

三甲川菁染料敏化 TiO_2 纳米结构电极的光电化学

张莉 杨迈之* 乔学斌 郝彦忠 高恩勤 蔡生民

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

孟凡顺 田禾

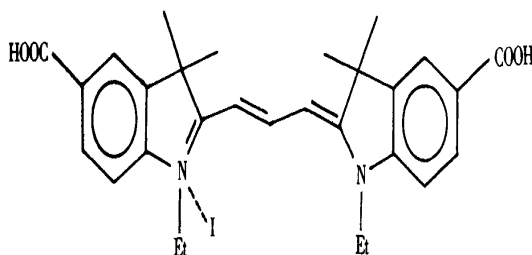
(华东理工大学精细化工研究所 上海 200237)

摘要 研究了三甲川菁染料敏化 TiO_2 纳米结构电极的光电化学行为. 结果表明, 使用该染料敏化可显著提高 TiO_2 纳米结构电极的光电流, 使电极的吸收波长红移至可见光区, 光电转换效率得到明显改善, IPCE 值最高可达 12.1%.

关键词 染料敏化, TiO_2 纳米结构多孔膜电极, 光电化学, 光电转换

用有机光敏染料敏化半导体电极, 拓展其光谱响应, 以改进宽禁带半导体的光电转换性能, 这已经从 Grätzel 研究联吡啶钌络合物敏化 TiO_2 纳米结构电极, 使光电转换效率大大提高得到证明^[1]. 一个好的敏化剂应具有以下特点: (1) 良好的吸附性, (2) 在可见光区有高的光吸收, (3) 激发态的寿命高, (4) 激发态的能级与半导体导带能级相匹配. 尝试寻找符合以上特点, 全新的光敏材料的工作仍在不断探索之中. 目前, 有关使用新型有机染料敏化电极的研究已有报道.

本工作采用一种作者自合成的新染料三甲川菁 (Cyanine dye, 以下简称 TMC) ——敏化 TiO_2 纳米结构多孔膜, 染料结构由核磁共振、元素分析等数据确定, 其结构式如下:



为研究 TMC 对纳米结构半导体电极的敏化作用, 分别测定吸附了 TMC 的 TiO_2 纳米结

本文 1999-04-18 收到, 1999-05-24 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目 (29773003), 并获北京分子动态及稳态结构国家实验室部分资助

* 通讯联系人

构电极的光电流作用谱,光电流随电势变化曲线,光电流瞬态谱和 UV-Vis 吸收光谱等.结合光电化学结果,初步探讨了其光致电子传递机理.

1 实验部分

1.1 试剂及实验材料

光阳极导电基底 OTE 为导电玻璃(OTE 代表铟锡氧化物导电玻璃,北京建材设计院生产,厚度 2 mm,方块电阻 $8 \ \Omega/\text{cm}^2$).所用试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化,溶液用二次去离子水配制.所有实验均在室温(16 ± 1) 下进行.

1.2 TiO_2 纳米粒子胶体溶液制备及工作电极的制备

TiO_2 纳米粒子胶体溶液制备:参照文献[3]方法制备.

TiO_2 纳米结构多孔膜电极(简称为 OTE/ TiO_2 电极)的制备:参照文献[3]方法制备.

吸附了 TMC 的 TiO_2 纳米结构电极(简称为 OTE/ TiO_2 /TMC 电极)的制备:将 OTE/ TiO_2 电极在电阻炉中 450 下加热 30 min,冷却至 80 左右,迅速浸入 0.5 mmol/L TMC-无水乙醇溶液中,浸泡 24 h 后取出,即得 OTE/ TiO_2 /TMC 电极.

1.3 光电化学实验

进行恒电势或电势扫描下的光电流测量时,采用带石英窗口的三电极电解池,工作电极分别为 OTE/ TiO_2 、OTE/ TiO_2 /TMC.铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极(文中所有电势除特殊标出外均相对于饱和甘汞电极),支持电解质为 0.1 mol/L NaSCN 溶液,以 0.2 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾和同浓度的 NaOH 调节 pH 至 4.0.

