

• 研究论文 •

## 纳米结构 TiO<sub>2</sub>/聚 3-甲基噻吩多孔膜电极光电化学研究

郝彦忠<sup>\*, a, b</sup> 武文俊<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 河北科技大学理学院 <sup>b</sup> 河北科技大学化学与制药工程学院 石家庄 050018)

**摘要** 用光电流作用谱、光电流-电势图、紫外-可见吸收光谱等光电化学方法研究了导电玻璃(ITO)/TiO<sub>2</sub>/聚 3-甲基噻吩(PMT)电极的光电转换性质. 结果表明, PMT 膜为 p 型半导体, 其禁带宽度为 1.93 eV. 并通过循环伏安和光电化学方法确定了其导带位置为 -3.44 eV, 价带为 -5.37 eV, 在纳米 TiO<sub>2</sub> 与 PMT 之间存在 p-n 异质结, ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极不仅提高了光电流, 而且使产生光电流的起始波长红移至 >600 nm, 从而提高了宽禁带半导体的光电转换效率.

**关键词** TiO<sub>2</sub>/PMT 复合膜电极; 光电化学; 导电聚合物

## Photoelectrochemical Study on the Nanostructured TiO<sub>2</sub>/PMT Film Electrode

HAO, Yan-Zhong<sup>\*, a, b</sup> WU, Wen-Jun<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> College of Science, <sup>b</sup> College of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

**Abstract** The photon-current conversion properties of nanostructured TiO<sub>2</sub>/poly(3-methylthiophene) (PMT) film electrode were studied by using the photocurrent action spectra, the photocurrent dependence of potential and UV-Vis absorption spectra. The bandgap of PMT film is 1.93 eV. The diagram of energy level of PMT film was determined with cyclic voltamogram and photoelectrochemical method. The conduction band of PMT film is -3.44 eV. The p-n heterojunction existed in the TiO<sub>2</sub>/PMT film electrode, which favors the separation of electron-hole pairs. The nanostructure can enlarge the visible optical absorption region and obviously increase the photocurrent in visible region. The photocurrent threshold shifted to >600 nm, and the photon-electron conversion efficiency could be improved.

**Keywords** nanostructured TiO<sub>2</sub>/PMT electrode; photoelectrochemistry; conducting polymer

染料敏化纳米晶 TiO<sub>2</sub> 太阳能电池在表现出优良的光电化学行为的同时, 也存在着一系列科学和技术的问题需要解决. 于是人们又在寻找新的敏化剂<sup>[1~4]</sup>、提高膜的光吸收性<sup>[5]</sup>、阻止电荷的复合<sup>[6]</sup>、提高界面能<sup>[7]</sup>、改变纳米粒子形态<sup>[8]</sup>等方面做了大量的工作. 近几年, 由于导电聚合物<sup>[9~15]</sup>在光电化学电池中的应用取得了一定的进展, 引发了对导电聚合物用于光电化学电池的研究热潮. 聚 3-甲基噻吩由于易于合成, 导电率高等<sup>[16]</sup>特点而受到广泛的研究, 但有关聚 3-甲基噻吩与纳米 TiO<sub>2</sub>

多孔膜电极的光电化学研究尚很少见报道. 本文用电化学的方法在纳米尺度 TiO<sub>2</sub> 多孔膜电极上修饰了聚 3-甲基噻吩(PMT)敏化层, 对其敏化效果进行了光电化学研究, 并探讨了光电转换机理.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

光电化学实验采用带石英窗口的三室电解池, 工作

\* E-mail: yzhao@hebust.edu.cn

Received April 7, 2004; revised August 24, 2004; accepted October 8, 2004.

国家自然科学基金(No. 20203008)、河北省自然科学基金(No. 202351)、河北省教育厅博士基金(No. 110611)资助项目.

电极为 ITO/PMT 膜电极, ITO/TiO<sub>2</sub> 电极, ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 膜电极. 参比电极为饱和甘汞电极和 Ag/AgCl 电极, 对电极为 Pt 电极. 用恒电位仪(Potentiostat/Galvanostat Model 263A)在聚合和测定光电流时进行电位控制, 并经计算机采样处理. 以 200 W 氙灯为光源, 通过单色仪照射在工作电极上. 光强用 LPE-1A 型激光功率/能量计标定.

