

CdSe 敏化 TiO₂ 纳米晶多孔膜电极的制备及其光电性能研究

张含平^{1,2}, 林 原², 周晓文², 王正平¹, 张宝宏¹

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 中国科学院化学研究所分子科学中心光化学重点实验室, 北京 100080)

摘要: 研究了 CdSe 敏化 TiO₂ 纳米晶多孔薄膜电极的制备及其表征, 采用涂敷法将溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 胶体制成纳米晶多孔薄膜, 采用化学沉积法制备的 CdSe 对其进行了敏化处理。敏化后增加了对可见光的吸收作用和光生载流子的输运速度, 减少了 CdSe 上光生载流子的复合, 改善了电极内光生电荷的传递特性, 获得了较大的稳态光电流。这种薄膜电极改进后可用于制作敏化太阳能电池的光阳极。

关键词: TiO₂; CdSe; 敏化; 溶胶-凝胶法; 化学沉积法

中图分类号: TM914

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)11-0039-03

Preparation and photoelectrochemical performance of CdSe dots sensitized nanocrystalline TiO₂ film electrode

ZHANG Han-ping^{1,2}, LIN-yuan², ZHOU Xiao-wen², WANG Zheng-ping¹, ZHANG Bao-hong¹

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. Key Laboratory of Photochemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The preparation and characterization of CdSe dots sensitized nanocrystalline TiO₂ film electrode were studied. The porous TiO₂ film was prepared by Doctor-blade method with TiO₂ paste synthesized by sol-gel method. The TiO₂/CdSe composite films were characterized with SEM and UV-Vis spectra. The composite films absorbed more visible light and had photoelectron transfer rate, it reduced charge recombination losses which lead to a substantial improvement on the photocurrent. The composite films can be used photoelectrode after some improvement of the films.

Key words: TiO₂; CdSe; sensitization; sol-gel; chemical solution deposition

TiO₂ 纳米半导体材料具有优良的光电转化和光催化性能, 是材料科学和界面化学研究的热点之一^[1-3]。具有大比表面积的 TiO₂ 纳米晶多孔薄膜被广泛用于研究光电转换和光催化, 但是锐钛矿型 TiO₂ 禁带宽度(3.2 eV)较大, 属于宽带半导体, 只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光, 不能吸收太阳光中占能量大部分的可见光, 影响了其在太阳能电池方面的应用。为了提高二氧化钛材料对可见光的吸收效率, 进一步扩展其光谱响应范围, 可采用有机染料^[4-6]、窄带半导体^[7]等敏化剂处理来拓宽二氧化钛光谱吸收范围, 提高光吸收效率。用窄带隙半导体纳米微粒(如 CdSe, 禁带宽度 1.7 eV)敏化 TiO₂ 薄膜电极, 吸收带边可通过控制 CdSe 微粒粒径进行调整, 从而可能为高效光电化学电池的应用开辟新的

方向。笔者采用涂敷法将溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 胶体制成纳米晶多孔薄膜, 用化学沉积法在 TiO₂ 纳米薄膜表面沉积 CdSe 纳米微粒, 对 TiO₂ 纳米薄膜进行敏化处理, 研究了敏化薄膜 TiO₂/CdSe 的表面微结构和光电性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

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。所有实验均在室温下进行。

用 S-4300 扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司)对 CdSe 薄膜形貌进行表征; 用 UV-3010 型紫外-可见分光光度计(日本 HITACHI 公司)对纳晶

收稿日期: 2006-07-19

基金项目: 国家“863 计划”资助项目(2002AA302403); 国家自然科学基金创新群体(50221201、50473055)资助项目

作者简介: 张含平(1976-), 男, 博士生; 张宝宏(1944-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为材料学, 通讯联系人, 0451-82518793。

CdSe 薄膜的光学性能进行表征。

1.2 TiO₂ 纳晶多孔薄膜电极的制备

以异丙氧醇钛(Aldrich 公司, 97%)为反应前驱物, 首先用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 胶体溶液。在剧烈搅拌条件下, 将异丙氧醇钛逐滴加入到 pH=2 的冰醋酸水溶液中进行室温水解, 随后在 250℃ 下进行水热处理 12 h。所得 TiO₂ 胶体溶液进行超声分散和旋转蒸发后, 浓缩到合适浓度, 得到所需的 TiO₂ 胶体, 然后涂敷在预先清洗干净的掺氧化铟锡的导电玻璃(方块电阻为 5 Ω/cm²)表面, 在 450℃ 空气中烧结 30 min 得到 TiO₂ 纳晶多孔薄膜电极。

