N3 敏化 Ho^{3+} 离子修饰 TiO_2 纳米晶电极的光电化学性质

杨术明* 寇慧芝 汪 玲 王红军 付文红

(信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘要: 研究了 Ho^{3+} 离子表面修饰对 TiO_2 纳米晶电极光电性能的影响. TiO_2 表面氧化钛的存在一方面降低了染料和 TiO_2 之间的电子注入速率, 而另一方面它也能够抑制电荷复合. 结果表明, 在 TiO_2 纳米晶薄膜表面修饰一定厚度的 Ho^{3+} 离子层, 在电极表面就形成了一个势垒, 能够有效抑制电极表面的电荷复合, 从而提高了染料敏化太阳能电池的光电压和光电转化效率. 在 $93.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 白光照射下, $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.1$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.2$ (0.1 和 0.2 分别是修饰 TiO_2 电极的 Ho^{3+} 溶液的浓度, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 两个电极的光电转化效率分别达到 8.3% 和 7.6%, 与 TiO_2 电极(7.2%)比较, 分别增大了 15% 和 5%.

关键词: 表面修饰; TiO_2 纳米晶电极; 染料敏化太阳能电池; 光电性能

中图分类号: O649

Photoelectrochemical Properties of N3 Sensitized Ho^{3+} Modified TiO_2 Nanocrystalline Electrodes

YANG Shu-Ming* KOU Hui-Zhi WANG Ling WANG Hong-Jun FU Wen-Hong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, Henan Province, P. R. China)

Abstract: Effects of Ho^{3+} ion modification on photoelectrical properties of TiO_2 electrodes were investigated. On the one hand, the Ho^{3+} layer decreased electron injection between the dye and TiO_2 , but on the other hand, it suppressed charge recombination. Experimental results showed that an energy barrier was formed when the TiO_2 electrode was modified with a Ho^{3+} layer of a certain thickness. This energy barrier efficiently suppressed charge recombination. As a result, the photovoltage and photoelectrical conversion efficiency were improved under optimal conditions. Photoelectrical conversion efficiencies of $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.1$ and $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.2$ (0.1 and 0.2 are the concentrations of Ho^{3+} solution used for modification, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) electrodes reached 8.3% and 7.6%, respectively, under illumination with white light at $93.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. This represents an increase of about 15% and 5%, respectively, compared to a bare TiO_2 electrode (7.2%).

Key Words: Surface modification; TiO_2 nanocrystalline electrode; Dye sensitized solar cell; Photoelectrical property

染料敏化 TiO_2 纳米晶薄膜太阳能电池是一种具有良好应用前景的太阳能电池. 它具有成本低、效率高的优点, 因此受到人们的广泛关注^[1,2]. 经过十多年的发展, 在 AM1.5 模拟太阳光照射下, 染料敏化太阳能电池的能量转化效率已达 11%^[3]. 这种高能

量转化效率是由于 TiO_2 纳米晶薄膜具有很高的比表面积, 可以吸附大量的染料分子, 大大增强了对可见光的吸收效率, 因此改善了太阳能电池的光电转化效率^[4]. 这种电极的一个不寻常的特性就是在电极表面与电解质之间缺少耗尽层^[5-7], 因此注入到半

Received: November 24, 2008; Revised: February 18, 2009; Published on Web: March 23, 2009.

*Corresponding author. Email: smyang2006@163.com; Tel: +86376-6393736.

国家自然科学基金(20773103)、人事部留学人员科技活动择优项目(2006164)、教育部留学回国人员科研启动基金(2008101)和河南省教育厅科技计划项目(2008A150022)资助

导体导带中的电子容易与电解质中的氧化性物质发生电荷复合,这也是制约染料敏化太阳能电池转化效率的一个主要因素.为改善染料敏化太阳能电池的效率,一种有效的途径是用氧化物对 TiO_2 纳米晶薄膜进行表面修饰,例如 SrO ^[8]、 SrTiO_3 ^[9]和 CaCO_3 ^[10]等.这种修饰层可使注入电子与电解质中的氧化还原电对隔离,有效地抑制了电荷复合,改善了太阳能电池的光电转化性能.稀土元素具有易产生多电子组态、多晶型、热稳定性好等优点,被广泛用于半导体的掺杂改性,目前在光催化领域应用比较多^[11,12],但将稀土离子用于染料敏化太阳能电池中的报道还不多见.北京大学蔡生民教授研究组^[13]进行过 La^{3+} 离子掺杂对染料敏化 TiO_2 电极的光电性能改善研究.我们前期的研究工作^[8,14,15]表明,当用 SrO 和硫化物来修饰 TiO_2 电极表面时, TiO_2 纳米晶电极的光电转化效率增大.本文将报道 Ho^{3+} 修饰的 TiO_2 电极的制备方法以及它的光电化学性质.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

F-掺杂 SnO_2 导电玻璃(2 mm 厚, 80% 的可见区透光率)用来制备光透明电极, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 丙烯酸碳酸酯和 4-叔丁基吡啶均为分析纯试剂, 购于 Acros 公司. 染料 $\text{Ru}[\text{L}_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{L}=2,2'$ -联吡啶-4,4'-二羧酸)(简称 N3)为优级纯, 购于 Solaronix 公司. 四氯化钛、乙腈、70% HNO_3 溶液、冰醋酸和 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 均为分析纯, 购于北京化学试剂公司.