用紫外-可见分光光度计(Spectrum 756PC)测定其吸收光谱, 所用试剂除乙腈为色谱纯外, 其它均为分析纯, 未经进一步纯化. 所有溶液均用二次去离子水配制.

## 1.2 导电玻璃电极的制备

将导电玻璃(ITO, 铟锡氧化物导电玻璃, 豪威科技有限公司产品, 方块电阻 15 Ω/cm<sup>2</sup>)(4 cm×2.6 cm)在超声清洗器中依次用丙酮、二次去离子水、无水乙醇清洗, 吹干后, 分成 10 块, 用银导电胶在每块导电玻璃的导电面上引出一根铜线, 并用 HY-914 粘合剂将导线裸露部分及导电玻璃的边缘封住. 即制得导电玻璃电极.

## 1.3 纳米结构 TiO<sub>2</sub> 电极的制备

纳米结构 TiO<sub>2</sub> 电极的制备参考文献[17], 将导电玻璃(4 cm×2.6 cm)在超声清洗器中依次用丙酮、二次去离子水、无水乙醇清洗 10 min, 吹干后, 用滚动涂膜法在导电面上涂一层纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子. 在 400 °C 马福炉内烧结 30 min. 然后, 按照制备 ITO 电极相似的过程制备 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极. 以下称 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极.

## 1.4 ITO/PMT 膜电极和 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 膜电极的制备

制备 ITO 电极和 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极后, 分别以它们为工作电极, 在含 0.01 mol/L 氟硼酸四丁基铵和 0.1 mol/L 的 3-甲基噻吩单体的乙腈溶液中, 以 Ag/AgCl 电极为参比电极, 以 Pt 电极为对电极, 在 1.8 V 恒电位下电化学聚合 60 s, 即制成一定膜厚的 ITO/PMT 膜电极 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 膜电极.

## 1.5 光电流的测定

以制得的 ITO/PMT 膜电极和 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 膜电极为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以 Pt 电极为对电极, 以 0.04 mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液为底液的 0.1 mol/L KSCN 溶液为支持电解质, 在一定电极电位下, 记录其在白光和不同波长单色光下的光电流.

## 2 结果与讨论

首先测定了 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极和 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极的紫外-可见吸收光谱(图 1). 由图 1(a)可知, TiO<sub>2</sub> 除在紫外区有一定的吸收外, 在可见光区几乎无吸收. 由图 1(b)可知, PMT 膜在 480 nm 处有吸收峰, 在紫外和可见光区

有较强的吸收, 而且在红外区也有很强的吸收, 这表明 PMT 膜可能在光电转换中有一定的应用价值, 有可能提高 TiO<sub>2</sub> 的光电转换效率.

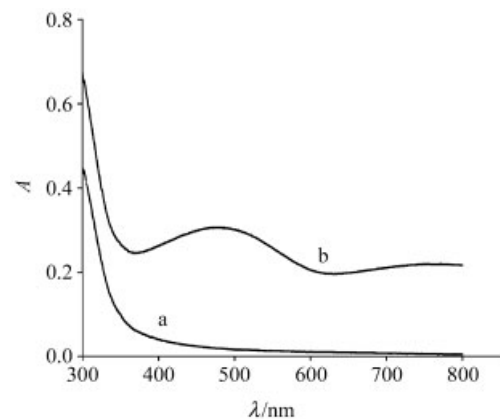


图 1 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极(a)和 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极(b)的紫外-可见吸收光谱

Figure 1 UV-Vis spectra of ITO/TiO<sub>2</sub> electrode (a) and ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT electrode (b)

图 2 为 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极和 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极在白光照射下的瞬态光电流. 由图 2(a)可知, ITO/TiO<sub>2</sub> 电极产生了阳极光电流, 表明 TiO<sub>2</sub> 为 n-型半导体. 由图 2(b)可知, ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极在同样条件下产生阴极光电流, 表现出了 PMT 膜的特性, 表明 PMT 为 p-型半导体. 同时, ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极的光电流比 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极的大得多, 表现出 PMT 膜对 TiO<sub>2</sub> 多孔膜的敏化作用. 图 3 为 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极在 470 nm 单色光照射下和暗态下的电流-电势线性扫描曲线. 由图 3 可知, ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极在较正的电位下产生了阳极光电流, 而在较负的电位下, 产生阴极光电流, 且明显地表现出了 p-n

