

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

交流阻抗法研究四羧基酞菁锌掺杂的二氧化钛半导体电极

张俊颖¹ 吴敏¹ 秦艳涛¹ 陈蕊¹蒋银花¹ 孙岳明^{1,*} 杨朝晖²¹东南大学化学化工学院, 南京 211189; ²新安江职业技术学院, 杭州 311600

摘要: 用电沉积和丝网印刷法制备了纳米二氧化钛膜电极及四羧基酞菁锌(ZnPcTc)掺杂的多孔纳米二氧化钛半导体电极. 采用交流阻抗法(EIS)对二氧化钛膜的电子传输性能以及界面性质进行了表征, 确定了各阻抗弧对应的电极过程. 采用合理的模型计算了电极的电子传输动力学参数. 结果表明, 掺杂ZnPcTc后, 膜电阻明显降低, 且电极-电解液界面电容有所增大, 有利于TiO₂电极在染料敏化太阳能电池器件中的应用.

关键词: 二氧化钛电极; 掺杂; 四羧基酞菁锌; 交流阻抗

中图分类号: O646

Study on Zn(II) Tetracarboxy Phthalocyanine Doped TiO₂ Electrode Using Electrochemical Impedance SpectrumZHANG Jun-Jie¹ WU Min¹ QIN Yan-Tao¹ CHEN Rui¹JIANG Yin-Hua¹ SUN Yue-Ming^{1,*} YANG Zhao-Hui²¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China;²Xin'anjiang Vocation School, Hangzhou 311600, P. R. China)

Abstract: Nanocrystalline TiO₂ electrode as well as Zn(II) tetracarboxy phthalocyanine (ZnPcTc) doped mesoporous nanocrystalline TiO₂ electrode were fabricated. Electrochemical impedance spectrum (EIS) measurement was used to investigate the electron transfer characters in electrodes and the interface characters. Arcs of EIS and corresponding electrode processes were discussed. Dynamic parameters of the electrodes were evaluated through proper calculation model. On the basis of experimental data, we confirmed that the doping of ZnPcTc into the pure mesoporous nanocrystalline TiO₂ electrode could largely decrease the electron transfer resistance, and increase the electrode-electrolyte interface capacity which was benefit to develop the performance of dye-sensitized solar cell (DSSC).

Key Words: TiO₂ electrode; Doping, Zn(II) tetracarboxy phthalocyanine; EIS

二氧化钛作为一种宽带隙的半导体, 具有稳定性好、制备简单、无毒、成本低廉等优点, 广泛用于电子信息、工业催化、化妆品生产、轿车涂装、化纤用消光剂等行业. 近来, 将TiO₂用于光电转化器件受到关注. 在光电转化器件中, Grätzel等^[1]对染料敏化太阳能电池(DSSC)的研究取得了巨大进展. 多孔TiO₂半导体电极是这种电池电子传输的关键材料. 提高激发电子在TiO₂层中的传输效率, 减少复合电子与

半导体层和电解液的复合速率是目前研究的重点.

酞菁(Pc)分子具有独特的离域π电子的大环共轭体系, 有优良的化学、光学、热力学稳定性及一定的导电性. 酞菁在Q带和B带具有良好的光吸收, 并且激发态能级与TiO₂半导体能级匹配, 使其在光电转化器件中具有有良好的应用前景. 但是直到目前为止, 以酞菁作为光敏化剂的DSSC仍没有达到较高的光电转化效率, 其主要原因是酞菁的激发态电

Received: July 12, 2007; Revised: September 25, 2007; Published on Web: November 7, 2007.

*Corresponding author. Email: sun@seu.edu.cn; Tel: +8625-52090621.

江苏省高技术研究基金(BG2005034)和江苏省高校高技术研究基金(7607043102)资助项目

子寿命较短,相对于较长的电子注入过程,激发电子容易淬灭^[2].将自身能导电的酞菁掺杂进入 TiO₂ 层以提高 TiO₂ 半导体电极的电子传输效率,同时酞菁的光致激发电子还可提高 TiO₂ 层对太阳光的利用率.

本文重点比较了四种不同方法制备的半导体电极的交流阻抗谱(EIS)图,确定了 EIS 中各弧段的对应电极过程.利用 EIS 分析计算了不同电极的电子传输动力学参数,讨论了四羧基酞菁锌掺杂对 TiO₂ 半导体层电子传输的影响.