UV-3100 紫外-可见光谱仪(日本岛津公司)用来测定 N3 敏化 Ho^{3+} 离子表面修饰 TiO_2 纳米晶膜电极的吸收光谱. X 射线光电子能谱(XPS)是在 ESCALab 220i-XL(英国 VG Scientific 公司)上进行的, 使用 Al K_α 作为 X 射线源, 工作电压 15 kV, 电流 20 mA.

1.2 实验过程

1.2.1 N3 敏化 Ho^{3+} 离子表面修饰 TiO_2 纳米晶膜电极的制备

TiO_2 纳米晶电极的制备参照文献^[1,16], 将制备好的 TiO_2 纳米晶膜放入一定浓度的 Ho^{3+} 离子的水溶液中浸泡 1 h, 取出用吹风机吹干, 在 450 $^\circ\text{C}$ 下烧结 30 min, 所用 Ho^{3+} 离子溶液的浓度分别为 0.1、0.2、0.4、0.8 和 2.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 为了表示方便, 不同浓度 Ho^{3+} 离子修饰的 TiO_2 纳米晶膜用 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-c$ 来表示, 式中 c 代表 Ho^{3+} 离子溶液的浓度, 如 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-$

0.1、 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.4$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.8$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-2.0$ 分别表示在 0.1、0.2、0.4、0.8 和 2.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ho^{3+} 离子溶液中处理的 TiO_2 纳米晶膜. 待 Ho^{3+} 离子表面修饰 TiO_2 纳米晶膜温度降到约 80 $^\circ\text{C}$ 时, 将其放入浓度为 $5\times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 N3 无水乙醇溶液中, 浸泡 12 h, 取出用乙醇冲洗三次, 吹干.

1.2.2 电化学和光电化学测试

电极的电化学性质在 CH600 电化学分析仪的三电极体系中测量, N3 敏化 TiO_2 或 Ho^{3+} 离子修饰 TiO_2 纳米晶膜为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 电解质为 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiI 、0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 I_2 和 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-叔丁基吡啶的乙腈-丙烯碳酸酯(体积比为 1:1)溶液. 电极的光电化学性质在二电极体系中测量, N3 敏化 TiO_2 或 Ho^{3+} 离子修饰 TiO_2 纳米晶膜为工作电极, 表面镀了一层金属铂的导电玻璃为对电极, 照射光源为一个 500 W 的氙灯, 在光路上放置一片 IRA-25S 红外滤光片防止电极产生热电流, GG400 截止滤光片防止紫外光激发 TiO_2 , 在光的通路中放置一定组合的 Schott 公司的干涉滤光片, 以获得一定波长的单色光. 电极的有效照射面积为 0.2 cm^2 .

2 结果与讨论

2.1 X 射线光电子能谱

XPS 可以用来研究 Ho^{3+} 离子修饰 TiO_2 纳米晶电极表面的原子分布. 图 1 是 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.4$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.8$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-2.0$ 三个电极的 XPS 曲线.

从图 1 谱线 a 可见, $\text{Ho } 4d$ 峰位于 161.7 eV. 由于 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.1$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.2$ 两个电极表面的 Ho^{3+}

图 1 Ho^{3+} 修饰 TiO_2 电极的 XPS 图

Fig.1 XPS spectra of Ho^{3+} modified TiO_2 electrodes

(a) $\text{TiO}_2/\text{Ho}-2.0$, (b) $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.8$, (c) $\text{TiO}_2/\text{Ho}-0.4$;

c in $\text{TiO}_2/\text{Ho}-c$ denotes Ho^{3+} concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

表 1 Ho³⁺修饰 TiO₂ 电极的 XPS 数据
Table 1 XPS data of Ho³⁺ modified TiO₂ electrodes

Electrode	Electron orbital	Peak energy(eV)	Peak area	FWHM	Norm area	x(%)
TiO ₂ /Ho-0.4	Ti 2p	458.3	27501.82	1.43	0.01117	94.343
	Ho 4d	161.1	3934.85	1.43	0.00067	5.657
TiO ₂ /Ho-0.8	Ti 2p	458.05	27599.98	1.36	0.01121	88.079
	Ho 4d	160.4	8914.84	3.92	0.00152	11.921
TiO ₂ /Ho-2.0	Ti 2p	458.15	31106.52	1.27	0.01264	71.288
	Ho 4d	160.9	29897.28	5.96	0.00509	28.712

FWHM is full width at half maximum, x is atomic concentration of Ho or Ti.