测量光电池的光电流作用谱,即 IPCE(Incident to photon to photocurrent conversion efficiency)谱时,采用以铂片为阴极两电极体系,电解液为 0.3 mol/L LiI - 0.03 mol/L I_2 的 PC (1,2-propanediol carbonate) 溶液.

以 200 W Xe 灯为光源,入射光经光栅单色仪(北京光学仪器厂)转成单色光后聚焦照射在工作电极上,于光路上放置高通滤光片($> 350 \text{ nm}$)以消除紫外光在 500 nm 以上的倍频影响.光斑面积约为 0.5 cm^2 .使用恒电位仪(Model 173,GE & G PARC)控制恒电位,X-Y 记录仪(TYPE-3036,四川仪表厂)记录瞬态和稳态光电流,文中报导的光电流作用谱和光电流随电势变化曲线均为稳态光电流值.采用辐照计(Model 550-1,EG & G PARC)测量照射到电极上的单色光光强,对光电流作用谱进行归一化处理,并扣除了导电玻璃的透光率影响.

1.4 物理性质表征

用 UV-Vis 吸收光谱仪(Model Du-7 BECKMAN)测定上述两工作电极的吸收光谱,参比物均为铟锡氧化物导电玻璃.结合原子力显微镜(Nanoscope a,DI Corp)观察合成的 TiO_2 纳米粒子形貌和尺寸.

2 实验结果

2.1 TiO_2 纳米粒子的形貌和尺寸

TiO_2 胶体粒子表面形貌经 AFM^[4]观察, TiO_2 纳米粒子为球状,粒径约为 10 nm.

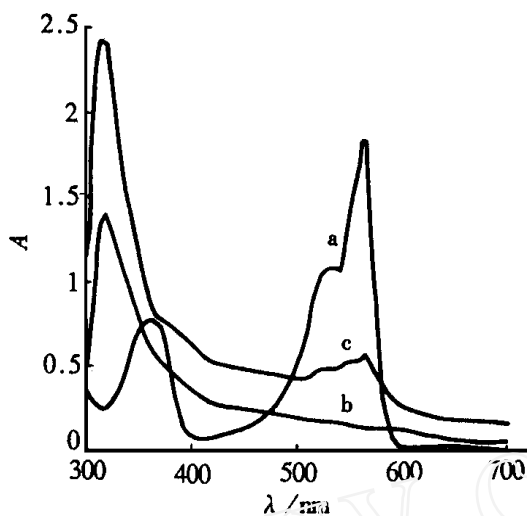


图1 TMC染料无水乙醇溶液的紫外吸收光谱(以无水乙醇溶液为参比)及敏化和未敏化 TiO_2 纳米结构多孔膜的吸收光谱(以 SnO_2 导电玻璃作参比物)。

Fig. 1 The absorption spectrum of TMC dye in absolute ethanol solution (absolute ethanol solution as reference) as well as the absorption spectra of TMC dye-sensitized and unsensitized TiO_2 nanostructured porous films deposited on conducting glass. SnO_2 conducting glass as reference.

a) TMC b) OTE/ TiO_2 electrode c) OTE/ TiO_2 / TMC electrode

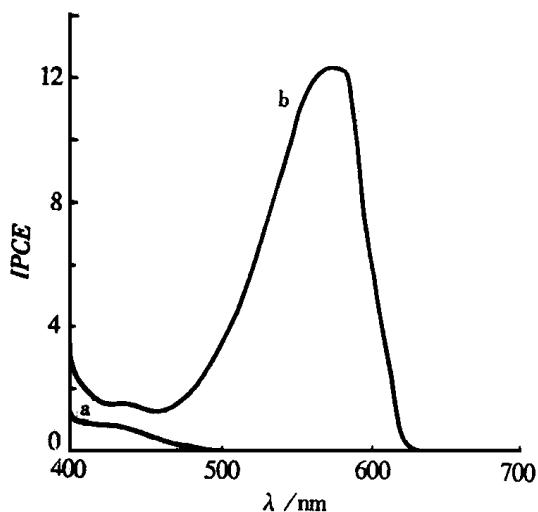


图2 两电极体系的敏化和未敏化电极光电流作用谱,铂片作阴极,电解液为 0.3 mol/L LiI - 0.03 mol/L I_2 的 PC(1,2-propanediol carbonate) 溶液

Fig. 2 Photocurrent action spectra of dye-sensitized and unsensitized TiO_2 nanostructured porous films. Cathode: Pt sheet of 1cm^2 .