1 实验

纳米TiO₂电极的制备.合成所用的试剂均为分析纯级. TiO₂覆盖的ITO电极分别采用电沉积和丝网印刷两种方法制备.采用阳极氧化水解法电沉积制得较致密的TiO₂膜^[3].丝网印刷采用醇盐水解法制备 TiO₂浆料,在ITO上刷上制得的TiO₂浆料,得到纳米多孔TiO₂电极^[4]. ZnPcTc覆盖的电沉积TiO₂电极是将饱和ZnPcTc-DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)溶液滴加到 TiO₂电极上,真空干燥后除去DMF所得. ZnPcTc掺杂的TiO₂电极是将ZnPcTc-DMF饱和溶液与TiO₂溶胶按不同体积比混合后丝网印刷,真空干燥除去DMF所得.

电化学测试采用三电极电解池,测试仪器使用上海辰华 CHI660b 型电化学工作站.电解液为 2.5 mmol·L⁻¹ K₄Fe(CN)₆, 2.5 mmol·L⁻¹ K₃Fe(CN)₆, 0.1 mol·L⁻¹ KCl 水溶液.工作电极为 TiO₂ 电极(面积约为 25 mm²),对电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).交流阻抗测量频率范围为 10⁻³至 10⁵ Hz,所加交流电压幅值为 5 mV.

2 计算模型及原理

根据 Bisquet^[5], Kern^[6], Motonari^[7], 刘永辉^[8]的结果,以下假设近似成立:(1)电子在 TiO₂ 半导体层中通过扩散传输;(2)电子与半导体层和电解液发生复合,但是两种复合反应可以拟合为一种速率常数一定的复合反应;(3)复合反应是一级反应,反应速率与电子浓度成正比.

由连续性方程可得

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (1)$$

其中 n 为 TiO₂ 导带电子数密度, t 为反应时间, J 为电子通量; x 为电子的扩散距离.

由 Fick 定律可得

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2)$$

式中 D 为扩散系数;

对导带内电子平衡算得

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - k_{\text{eff}} n + G \quad (3)$$

$$n = n_s + \Delta n \exp(i\omega t) \quad (4)$$

式中 k_{eff} 为电子复合速率常数, G 为电子注入速率, n_s 为导带中稳态电子数密度, Δn 为导带电子密度的交流振幅.

EIS 阻抗定义^[6]为:

$$Z = \left| \frac{\Delta U}{\Delta I} \right| e^{i\psi} \quad (5)$$

$$\Delta U = \frac{kT}{q} \frac{\Delta n}{n_s} \quad (6)$$

ΔU 为交流电压振幅, ΔI 为交流电流振幅, k 为玻尔兹曼常数, ψ 为交流相位, q 为电子电量.

联立(1)-(6)解得^[6]

$$Z = -\tilde{S} \frac{1}{qA} \frac{1}{D_{\text{eff}} \gamma \sqrt{\tau_{\text{eff}}}} \frac{1 + e^{-2\gamma d}}{1 - e^{-2\gamma d}} \quad (7)$$

\tilde{S} 为缩放因子 ($\text{V} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-0.5}$); A 为电极面积; D_{eff} 为 TiO₂ 导带中电子扩散系数; $\gamma \approx \left(\frac{1}{D_{\text{eff}} \tau_{\text{eff}}} + \frac{i\omega}{D_{\text{eff}}} \right)^{0.5}$; $\tau_{\text{eff}} = 1/k_{\text{eff}}$; d 为 TiO₂ 层厚度.

由(7)可得^[6]

$$k_{\text{eff}} = \omega_{\text{max}} \quad (8)$$

$$R_k = \Phi_{\text{arc}} \quad (9)$$

$$\text{根据文献[7]有, } C_d = 1/(\omega_{\text{max}} \times R_k) \quad (10)$$

其中, ω_{max} 为阻抗谱峰频率; R_k 为与复合反应关联的电荷传输阻抗; Φ_{arc} 为阻抗谱中阻抗弧的直径数值; C_d 为界面双电层电容.

3 实验结果与讨论

3.1 空白 ITO 玻片的 EIS

图 1 为空白 ITO 玻片在 Fe²⁺/Fe³⁺ 溶液中,以 0.191 V 为偏压测得的 EIS 谱图(两个箭头指示的是相同的数据点, a 中直线为拟合线).从图 1 中可以看出,空白 ITO 玻片作为工作电极时,电极-电解液界面在 Nyquist 图的低频区表现出典型的 Warburg 扩散线,而在高频区表现出一段小圆弧和一个半圆.由于仪器最高频率为 10⁵ Hz,无法测得更高的频率范围,因而 10⁴-10⁵ Hz 间呈现不完整的小圆弧.图 1(c) 为采用不同方块电阻的 ITO 玻片作为工作电极测得的阻抗图,表明这一段圆弧随着方块电阻变化而变化.