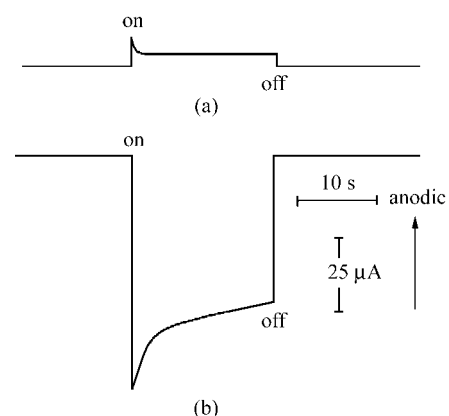


图 2 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极和 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极的瞬态光电流 (极化电位: -0.2 V)

a—ITO/TiO<sub>2</sub> 电极, b—ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极

Figure 2 Transient photocurrent of ITO/TiO<sub>2</sub> electrode and ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT electrode (Bias: -0.2 V)

a—ITO/TiO<sub>2</sub> electrode, b—ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT electrode

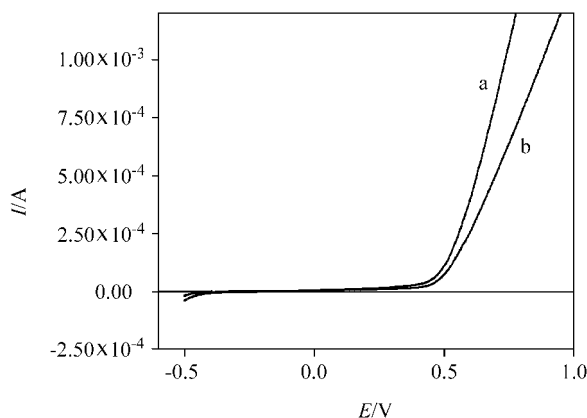


图3 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT电极的电流-电势线性扫描曲线

a—光照, b—暗态. 扫描速度: 50 mV/s, 入射波长: 470 nm

Figure 3 Current-voltage curve for ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT electrode a—under illumination, b—in the dark. Scan rate: 50 mV/s, wavelength: 470 nm

结的整流特性. 这表明在纳米 TiO<sub>2</sub> 与 PMT 膜之间可能形成了 p-n 异质结.

半导体在光照下有两种跃迁模式, 用公式表示:

$$(I_{ph} \cdot hv)^{n/2} = \text{Const}(hv - E_g^{\text{opt}})$$

式中  $I_{ph}$  为光电流,  $hv$  为入射光子能量,  $E_g^{\text{opt}}$  为用光电流谱法测得的半导体禁带宽度. 对于间接跃迁模式,  $n=1$ , 直接跃迁模式,  $n=4$ . 图 4 为  $hv$  和  $(I_{ph} \cdot hv)^2$  的关系曲线, 由图 4 中可以看出,  $hv$  和  $(I_{ph} \cdot hv)^2$  具有很好的线性关系, 其禁带宽度为 1.93 eV (640 nm), 表明 PMT 膜符合直接跃迁模式.

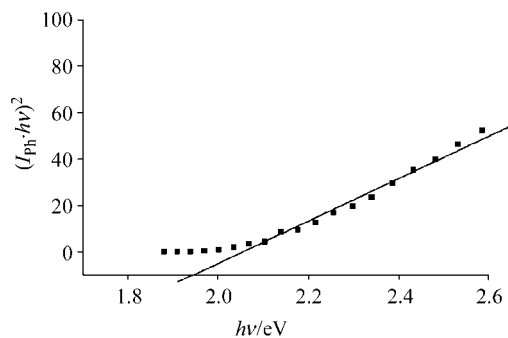


图4 ITO/PMT 多孔膜电极的  $(I_{ph} \cdot hv)^2$  和  $hv$  关系曲线

Figure 4 Relationship between the  $(I_{ph} \cdot hv)^2$  and  $hv$  of the ITO/PMT film electrode in electrolyte

图 5 为 TiO<sub>2</sub>/PMT 多孔膜电极(以下称修饰电极)作为工作电极, 在弱酸性的 0.1 mol/L KSCN+0.04 mol/L KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 溶液(pH=4.00)中测量得到的光电流作用谱. 其中, IPCE 的计算公式参考文献[10]. 修饰电极在可见光区可观察到较之 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极有明显的光电流, 这说明修饰电极使光吸收截至波长发生了明显的红移. 由

图可以看出 PMT 明显地起到了敏化作用.

