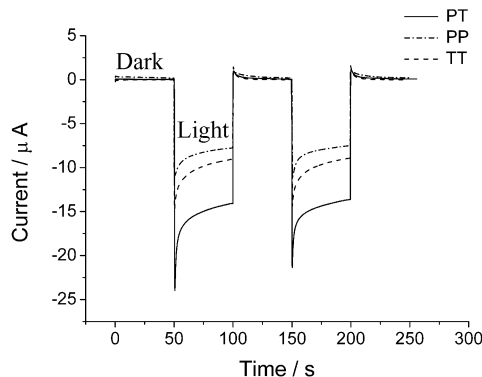


图 2 三种薄膜 TT、PT、PP 的光电流
Fig. 2 Photocurrents of TT, PT and PP films

13.69 μA , 相比于 TT 薄膜的 8.93 μA , 增加了 53.3%, 而 PP 薄膜为 7.51 μA , 小于 TT 薄膜的光电流. 从光电流 $\text{PT} > \text{TT}$ 来看, 光激发产生的电子 - 空穴对在薄膜内部得到了很好的分离, 有大量的光生电子流向外回路, 进而形成了大的三电极体系光电流.

在三电极体系的电解液中加入 0.2 mL 乙醇 (乙醇: 电解液 = 1:500 (V/V)) 作为空穴捕获剂, 测得的三种薄膜的光电流见图 3. 图 3 是添加空穴捕获剂乙醇后, 三种薄膜的光电流. 当电解液中加入乙醇后, 三种薄膜的光电流均增加, 其原因可归结为在薄膜表面发生了光催化氧化反应, 吸附的乙醇和薄膜表面的载流子发生传递, 进而提高了流过外电路的法拉第电流. TT 薄膜光电流从未加乙醇时的 8.93 μA 增加到 17.05 μA , 增加了 8.12 μA ; PP 薄膜光电流从 7.51 μA 增加到 19.02 μA , 增加了 11.51 μA , 增加幅度大于 TT 薄膜的原因可能是由于 PP 薄膜表面存在“铂岛效应”的缘故^[13], 使得在薄膜表面的局部有一定电荷分离效率的提高; PT 薄膜光电流从 13.69 μA 增加到 35.49 μA , 增加了 21.8 μA , 增加的幅度最大, 这说明 PT 薄膜在激发状态下, 薄膜表面存在表面反应, 空穴具有强氧化性, 光生空穴能够将薄膜表面吸附的乙醇降解, 因此, 更大量的表面自由载流子 - 空穴与吸附的乙醇发生传递, 回路中的光电流信号显著增强, 这也进一步说明特定结构的 PT 薄膜能够使光生电子和空穴得到有效的分离, 而且大量的光生空穴富集在薄膜的表面.

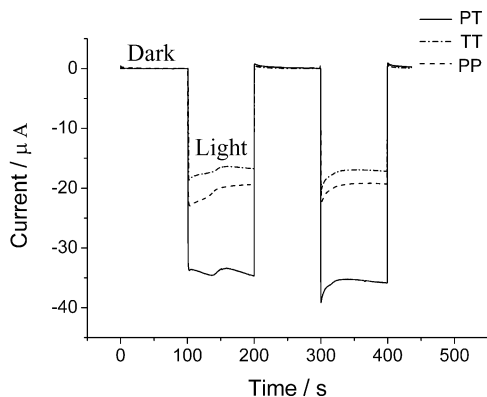


图 3 添加乙醇后三种薄膜 TT、PT、PP 的光电流比较

Fig. 3 Photocurrents of TT, PT and PP films while ethanol as holes' capture agent

3.3 白光照射下 DSSC 的短路电流 I_{sc}

图 4 是白光照射下 DSSC 的短路电流 I_{sc} 比较. 白光照射下, PT 薄膜相比于 TT 薄膜, 所组装成的 DSSC 短路电流 I_{sc} 从 26.1 μA 增加到 43.0 μA , 增加了 64.8%, 而 PP 薄膜组装成的 DSSC 短路电流

I_{sc} 最小, 为 6.5 μA .

3.4 白光照射下 DSSC 的开路电压 V_{oc}

图 5 是白光照射下 DSSC 的开路电压 V_{oc} . 从 DSSC 的开路电压 V_{oc} 数值可见, PP 薄膜组装成的 DSSC 的开路电压 V_{oc} 为 5 mV, 小于 TT 薄膜的开路电压, 而 PT 薄膜则相反, 开路电压 V_{oc} 从 TT 薄膜的 24 mV 增加到 58 mV, 增加了 141.7%.