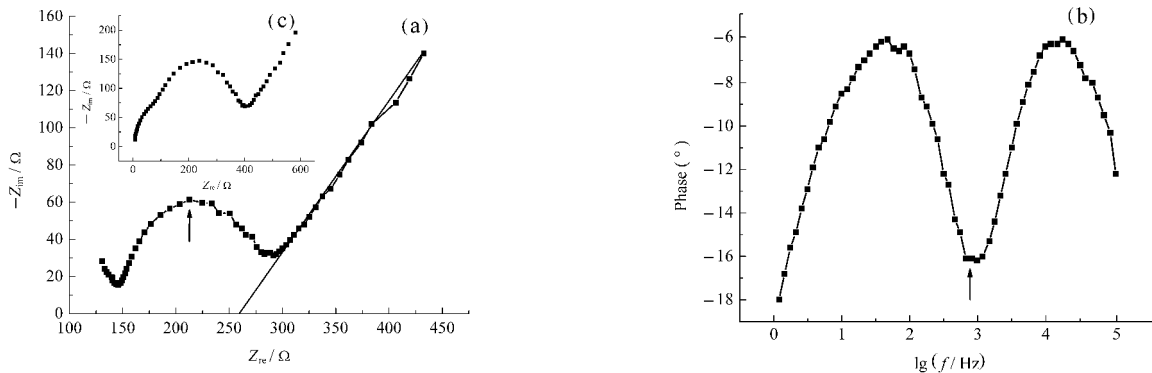


图1 Fe²⁺/Fe³⁺溶液中 ITO 电极的 EIS 图

Fig.1 EIS diagrams of ITO electrode in 2.5 mmol·L⁻¹ Fe²⁺/Fe³⁺ aqueous solution

(a) Nyquist diagram, the resistance of ITO electrode is 10 Ω·cm⁻¹, (b) Phase-1g f diagram, the resistance of ITO electrode is 10 Ω·cm⁻¹, (c) Nyquist diagram, the resistance of ITO electrode is 15 Ω·cm⁻¹.

由此可以推断, 此段小圆弧属于 ITO 薄层容抗, Han 等^[9]曾报道过类似现象. 10⁴-10² Hz 区域的半圆属于电解液-ITO界面容抗弧. 图1表明电极符合半无限扩散模型, 电极上氧化还原十分迅速, 反应为扩散控制.

可以从 EIS 中算出电极参数. Fe²⁺/Fe³⁺溶液电阻 R_L可从半圆起点处横坐标估算^[8], 约为145.6 Ω; R_k由方程(9)算得, 约为 134 Ω; C_d由方程(10)算得, 约为 1.79 μF. 可见空白 ITO 电极的电阻较小, 电极-电解液界面电容也很小, 因此电子在 ITO 上传输与金属电极上电子传输情况相似.

3.2 TiO₂ 包覆的 ITO 电极的 EIS

图 2 所示为采用电沉积和丝网印刷方法制备的 TiO₂ 包覆的 ITO 电极在 Fe²⁺/Fe³⁺溶液中, 以 0.191 V 为偏压测得的 EIS 谱图. 由图 2(a)和图 2(b)中放大部分可见, 在两种方法制备的 TiO₂ 电极的高频区 (10⁴-10⁵ Hz) 都有一段很小的不完整圆弧出现. 与图 1(a)比较, 这段小的圆弧与图 1(a)中的高频区小圆弧有相近的频率和阻抗值, 因而都是 ITO 玻片的薄层容抗. 由于 ITO 与 TiO₂ 粒子存在相互作用, 弧的

峰频率由 14 kHz 移至 10 kHz.