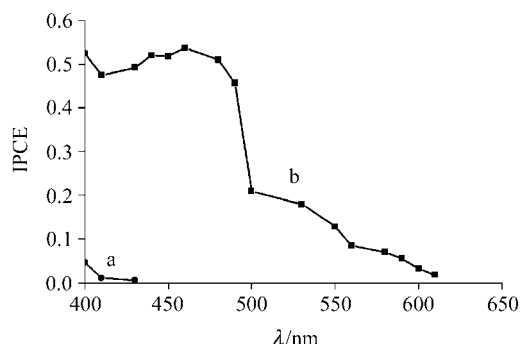


图5 TiO<sub>2</sub> 多孔膜电极(a)和 TiO<sub>2</sub>/PMT 膜电极(b)的光电流作用谱 [电极电位: 0.2 V (vs. SCE)]

Figure 5 Photocurrent action spectra of TiO<sub>2</sub> nanoporous film electrode (a) and TiO<sub>2</sub>/PMT film electrode (b) [Electrode potential: 0.2 V (vs.SCE)]

为了确定 PMT 膜的导带和价带位置, 在 -0.2~1.0 V 测定 ITO/PMT 膜电极的循环伏安曲线, 见图 6. 由图 6 可知, PMT 膜的氧化半波电位为 0.65 V, 相对氢标电位为 0.871 V. 由公式:

$$E/eV = -4.5 - \phi/V \text{ (vs. NHE)}$$

得其价带为 -5.37 eV(相对真空能级), 禁带宽度为 1.93 eV, 故导带为 -3.44 eV(相对真空能级).

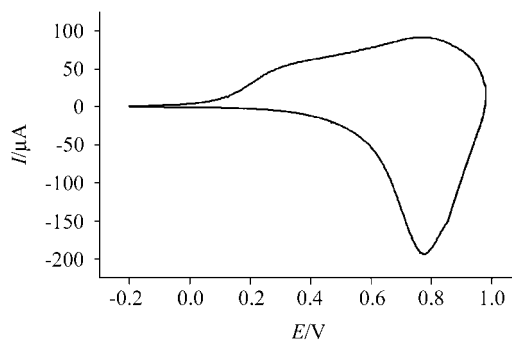


图6 聚 3-甲基噻吩膜在 0.1 mol/L 氟硼酸四丁基铵的乙腈溶液中的循环伏安曲线

扫描范围: -0.2~1.0 V (vs. Ag/AgCl), 扫描速度: 20 mV·s<sup>-1</sup>

Figure 6 Cyclic voltammogram of PMT film electrode in 0.1 mol/L acetonitrile solution of (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>

Potential range: -0.2 V to 1.0 V (vs. Ag/AgCl), scan rate: 20 mV·s<sup>-1</sup>

图 7 为 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极和 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极的光电流-波长曲线, 由图 7 可知, 在波长大于 400 nm 的光照下, 修饰电极较 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极有明显的光电流产生, 而且产生的光电流为阴极光电流, 这进一步说明了经 PMT 修饰后, 确实对宽禁带半导体电极具有明显的敏化作用, 且提高了光电转换效率. TiO<sub>2</sub> 多孔膜为 n 型半导体膜, 其禁带宽度为 3.26 eV, 价带位置为  $E_V = -7.26$

eV<sup>[18]</sup>, PMT 的价带位置为  $E_V = -5.37$  eV, 高于 TiO<sub>2</sub> 价带位置. 但由于在纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔膜中, 能带不弯曲, 带边随电位的变化而移动<sup>[19]</sup>, 并且由于在纳米 TiO<sub>2</sub> 与 PMT 之间形成 p-n 异质结, 在一定电位下使 PMT 的价带低于 TiO<sub>2</sub> 的价带位置, 光激发的 PMT 在导带上产生的光生电子注入到电解液中与电解液中的氧化还原对发生还原反应, 而价带中的光生空穴则注入到 TiO<sub>2</sub> 的价带中, 进而传输到块体电极形成阴极光电流.