1.3 用 CdSe 纳米微粒敏化 TiO₂ 纳米薄膜电极

首先将 4 mL 0.5 mol/L CdSO₄ 溶液与 5 mL 0.7 mol/L N(CH₂COONa)₃ 溶液混合搅拌, 然后加入 10 mL 0.2 mol/L Na₂SeSO₃ 溶液(在 70℃ 搅拌条件下, 由 0.2 mol Se 和 0.5 mol Na₂SO₃ 在 100 mL 水中反应制得)^[8]。将 TiO₂ 薄膜电极放在上述配制的沉积液中, 在室温(25℃)下沉积一定的时间, 可在 TiO₂ 薄膜电极表面沉积一层均匀、透明的、棕红色的纳晶 CdSe 薄膜, 即得 TiO₂/CdSe 复合纳晶薄膜电极。

1.4 光电化学测试

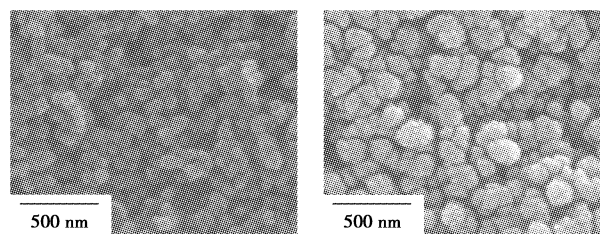
光电化学测试用带石英窗口的三电极电解池。以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝为对电极, TiO₂/CdSe 为工作电极, 电解质为 0.1 mol/L Na₂S 和

0.01 mol/L Na₂SO₄ 的溶液。所用仪器为恒电位/恒电流仪(Model 273), 光源为 250 W 钨灯, 入射光强为 100 mW/cm², 光照电极面积为 1 cm²。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 和 TiO₂/CdSe 的表面形貌

图 1 为 TiO₂ 纳米多孔膜电极和 TiO₂/CdSe 电极的扫描电镜(SEM)图。从图 1(a)可以看出, TiO₂ 的粒径大约是 40 nm, 电极表面呈多孔三维结构, 这样 TiO₂ 的表面可以为吸附更多的 CdSe 纳米微粒奠定了基础, 从而可以吸收更多的可见光。从图 1(b)可以看出, CdSe 的平均粒径大约是 10 nm, CdSe 致密地包覆在 TiO₂ 的表面。



(a) 纯 TiO₂

(b) TiO₂/CdSe

图 1 TiO₂ 电极和 TiO₂/CdSe 电极的表面形貌

2.2 TiO₂ 和 TiO₂/CdSe 的吸收光谱

由图 2 TiO₂ 和 TiO₂/CdSe 的吸收光谱图可以看出, TiO₂ 在可见区的吸收很小, 由于 CdSe 带隙较窄,

(上接第 38 页)

将纳米电缆在 500℃ 的马弗炉灼烧 30 min 后, 其外形没有明显变化。再继续 1 000℃ 下灼烧 30 min, 发现了有趣的现象, 见图 3(c): 每条 Pt 纳米线上多出现了一串微小球。根据李等^[11]的研究结果, 聚合物纳米管的热分解温度比块状聚合物高, 笔者认为纳米管的热分解温度高于 500℃, 1 000℃ 时聚合物外层融化并流动, 在第一次镀金膜的约束下形成了以上结构(此结果还在进一步研究中)。这种具有良好热稳定性能的纳米管可能将在纳米器件领域中得到应用。

参考文献

[1] Zhang Mingfu, Dobriyal P, Chen Jiun-Tai, *et al.* Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(5): 1075 - 1079.
 [2] Yvonne J G, David G N, Paul E S. Preparation and synthesis of Ag₂Se nanowires produced by template directed synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(8): 2433 - 2434.
 [3] Kahama B J, John C H, Charies R M. Ordered nanoporous arrays of car-

bon supporting high dispersions of platinum nanoparticles[J]. *Nature*, 2001, 412: 169.

- [4] Martin S, Stephan S, Ralf B W. Curvature-directed crystallization of poly(vinylidene difluoride) in nanotube walls[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 3646 - 3651.
 [5] Martin C R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach[J]. *Science*, 1994, 266: 1961.
 [6] Cepak V M, Martin C R. Preparation of polymeric micro- and nanostructures using a template-based deposition method[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(5): 1363 - 1367.
 [7] Cao H Q, Sheng D, Xu Z. Template synthesis and magnetic behavior of an array of cobalt nanowires encapsulated in polyaniline nanotubes[J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 121 - 123.
 [8] Steinhart M, Wendorff J H, Greiner A. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous template[J]. *Science*, 2002, 296: 1997.
 [9] Zhang Z M, Wan M X. Composite films of nanostructured polyaniline with poly(vinyl alcohol)[J]. *Synthetic Metals*, 2002, 128: 83 - 89.
 [10] Ai S F, Lu G, He Q, Li J B. Highly flexible polyelectrolyte nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11140.
 [11] Li B S, Zhu G S. Fabrication of polystyrene nanofiber and nanotube using mesoporous silicate and aluminosilicate as template[J]. *Polymer Preprints*, 2002, 43: 414. ■