图 2(a)和图 2(b)在高频小弧之后, 在 10⁴-10⁰ Hz 的区域, 出现了一个大圆弧, 这个圆弧表示 TiO₂ 层的容抗. 根据极化理论^[9], 在频率较低时出现的扩散阻抗如果为一半圆, 表明其扩散路程有限, 由离子探针在电极内的薄液膜中扩散(Nernst 扩散)引起. 图 2(a)在低频区 (<10⁰ Hz) 出现了一个没有完全发展的弧段, 这表明该过程不是由电解液扩散控制^[10], 而有可能属于 Nernst 扩散过程, 与 Kern^[6]的报道相吻合. 图 2(b)在低频区则没有明显的弧段, 而是在整个中低频率范围呈现一个很大阻抗值的圆弧. 比较图 2(a)和图 2(b), 采用丝网印刷所得的多孔 TiO₂ 电极较电沉积 TiO₂ 电极有更高的电阻和电容值(前者约为后者的 10 倍). 进一步分析图 2(c)可见, 在低频区 (<10⁰ Hz), 电沉积 TiO₂ 电极相位趋于 0, 表现出较明显的电阻性质; 而丝网印刷的多孔 TiO₂ 电极相位较大, 总阻抗约为电沉积 TiO₂ 电极的 10 倍. 可见多孔 TiO₂ 电极因为膜厚更厚, 产生了更高的容抗和阻抗, 表现出对电子传输更大的阻碍作用.

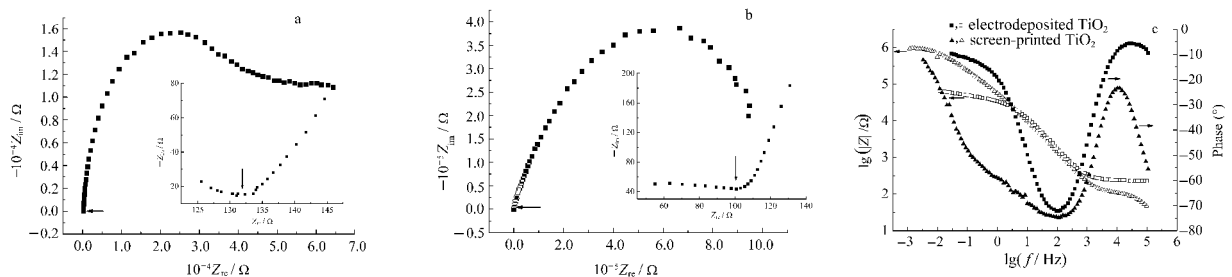


图 2 Fe²⁺/Fe³⁺溶液中 TiO₂ 电极的 EIS 图

Fig.2 EIS diagram of TiO₂ electrode in 2.5 mmol·L⁻¹ Fe²⁺/Fe³⁺ aqueous solution

(a) Nyquist diagram of ITO electrode covered with electrodeposited TiO₂ (dense) layer; (b) Nyquist diagram of ITO electrode covered with screen-printed (porous) TiO₂ layer; (c) Bode diagram of ITO covered with TiO₂ layer fabricated by electrodepositing and screen-printing. Insets in (a) and (b) are the magnifications of the high-frequency region.

从图 2(a)数据可以计算出电沉积 TiO_2 电极的动力学参数. 电子复合反应速率常数 k_{eff} 约为 13.2 s^{-1} ; 电荷转移电阻 R_k 约为 60727Ω ; TiO_2 电极-电解液界面双电层电容 C_d 约为 $1.25 \mu\text{F}$. 从图 2(b)中, 可以计算出多孔 TiO_2 电极的动力学参数, 此时 k_{eff} 约为 0.074 s^{-1} ; 电荷转移电阻 R_k 约为 975900Ω ; TiO_2 电极-电解液界面双电层电容 C_d 约为 $13.8 \mu\text{F}$.

与ITO电极比较, 电沉积 TiO_2 电极的 R_k 大大高于ITO电极, 多孔 TiO_2 电极的 R_k 尤其大, 表明多孔 TiO_2 层中电子的传输过程需要克服很大的阻力. 但是电沉积 TiO_2 电极不能提供足够的表面积吸附染料, 因此应设法降低多孔 TiO_2 电极的电子传输阻力.

3.3 ZnPcTc 包覆的 TiO_2 电极的 EIS

为了能够进一步清楚地分析 Nyquist 图中各段圆弧的归属, 制备了 ZnPcTc 包覆的电沉积致密 TiO_2 电极, 测得其 EIS(图 3).

图3中分别用箭头标出图3(a)和图3(b)中对应的数据点. 图3(a)有两个明显的弧段, 分别在 10^1 – 10^2 Hz、 10^2 – 10^3 Hz 区域出现. 然而, 从图3(b)中可以看出变量个数大于2, 因此可以判断图3(a)中存在小的不明显的弧段(箭头2所示). 箭头1(10^4 – 10^5 Hz)所标识的弧段的相位、阻值与图2(a, b)中放大图相同, 因此归属ITO玻片的薄层容抗.