离子量很少, XPS 方法检测不到 Ho 4d 信号. Ho 4d 峰在 TiO₂/Ho-0.4 电极中开始出现, 并随 TiO₂/Ho-0.8 和 TiO₂/Ho-2.0 依次增大. 从 Ti 2p 和 Ho 4d 的 XPS 峰面积计算得到电极表面 Ti 和 Ho 的原子比. 表 1 列出了三个电极的 XPS 数据.

从表 1 中电极表面 Ho 的相对原子浓度可以看出, TiO₂/Ho-0.4、TiO₂/Ho-0.8 和 TiO₂/Ho-2.0 中 Ho 原子浓度的比约为 1:2:5, 与修饰 TiO₂ 电极时所用 Ho³⁺离子溶液的浓度比相同. 这个结果的意义在于, 电极表面修饰元素的含量可以通过选择相应溶液的浓度来控制.

2.2 吸收光谱

染料在电极上的吸附量是决定光电转化效率的一个关键因素. N3 染料在 Ho³⁺离子修饰 TiO₂ 纳米晶电极上的吸附状况可以通过它们的吸收光谱来了解. 图 2 是 N3 敏化的 TiO₂ 和 TiO₂/Ho 电极的吸收光谱曲线.

从图 2 中可见, Ho³⁺离子修饰对 N3 敏化 TiO₂ 电极的吸光度有一定影响, 说明 Ho³⁺离子修饰影响染料在电极上的吸附能力. TiO₂/Ho-0.1、TiO₂/Ho-0.2、TiO₂/Ho-0.4、TiO₂/Ho-0.8 和 TiO₂/Ho-2.0 电极在 540 nm 最大吸收处的吸光度分别为 0.54、0.57、0.60、0.64 和 0.68, 而 TiO₂ 电极在该波长的吸光度为 0.66. 已知 N3 染料在 540 nm 波长的消光系数为 1.42×10⁷ cm²·mol⁻¹, 所以可以计算出 N3 染料在 TiO₂/Ho-0.1、TiO₂/Ho-0.2、TiO₂/Ho-0.4、TiO₂/Ho-0.8、TiO₂/Ho-2.0 和 TiO₂ 电极上的吸附量分别为 3.8×10⁻⁸、4.0×10⁻⁸、4.2×10⁻⁸、4.5×10⁻⁸、4.8×10⁻⁸ 和 4.6×10⁻⁸ mol·cm⁻².

研究表明, 如果修饰电极表面的碱性比 TiO₂ 高, 染料的吸附量会增大; 反之则减小^[17,18]. Ho³⁺离子修饰具有两个效果: (i) Ho³⁺离子会与 TiO₂ 表面的 OH 基悬空键结合, 降低了 TiO₂ 表面的碱性, 导致染料

图 2 N3 敏化 TiO₂ 和 TiO₂/Ho 电极的吸收光谱
Fig.2 Absorption spectra of N3 sensitized TiO₂ and TiO₂/Ho electrodes

的吸附减弱; (ii) 氧化钛碱性比 TiO₂ 强, 使得染料的吸附增强. 当 Ho³⁺离子浓度很低时, 在 TiO₂ 表面形成的氧化钛的量很少, 这时第一个因素占主导作用, 因此修饰电极表面的碱性减小, 使得染料的吸附量减小; 随着 Ho³⁺离子浓度的增大, TiO₂ 表面氧化钛的量逐渐增大, 此时第二个因素的作用越来越大, 修饰电极表面的碱性也逐渐增大, 使得染料的吸附量随之增大, 当 Ho³⁺离子浓度足够大时([Ho³⁺]=2.0 mol·L⁻¹), 修饰电极表面的碱性大于 TiO₂, 这时在修饰电极上吸附的染料量就大于 TiO₂ 电极上所吸附的量.

2.3 光电流转化效率

光电流转化效率即入射单色光子-电子的转化效率(incident photon-to-electron conversion efficiency, 缩写为 IPCE), 定义为单位时间内外电路中产生的电子数 n_e 与单位时间内的入射单色光子数 n_p 之比, 是衡量太阳能电池光电转化性能的一个非常重要的参数. 在实际测量时, 一般通过测定在一定光强的单色光照射下的短路光电流来计算 IPCE 值, 其数学公式为

IPCE= $\frac{1240 \times I_{sc}}{\lambda \times I_{inc}}$ (1)

式中 I_{sc} 为单色光照射下电池所产生的短路光电流 (μA·cm⁻²), λ 为入射单色光的波长, I_{inc} 为入射光强 (W·m⁻²).