Electrolyte: 0.3 mol/L LiI - 0.03 mol/L I_2 in PC(1,2-propanediol carbonate)

a) OTE/ TiO_2 electrode b) OTE/ TiO_2 / TMC electrode

2.2 染料的 UV-Vis 吸收光谱

UV-Vis 吸收光谱给出了染料的光谱性质.从 TMC 溶于无水乙醇的吸收光谱数据(见图 1a)可见,染料在可见光区范围内,从 510 至 580 nm,有较强的吸收带.在紫外光区范围内,从 320 至 360 nm,有次强吸收带.

2.3 工作电极的吸收光谱

为证实染料是否吸附在 TiO_2 纳米多孔膜上,将制备的敏化和未敏化的 OTE/ TiO_2 电极分别经去离子水清洗后,放置于光谱仪的样品光路上,用 OTE 作为参比物,测得各自的吸收光谱(见图 1).吸收曲线显示,未敏化的 TiO_2 电极(图 1b 线)只在紫外区有吸收,而用染料敏化的 TiO_2 电极(图 1c 线)则在 510 ~ 580 nm 有较强的吸收带,与图 1a 染料紫外-可见吸收曲线中的特征吸收带位置相对应,从而证实了染料确实被有效地吸附在电极表面.

2.4 光电化学行为

以铂片作对电极,用两电极体系测定了 OTE/ TiO_2 和 OTE/ TiO_2 / TMC 电极在 400 ~ 700

nm 波长范围内的光电流作用谱. 图 2 给出了对入射光强进行归一化后的 IPCE 曲线. 由图 2 可见, OTE/ TiO₂ 电极在短波长区的光电流响应由 400 nm 至 500 nm 逐渐降低至零, 在波长大于 400 nm 处产生的光电流是由于 TiO₂ 电极表面的表面态或内部的局域态可能吸收能量小于禁带宽度的光子所致. 经染料敏化后, 电极光电响应区间从紫外区拓宽到可见光区, 在波长 400 nm 至 500 nm 的短波长区域光电流响应比未敏化的 OTE/ TiO₂ 电极明显增加, 特别是在 510 ~ 580 nm 处有较强的光电流响应峰, 此光电流峰与染料敏化电极的光吸收峰相一致. IPCE 值^[5]计算公式如下:

$$\text{IPCE} = \frac{1.241 \cdot \text{photocurrent density} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \cdot 100 \%}{(\text{nm}) \cdot \text{photo flux} (\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})}$$

图中在波长 560 nm 处 IPCE 值最大可达 12.1 %. 另经实验证明, 作为导电基底的铟锡氧化物导电玻璃在整个实验波长范围内, 即 400 nm 至 700 nm, 没有测到光电流.

为了观察光电流与外加电势的关系, 在 -0.4 ~ 1.0 V 范围内, 用三电极体系测定了 OTE/ TiO₂/ TMC 电极在波长为 560 nm 单色光激发下光电流随外加电势变化的关系. 由图 3 可见, 在测量范围内, 560 nm 单色光照射下, 电极的光电流随外加电势的增大而逐渐增加. 在 -0.4 ~ 0.2 V 范围内光电流上升较快, 0.2 V 以后, 光电流增加缓慢. 当入射光为 560 nm 时, 光子