在 10^1 – 10^4 Hz 频率区, 图2(a)中箭头2所示的弧段在Nyquist图中很隐蔽, 但是相位 $-\lg f$ 图(图3(b))中可以清楚地看出, 这是一段独立的、没有完全展现的弧段. 对比图2, 这段弧与纯 TiO_2 大圆弧有着近似的峰频率, 因此可以认为这部分弧段属于电极 TiO_2 层的容抗峰. 计算得到 TiO_2 层电子传输阻力 R_{k1} 约为 64895Ω .

在 10^1 – 10^2 Hz 频率区, 箭头 3 标示的弧段是一

个新的圆弧段, 考虑到电极制备工艺的改变, 这段新的容抗显然对应于改变了的电极表面状态, 因此可以推断, 这段频率的圆弧归属于 TiO_2 -ZnPcTc层的界面容抗. 计算得到 k_{eff} 约为 3.44 s^{-1} ; R_{k2} 约为 29038Ω ; C_d 约为 $10.0 \mu\text{F}$.

在 10^2 – 10^3 Hz 频率区出现的圆弧以箭头 4 标识, 这段容抗峰属于电极内表面 Nerster 扩散过程^[5]. 计算出此界面的电子转移阻力 R_{k3} 约为 4092Ω ; k_{eff} 约为 0.0194 s^{-1} ; C_d 约为 0.0126 F .

ZnPcTc 覆盖的致密 TiO_2 电极各段电子传输阻力为 $R_{k1}=64895 \Omega$; $R_{k2}=29038 \Omega$; $R_{k3}=4092 \Omega$, 且其效果为串连, 因此电子从电解液转移至 ITO 基底的总速率决定于 R_{k1} , 即在 TiO_2 层中的转移速率. 但是不能忽视 R_{k2} 具有与 R_{k1} 相同的数量级, 而且注意到电极-电解液界面电容 C_d 很大(约 0.0126 F), 因此认为, 要想提高 TiO_2 层的电子传输效率, 在 TiO_2 层上包覆 ZnPcTc 的方法是不可取的.

3.4 ZnPcTc 掺杂 TiO_2 电极的 EIS

为了降低电极中 TiO_2 层的阻抗, 同时避免产生新的界面阻抗, 将 ZnPcTc 按体积比 1:1 掺杂进入多孔 TiO_2 层, 对其进行 EIS 研究(图 4).

图 4(a)、图 4(b)中各对应数据点分别用不同符号的箭头标识. 可以看出图 4(a)有两个明显的弧段, 和前述 EIS 情况相同, 从相位 $-\lg f$ (图 4(b))中可以看出, 在Nyquist图(图4(a))的高频区段(10^5 – 10^4 Hz), 有一个归属于ITO薄层容抗的小圆弧段(箭头1所示).

在 10^4 – 10^1 Hz 区域, 与前述三种电极EIS对比(见图5)可知, 箭头2指示的容抗弧归属于电极多孔 TiO_2 层的容抗峰. 根据Nyquist图, 可以计算动力学参数. 掺杂ZnPcTc的多孔 TiO_2 层电子传输阻力 R_{k1} 约为 23109Ω ; k_{eff} 约为 9.01 s^{-1} ; C_d 约为 $4.8 \mu\text{F}$.

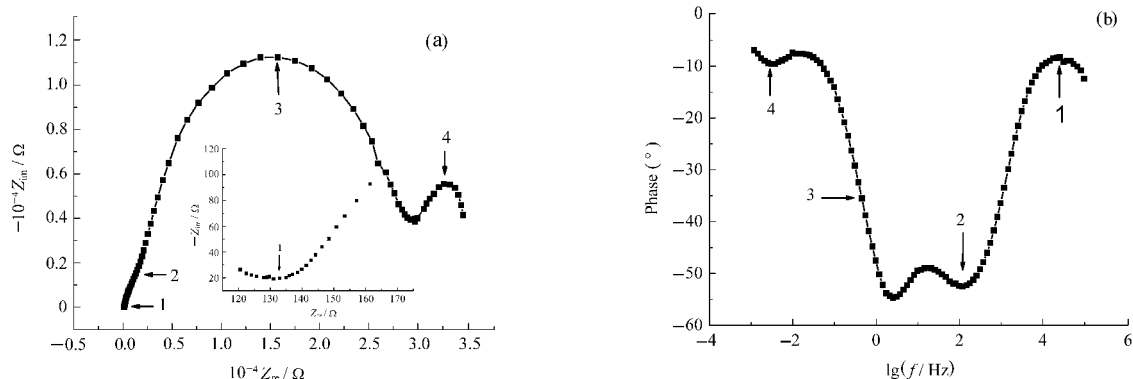


图 3 ZnPcTc 包覆的致密 TiO_2 电极的 EIS 图

Fig.3 EIS diagrams of ZnPcTc covered impacted TiO_2 electrode

(a) Nyquist diagram; (b) Phase- $\lg f$ diagram. Inset in (a) is the magnification of the high-frequency region. Electrolyte is $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ aqueous solution.