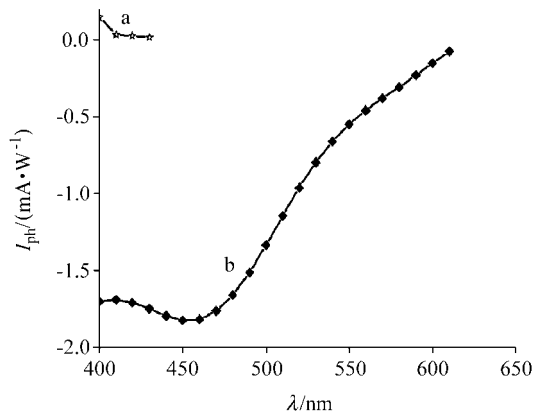


图 7 ITO/TiO<sub>2</sub> 电极和 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极的光电流-波长曲线

(a) ITO/TiO<sub>2</sub> 电极, (b) ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极

Figure 7 The plots of photocurrent-wavelength of ITO/TiO<sub>2</sub> electrode (a) and ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT electrode (b)

另外, 我们用直接聚合在导电玻璃上的 PMT 作为电极, 在同样条件下测得比 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极较弱的光电流信号, 说明 PMT 只有在纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔膜上形成后, 才能在可见光区测到可观的光电流. TiO<sub>2</sub> 的多孔膜结构也大大增加了 PMT 的吸光面积, 从而增加了吸光效率和电子传递效率. 另外, TiO<sub>2</sub> 与 PMT 间形成了 p-n 异质结, 异质结的存在有利于光生电子/空穴对的分离, 因而降低了反向复合几率, 使得 ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 电极的光电转换率得到提高.

### 3 结论

通过光电化学方法确定了聚 3-甲基噻吩(PMT)膜的禁带宽度为 1.93 eV, 价带位置为 -5.37 eV. ITO/TiO<sub>2</sub>/PMT 膜复合电极中存在 p-n 异质结, 在可见光区及近红外区有明显的光电流. 当用可见光和红外光激发复合电极时, 便可产生电子-空穴对, 在一定条件下 p-n 结的存

在有利于光生电子/空穴的分离, 提高光电转换效率.

### References

- Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
- Yanagi, H.; Chen, S.; Lee, A.; Nebesny, K. W.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5447.
- Ruile, S.; Kohle, O.; Péchy, P.; Grätzel, M. *J. Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 129.
- Ferrere, S.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490.
- Ferber, J.; Luther, J. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *54*, 265.
- Huang, S. Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, A. J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576.
- Schlichthörl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141.
- Kavan, L.; Grätzel, M.; Rathousky, J.; Zukal, A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 394.
- Cao, F.; Oskam, G.; Serason, P. C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17071.
- Nogueira, A. F.; Paoli, M. D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7517.
- Nogueira, A. F.; Alonso-Vante, N.; Paoli, M. D. *J. Synth. Met.* **1999**, *105*, 23.
- Nogueira, A. F.; Micaromi, L.; Gazotti, W. A.; De-Paoli, M. *J. Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 262.
- Giroto, E. M.; Gazotti, W. A.; Tormena, C. F.; De-Paoli, M. *J. Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1351.
- Luo, Z.; Tan, S.-X.; Zhai, J.; Fang, H.-J.; Li, Y.-L.; Jiang, L.; Zhu, D.-B. *Chem. J. Chin. Univer.* **2004**, *25*, 154 (in Chinese). (罗臻, 谭庶欣, 翟锦, 方红娟, 李玉良, 江雷, 朱道本, 高等学校化学学报, **2004**, *25*, 154)
- Hao, Y. Z.; Yang, M. Z.; Li, W. H.; Qiao, X. B.; Zhang, L.; Cai, S. M. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 349.
- Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F. J. *Thin Solid Films* **1984**, *111*, 93.
- Hao, Y. Z.; Yang, M. Z.; Yu, C.; Cai, S. M.; Liu, M. S.; Li, Y. F. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *56*, 75.
- Liu, M.-S.; Yang, M.-Z.; Hao, Y.-Z.; Cai, S.-M.; Li, Y.-F. *Chem. J. Chin. Univer.* **1997**, *18*(6), 938 (in Chinese). (柳闽生, 杨迈之, 郝彦忠, 蔡生民, 李永舫, 高等学校化学学报, **1997**, *18*(6), 938.)
- Hao, Y.-Z.; Yang, M.-Z.; Yu, C.; Cai, S.-M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1998**, *14*(4), 309 (in Chinese). (郝彦忠, 杨迈之, 余赓, 蔡生民, 物理化学学报, **1998**, *14*(4), 309.)