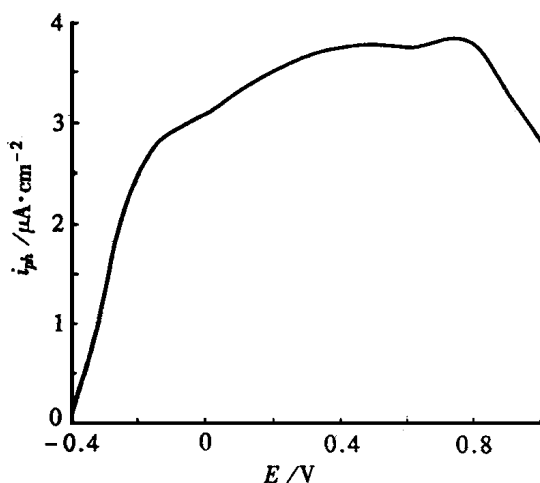


图 3 在 560 nm 单色光照射下, 敏化电极的光电流-电势曲线图

Fig. 3 Photocurrent-potential curve of OTE/ TiO₂/ TMC illuminated at 560 nm

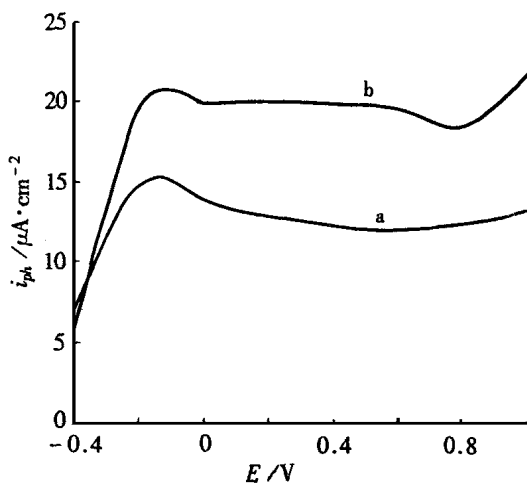


图 4 在 340 nm 单色光照射下, 未敏化和敏化电极的光电流-电势曲线图

Fig. 4 Photocurrent-potential curve of OTE/ TiO₂ and OTE/ TiO₂/ TMC illuminated at 340 nm. a) TOE/ TiO₂ electrode; b) OTE/ TiO₂/ TMC electrode

能量小于 TiO₂ 的禁带宽度且正好在染料吸收峰范围内, 产生的光电流只能由光激发 TMC 染

料产生. 图4示出 OTE/TiO_2 和 $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{TMC}$ 电极在 340 nm 单色光激发下光电流随外加电势的变化关系. 由图4可见, 在 $-0.4 \sim -0.2$ V 范围内随着电势升高, 两者的光电流均迅速增大, -0.2 V 以后, 光电流达到饱和, 0.8 V 以后光电流又增大. 在整个测量范围内, 敏化电极产的光电流大于纯 TiO_2 纳米结构多孔膜电极的光电流. 为避免电势过高导致铟锡氧化物导电层阳极分解, 研究中未继续增加外电势.

3 结果讨论

敏化剂能够拓宽 OTE/TiO_2 产生光电流的波长范围是因为敏化剂在可见光区有很大吸收, 并且激发态敏化剂的能级可与 TiO_2 纳米粒子导带位置相匹配, 使激发态敏化剂能将电子注入到 TiO_2 纳米粒子导带上. 即染料分子吸收特定能量的光子产生电子跃迁后, 处于激发态的电子能级位置高于半导体纳米粒子导带边位置, 从而将电子向纳米粒子导带注入. 根据 UV-Vis 吸收光谱(图1)和循环伏安曲线估算出染料基态能级约为 0.35 V (vs. SCE), 即 0.59 V (vs. NHE). 激发态能级约为 -1.21 V (vs. NHE), 而 TiO_2 导带边位置为 -0.23 V (vs. NHE, 根据文献^[6,7]值外推至 $\text{pH} = 4.0$), 低于染料的激发态能级. 图5描述了 TiO_2 、染料分子能级相对位置. 很明显, TMC 染料分子激发态能级与 TiO_2 纳米粒子导带位置相匹配, 在光照下染料分子 S 吸收光子而激发到激发态 S^* , 该激发态具有比 TiO_2 导带 E_{cb} 更负的氧化电位, 激发态敏化剂能注入电子到 TiO_2 纳米粒子导带上, 使得纳米粒子电极光响应区间拓宽至可见光范围.