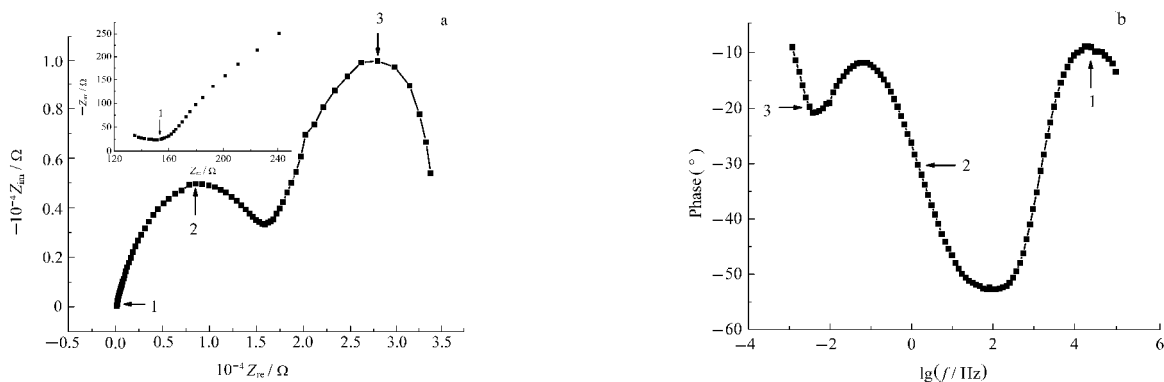


图4 ZnPcTc 掺杂的多孔 TiO₂ 电极的 EIS 图

Fig.4 EIS diagrams of ZnPcTc doped mesoporous TiO₂ electrode

(a) Nyquist diagram; (b) Phase-1gf diagram. Inset in (a) is the magnification of the high-frequency region. The doping ratio is 1:1 (volume ratio). Electrolyte is 2.5 mmol·L⁻¹ Fe²⁺/Fe³⁺ aqueous solution.

表 1 四种不同制备工艺的 TiO₂ 电极动力学参数

Table 1 Dynamic parameters of four different TiO₂ electrodes

	k_{eff}/s^{-1}			R_k/Ω			$C_d/\mu F$		
	Arc II	Arc III	Arc IV	Arc II	Arc III	Arc IV	Arc II	Arc III	Arc IV
electrodeposited TiO ₂ electrode	13.2	—	—	60727	—	—	1.25	—	—
screen-printed TiO ₂ electrode	0.074	—	—	975900	—	—	13.8	—	—
ZnPcTc covered dense TiO ₂ electrode	—	3.44	0.0194	64895	29038	4092	—	10.0	12596
ZnPcTc doped porous TiO ₂ electrode	9.01	0.0194	—	23109	17279	—	4.8	2983	—

“Arc” represents the arcs in each EIS respectively.

在 10⁻¹–10⁻³ Hz 区域的容抗弧(箭头3所示)归属于电极内表面 Nerster 扩散过程容抗. 动力学参数计算如下: k_{eff} 约为 0.0194 s⁻¹; R_{k2} 约为 17279 Ω; C_d 约为 2983 μF.

ZnPcTc 掺杂的 TiO₂ 电极各段电子传输阻力为 $R_{k1}=23109 \Omega$, $R_{k2}=17279 \Omega$, 且其效果为串连, 因此电子从电解液转移至 ITO 基底的总速率决定于 R_{k1} , 即在 TiO₂ 层中的转移速率. $R_{k2} < R_{k1}$, 所以掺杂 ZnPcTc 不会导致新的、较 TiO₂ 层阻力更大的传输阻碍作用.