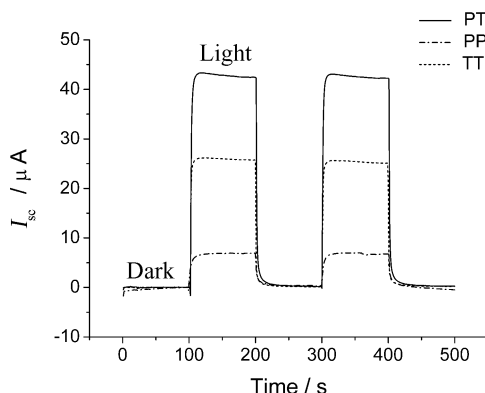


图 4 白光照射下 DSSC 的短路电流 I_{sc}

Fig. 4 Short-currents I_{sc} of DSSC with white light irradiation

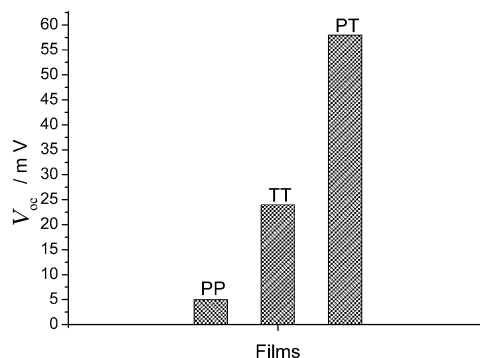


图 5 白光照射下 DSSC 的开路电压 V_{oc}

Fig. 5 Open-potentials of DSSC with white light irradiation

4 讨论

经粉末 XRD 测试, 本实验所制得的 TiO_2 为锐钛矿型晶体结构, 朱永法^[3]等经 XPS 证明, 经 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后, Pt 在 TiO_2 薄膜中主要以高度分散的金属状态 - 团簇的形式存在.

对于 PT 薄膜, 在靠近玻璃衬底一侧, 薄膜内部均匀地分布有 Pt 的团簇, 而表面一侧则没有 Pt 团簇分布. 又由于 Pt 具有相当大的功函数 (大于 Ti 的功函数), 在 TiO_2 受紫外光激发后, 激发产生的电子会源源不断的定向向薄膜底层的 Pt 团簇迁移, 并被束缚在每个团簇的四周, 一直到 Pt 金属

和 TiO_2 的费米能级相等为止. PT 薄膜电荷分离过程如图 6 所示. 图 6 是 PT 薄膜在紫外光激发下电荷分离过程示意图. 在电子定向向 Pt 团簇迁移并被束缚的同时, 光生空穴则向薄膜表层自由扩散, 这种扩散的结果就是使得 PT 薄膜表面有高浓度的自由空穴富集, 进而光生电子和空穴在薄膜体内相得到了良好的分离.

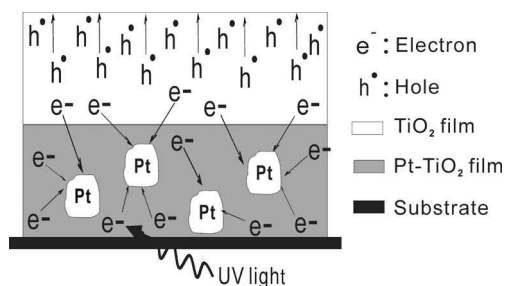


图 6 PT 薄膜在紫外激发下的电荷分离示意图

Fig. 6 Schematic diagram of PT film's charge separation

我们的前期研究表明^[10]: PT 薄膜降解甲基橙的速度明显高于 TT 薄膜, 从光催化降解有机物机理而言, 降解速度的提高也直接说明 PT 薄膜表面有更多的空穴存在.

PT 薄膜在没有紫外光照射下, 激发类型属于由温度引起的热激发, 即在高于 0K 以上时, 半导体体相也存在由于热激发所产生的电子-空穴对. 热激发产生的电子和空穴在 PT 薄膜内同样会分别的定向向 Pt 的团簇和薄膜表面迁移, 使光生电子-空穴得到很好的分离, 并且, 存在有大量的空穴富集在 PT 薄膜表面.

在 DSSC 中, 当白光照射 DSSC 时, 敏化染料 N719 受到激发, 激发状态下产生的电子能够注入到 TiO_2 的导带, 并以扩散机理在 TiO_2 体相中传输. PT 薄膜替换 TT 薄膜后, PT 薄膜表面有高浓度的自由空穴存在, 激发态染料产生的电子易于向 PT 薄膜传递, 使得 PT 薄膜带负电荷, 电子就会快速经外回路传输到 DSSC 的对电极. 因此, 提高了电子的注入效率和电子传输速度, 减少电子回

传, 具体表现为 DSSC 的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 的显著提高.

对于 Pt 团簇均匀分布的 PP 薄膜, 束缚在其四周的电子很容易和空穴复合, 激发产生的电子和空穴不能得到很好的分离, 从而降低了以其所组装的 DSSC 的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} .

5 结论

制备了三种 Pt 以不同形式分布的 TiO_2 薄膜. 采用三电极体系研究了三种薄膜的光电化学行为, 并将其用来组装成 DSSC, 发现 Pt 底层分布的 TiO_2 薄膜 PT 所组装的 DSSC 的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 得到了显著的提高.

参考文献

- [1] Sopyan I, Watanabe M, Fujishima A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1996, **98**: 79-86.
- [2] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, 1991, **353**: 737-740.
- [3] 朱永法, 张利, 姚文清, 等. 催化学报, 1999, **20** (3): 362-364.
- [4] Tsukasa T, Jocelyn P R, Kentaro L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**: 316-317.
- [5] Asahi R, Ohwaki T, Aoki k, et al. *Science*, 2001, **293**: 269-271.
- [6] Kyung H K, Young C L, Young J J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **283**: 482-487.
- [7] ZHAO G L, Hiromitsu K, LIN H, et al. *Thin Solid Films*, 1999, **340**: 125-131.
- [8] WANG H X, LI H, MENG Q B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**: 6394-6401.
- [9] DAI S Y, WANG K J, WENG J, et al. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 2005, **85**: 447-455.
- [10] 王俊刚, 李新军, 郑少健, 等. 化学学报, 2005, **63** (7): 592-596.
- [11] 戴松元. 物理, 1999, **28** (4): 231-235.
- [12] Papageorgiou N, Maier W F, Grätzel M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 876-884.
- [13] 刘鸿, 吴鸣, 吴合进, 等. 物理化学学报, 2001, **7** (3): 286-288.