敏化剂修饰半导体电极的光电转换效率与施加在电极上的外加电势密切相关, 外加电势变化可导致 TiO_2 纳米粒子带边移动^[4], 外加电势增大时, 增加了敏化剂激发态能级与 TiO_2 导带边的差值, 即增大了激发态敏化剂向 TiO_2 导带注入电荷的驱动力. 驱动力的提高使得敏化剂激发态上的电子注入速率常数增大, 所以电子反向复合的几率降低, 敏化效率提高.

4 结论

带有羧基的菁染料是一类很有发展前途的纳米结构多孔膜电极的敏化染料. 本文通过用 TMC 染料敏化 TiO_2 纳米结构电极使光电流产生的区间拓宽至可见光区, 特别是在 $510 \sim 580$ nm 处, 光电流明显提高. TiO_2 纳米结构多孔膜电极的光电转换效率显著增加, IPCE 最高可达 12.1% .

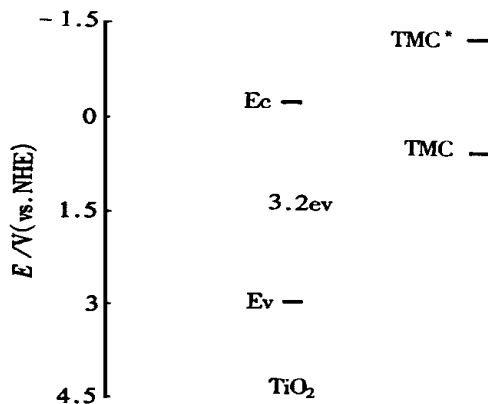


图5 块体 TiO_2 和 TMC 染料基态、激发态能级图

Fig. 5 The energy level positions for bulk TiO_2 , the ground state and the excited state of TMC

Photoelectrochemical Studies on the TiO₂ Nanostructured Porous Film Sensitized by Cyanine Dye

Zhang Li Yang Maizhi * Qiao Xuebin

Hao Yanzhong Gao Enqing Cai Shengmin

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Meng Fanshum Tian He

(Institute of Fine Chemicals, East China University of Science
& Technology, Shanghai 200237)

Abstract The photoelectrochemical behaviors of the TiO₂ nanostructured porous film sensitized by cyanine dye were investigated in this paper. The results showed that the excited state level matched the conduction band edge of TiO₂ nanoparticle. Therefore the sensitization of the dye can increase the photocurrent intensity of the TiO₂ nanostructured electrode obviously and results in a red - shift of optical absorption from the ultra-violet region to the visible. As a result , the light-to -electricity conversion efficiency was improved evidently ,the maximum value of IPCE has reached 12.1 %.

Key words Dye sensitization , TiO₂ nanostructured porous film electrode , Photoelectrochemistry , Cyanine dye

References

- 1 Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I et al. Conversion of Light to Electricity by cis- X₂Bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylate) ruthenium() Charge- Transfer Sensitizers(X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. J. Am. Chem. Soc. ,1993, 115:6 382~6 390
- 2 Cherepy N J, Smestad G P, Grätzel M et al. Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode. J. Phys. Chem. B 1997, 101:9 342~9 351
- 3 柳闽生, 郝彦忠, 杨迈之等. 纳米尺度 TiO₂ 微料多孔膜电极光电化学. 物理化学学报, 1997, 13(11):992~998
- 4 郝彦忠, 杨迈之, 蔡生民. TiO₂ 纳米晶多孔膜的电荷传输特性. 物理化学学报, 1998, 14(4):309~314
- 5 Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I et al. Conversion of Light to Electricity by cis- X₂Bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylate) ruthenium() Charge- Transfer Sensitizers(X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. J. Am. Chem. Soc. ,1993, 115:6 382~6 390
- 6 Vogel R, Hoyer P, Weller H. Quantum- Sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃ and Bi₂S₃ Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide-bandgap Semiconductors. J. Am. Chem. Soc. ,1994, 116:3 183~3 188
- 7 Hagfeldt A, Grätzel M. Light- Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. Chem. Rev. ,1995, 95:49~68