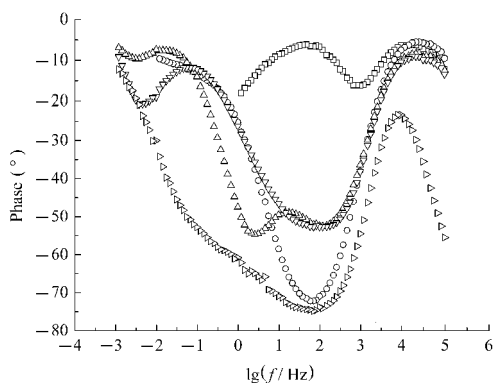


图5 不同方法制备的电极相位-1gf 图谱比较

Fig.5 Phase-1gf diagrams of electrodes fabricated with different methods

(□) blank ITO electrode; (○) impacted TiO₂ electrode; (Δ) ZnPcTc covered impacted TiO₂ electrode; (▽) ZnPcTc doped porous TiO₂ electrode; (>) porous TiO₂ electrode

表 1 列出了以上所述四种采用不同制备工艺的 TiO₂ 电极动力学参数. 图 5 为所有上述讨论的电极的相位-频率比较. 由表 1 可见, 酞菁覆盖的致密 TiO₂ 电极 R_k 与电沉积纯致密 TiO₂ 电极相差不大(约 6×10⁴ Ω), 并未改善 TiO₂ 层性质, 电子传输阻力依旧较高, 而且引入了新的界面, 导致了更大的电子传输阻碍作用. 此外, 由于电沉积层没有大的内表面积, 不适用于应用于 DSSC. 掺杂 ZnPcTc 的多孔 TiO₂ 电极, 复合反应速率常数虽有所增高(由 0.074 s⁻¹ 变为 9.01 s⁻¹), 但是 TiO₂ 层电子传输阻力大大降低(由 975900 Ω 变为 23109 Ω), 甚至低于电沉积 TiO₂ 层的 R_k (约 6×10⁴ Ω). 电极-电解液界面性质也有所改善, 主要表现为双电层电容增大. 说明此电极表面与纯 TiO₂ 电极表面有所不同, 电极表面有部分 Zn-PcTc 分子存在, ZnPcTc 分子有可能在 TiO₂ 与电解液之间形成了一个屏蔽层, 因而导致了电极表面有更大的电容. 但因为容抗值小于 TiO₂ 层容抗, 所以不是速率控制步骤, 并不会影响电子传输. 此外这层屏蔽层在 DSSC 中会代替 TiO₂ 导带中的电子去中和电解液中的阳离子, 减少复合^[1], 从而有利于 TiO₂ 电极在光电转化器件中的应用.

3.5 不同 ZnPcTc 掺杂比例对 TiO₂ 电极的电子传输性能的影响

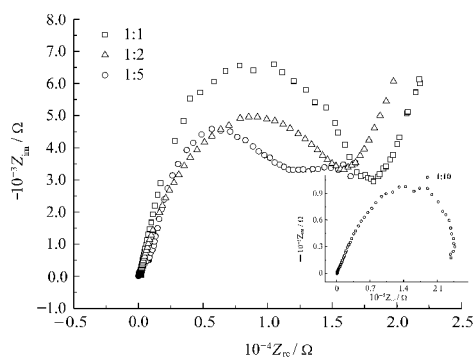


图6 不同 ZnPcTc 掺杂比例电极中频区 TiO₂ 层的 Nyquist 图谱

Fig.6 Nyquist plots at mid frequency region of ZnPcTc doped porous TiO₂ electrode at different doping ratios

Volume ratios of TiO₂ to ZnPcTc are 1:1, 1:2, 1:5. The spectrum of the ratio of 1:10 is listed solely in the inset.

图6为不同 ZnPcTc 掺杂比例电极中频区 TiO₂ 层的容抗图谱,内插图是 TiO₂ 浆料比 ZnPcTc 为 1:10 的 EIS 图谱.可见,随着 ZnPcTc 掺杂比例提高, TiO₂ 层的容抗弧逐渐减小,掺杂有利于电子传输.但是当 ZnPcTc 比 TiO₂ 浆料达到 10:1 时, TiO₂ 层的容抗弧不减反增,达到 10⁵ Ω 的数量级.这是因为 ZnPcTc 比例过大,聚集倾向增大,聚集态酞菁分子的电子云流动性差,不利于电子传输.图7为 ZnPcTc 分别在溶液和在 TiO₂ 电极上的可见光范围吸收光谱,可见 TiO₂ 电极上的酞菁 Q 带吸收峰宽化且红移.多孔 TiO₂ 电极表面不平整及酞菁分子聚集导致吸收峰宽化,而红移则是由于 ZnPcTc 与半导体强烈的相互作用^[12].根据掺杂比例及光谱分析,可以推断掺杂提高电子传输性能的机理可能是 ZnPcTc 分子与 TiO₂ 粒子存在电子耦合^[13],酞菁的大环桥接了原本相邻但却不相连结的 TiO₂ 粒子,而大 π 键电子的流动性有助于电子在 TiO₂ 纳米粒子间的转移,由此提高了 TiO₂ 层的导电效率.