能够吸收可见光,从而将TiO₂纳米薄膜电极的光响应从紫外区扩展到可见区,CdSe敏化处理后的TiO₂薄膜吸收波长有明显的红移,对可见光的吸收也显著增强。

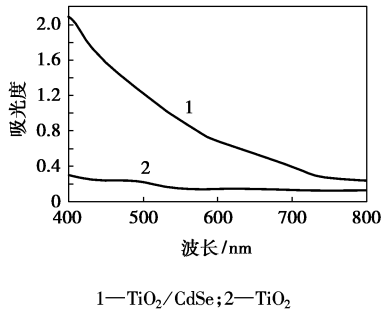


图2 TiO₂和TiO₂/CdSe的吸收光谱图

2.3 TiO₂与TiO₂/CdSe电极的光电流-光电压关系特性

图3为TiO₂与TiO₂/CdSe电极的光电流-光电压关系特性图。光照时TiO₂纳晶电极在可见光区产生极小的光阳极电流,但是TiO₂/CdSe纳晶电极产生很大的光阳极电流,说明CdSe敏化TiO₂电极以后,改善了电极内光生电荷的传递特性。当阳极偏压增大时,TiO₂/CdSe纳晶电极的光电流逐渐增大。这是由于增大阳极偏压,加速了CdSe纳晶电极光生电子向导电玻璃表面的迁移和光生空穴向电解液的注入,提高了光生载流子的分离效率的缘故。

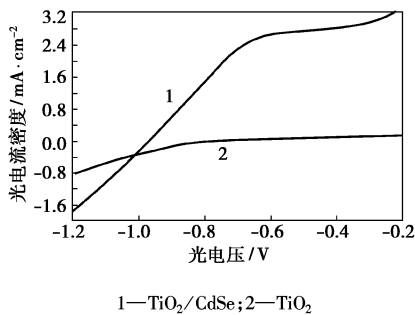


图3 TiO₂与TiO₂/CdSe电极的光电流-光电压关系特性

TiO₂/CdSe电极具有几个明显的优点:第一,由于CdSe带隙较窄(禁带宽度1.7 eV),能够吸收可见光,从而将TiO₂纳米薄膜电极的光响应从紫外光区扩展到可见光区;第二,由于CdSe的导带能级比TiO₂的导带能级高,这使光激发到CdSe导带上的电子很容易注入到TiO₂导带上,加上敏化后减少了TiO₂表面态密度,从而增加了向导电玻璃基底电极

传递的电子密度,阻止了CdSe上光生载流子的复合;第三,TiO₂及CdSe之间形成的能垒可阻止光生电子向溶液中转移,减少了电极/电解液界面的法拉第电流,从而提高了阳极光电流的响应。

2.4 TiO₂/CdSe电极的瞬态光电流

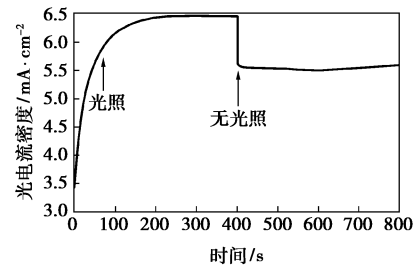


图4 TiO₂/CdSe电极的瞬态光电流

图4为TiO₂/CdSe电极在电解质为0.1 mol/L Na₂S和0.01 mol/L Na₂SO₄的溶液中的瞬态光电流图。敏化后电极在光照瞬间不出现慢电流响应,而是随即就产生较大的阳极光电流响应,这是因为光激发电极表面产生电子和空穴,电子流向电极本体传输到外电路,空穴则被溶液中的S²⁻还原而引起的。光照400 s后阳极光电流达到近似稳态值,并获得了较大增幅的稳态光电流,停止光照后,光电流开始下降,但是在一段时间内保持一定的稳态值。

参考文献

- [1] Hagfeldt A, Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline system[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 45 - 47.
- [2] O'pegan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film[J]. Nature, 1991, 353(6): 737 - 739.
- [3] Cahen D, Hodes G, Grätzel M. Nature of photo-voltaic action in dye-sensitized solar cells[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(22): 2053 - 2059.
- [4] 吕笑梅. 敏化纳米晶太阳能电池[J]. 功能材料, 1998, 29(6): 574 - 577.
- [5] 王传义, 刘春艳, 沈涛. 半导体光催化剂的表面修饰[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(12): 2013 - 2019.
- [6] Nasr C, Kamat P V, Hotchandani S. Photoelectrochemistry of composite semiconductor thin films photosensitization of the SnO₂/TiO₂ coupled system with a ruthenium polypyridyl complex[J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 10047 - 10056.
- [7] Vogel R, Hoyer P, Weller H. Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 3183 - 3188.
- [8] Zhou Xiaowen, Xiao Xurui, Li Xueping. Preparation of quantum sized CdSe nanocrystalline film by chemical solution deposition[J]. Chinese Chemical Letters, 1996, 7(4): 391. ■