4 结论

(1) 对比不同制备方法所得 TiO₂ 电极的交流阻抗图谱,得到不同频率区域的容抗弧分别对应如下电极过程: 10⁵-10⁴ Hz 区域容抗对应 ITO 薄层界面容抗; 10⁴-10¹ Hz 区域对应 TiO₂ 层容抗; 10⁻¹-10⁻³ Hz 区域对应电极-电解液界面容抗.

(2) 电沉积致密 TiO₂ 膜的电阻约 10⁴ Ω,但是由于表面积小,无法吸附大量染料,不能达到 DSSC 的要求.采用 ZnPcTc 包覆在 TiO₂ 层表面方法制备的电极没有起到降低电极电阻的作用,反而由于电极

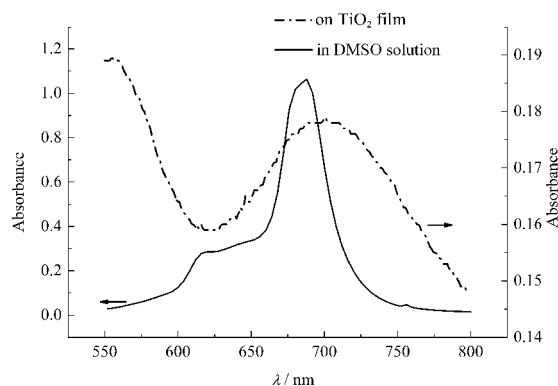


图7 ZnPcTc 紫外-可见吸收光谱图

Fig.7 UV-Vis spectrum of ZnPcTc in DMSO solution with the concentration of 1 mmol·L⁻¹ (solid line), and on TiO₂ electrode (dash dot)

内部增加了新的界面而导致一个新的容抗峰.纯多孔 TiO₂ 膜的电阻较大,接近 10⁶ Ω;掺杂 ZnPcTc 后, TiO₂ 膜电阻明显降低.说明掺杂适量的 ZnPcTc 分子有助于提高 TiO₂ 纳米粒子之间的电子传输性能.掺杂 ZnPcTc 分子的 TiO₂ 电极中,电极-电解液界面电容有所增大,有助于提高 DSSC 性能.

(3) 掺杂的 ZnPcTc 与半导体 TiO₂ 粒子有强烈相互作用,改善了 TiO₂ 粒子间的导电性能.适量掺杂 ZnPcTc 可以降低多孔 TiO₂ 电极电阻,但是掺杂过量会增高电极电阻,适量的掺杂比例约为 1:5 (V_{TiO₂}:V_{ZnPcTc}).

References

- O'Regan, Brain.; Grätzel, M. *Nature*, **1991**, *353*: 737
- He, J. J.; Gabor, B.; Ferenc, K.; Tomas, P.; Reiner, L.; Bjorn, A.; Licheng, S.; Anders, H.; Villy, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*: 4922
- Yang, Z. H.; Wu, M.; Qin, Y. T.; Zhang, J. J.; Sun, Y. M. *J. Southeast University(Natural Science Edition)*, **2006**, *36*(2): 303 [杨朝晖, 吴敏, 秦艳涛, 张俊颀, 孙岳明. 东南大学学报(自然科学版), **2006**, *36*(2): 303]
- Han, L. Y.; Naoki, K.; Yasuo, C.; Ashraful, I.; Takehito, M. *Comptes Rendus Chimie*, **2006**: 645
- Bisquert, J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(2): 325
- Kern, R.; Sastrawan, R.; Ferber, J.; Stangl, R.; Luther, J. *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*: 4213
- Motonari, A.; Masaru, S.; Jinting, J.; Yukio, O.; Seiji, I. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*: 13872
- Liu, Y. H. *Methods of electrochemistry measurements*. Beijing: Beijing Aeronautics College Press, 1987: 180 [刘永辉. 电化学测试技术. 北京: 北京航空学院出版社, 1987: 180]
- Ahn, S.; Tatarchuk, B. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*(12): 4169
- Jose, M.; Campina, A. M.; Fernando, S. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*: 5351
- Grätzel, M. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*: 6841
- Kamat, P. V. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*: 267
- Daisuke, I.; Kazuya, W.; Noriaki, T.; Yoshiyasu, M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 18018