图 3 是 N3 敏化 TiO₂ 和 TiO₂/Ho 电极的 IPCE 曲线. TiO₂/Ho-0.1 和 TiO₂/Ho-0.2 电极的 IPCE 值在所有波长都比 TiO₂ 电极的大; TiO₂/Ho-0.8 电极的 IPCE 在 400–600 nm 区间小于 TiO₂ 电极的 IPCE, 在 600 nm 以后则大于 TiO₂ 电极的; 而 TiO₂/Ho-2.0 电极吸附的染料最多, 但是它的 IPCE 值最低.

图3 N3敏化TiO₂和TiO₂/Ho电极的IPCE曲线
Fig.3 IPCE curves of N3 sensitized TiO₂ and TiO₂/Ho electrodes

The electrolyte is 0.5 mol·L⁻¹ LiI, 0.05 mol·L⁻¹ I₂ and 0.1 mol·L⁻¹ 4-tert-pyridine in 1:1 (volume ratio) acetonitrile-propylene carbonate; IPCE: incident photon-to-electron conversion efficiency

这里需要注意的是TiO₂电极表面吸附的Ho³⁺离子在空气中烧结后成为氧化钬,而氧化钬是一个绝缘性氧化物.在TiO₂/Ho-0.1和TiO₂/Ho-0.2电极中,氧化钬的含量很少,它对电子注入的影响要小于对电荷复合的抑制,因此它们的光电流有所提高.随着在TiO₂/Ho-0.8和TiO₂/Ho-2.0电极上氧化钬含量的增加,它对电子注入的阻碍越来越大,因此这两个电极的IPCE值逐渐降低.另外先前的研究表明,Sr²⁺离子修饰的TiO₂纳米晶电极在长波长区的光电转化性质明显得到改善^[8],这主要是由于修饰电极表面形成的势垒减少了注入电子的电荷复合几率,使得在消光系数小的区域的光电转化效率提高^[9].对于Ho³⁺离子修饰的TiO₂纳米晶电极也表现出这种性质,所有TiO₂/Ho电极在长波长区的IPCE值都有改善.其中最明显的是TiO₂/Ho-0.8电极,它的IPCE在400–600 nm区间小于TiO₂电极的IPCE,在600 nm以后增大甚至大于TiO₂电极的IPCE.

与Sr²⁺离子修饰TiO₂纳米晶电极表面不同的是,Ho³⁺离子修饰的表面具有一定的绝缘性,这个绝缘层既对电子注入同时也对电荷复合都产生抑制作用,因此它的厚度是性能优化的关键.实验表明,TiO₂/Ho-0.1和TiO₂/Ho-0.2两个电极具有最佳的光电性能.

2.4 暗电流

通过在染料敏化纳米晶电极上施加负偏压,可以研究电极表面的导电性.图4是在三电极体系中测得的几个电极的阴极电流与偏压的关系曲线.

从图4可以看出,在所施加的偏压范围内,Ho³⁺

图4 无光照条件下N3敏化TiO₂和TiO₂/Ho电极的电流与偏压的特性曲线

Fig.4 Current-voltage characteristics of the N3 sensitized TiO₂ electrode and TiO₂/Ho electrodes in dark

The electrolyte is 0.5 mol·L⁻¹ LiI, 0.05 mol·L⁻¹ I₂ and 0.1 mol·L⁻¹ 4-tert-pyridine in 1:1 acetonitrile-propylene carbonate. Scan rate is 10 mV·s⁻¹.

离子修饰TiO₂电极的阴极电流都比没有修饰的TiO₂电极的小,而且氧化钬含量越高的电极的阴极光电流也越小.这个结果说明了TiO₂表面的氧化钬层对电子的穿越具有阻碍作用,也可以理解为氧化钬在TiO₂表面形成了一个势垒,这个势垒使得电子更难以通过电极,因为阴极电流的方向与光电转化时的电荷复合电子的流向相同,因此这个势垒也能够阻止电子的回传.以上结果的意义在于,TiO₂表面氧化钬的存在,一方面降低了染料和TiO₂之间的电子注入速率,而另一方面它也能够抑制电荷复合,其中第一个作用不利于光电转化效率的提高,而后一个作用则有利于光电转化效率的提高.因此,尽管TiO₂/Ho-2.0电极的阴极电流最小,由于它的电子注入速率降低得非常厉害,使得它的光电转化效率降低,所以选择适当的修饰层厚度对改善电极的光电转化性质非常重要.

2.5 光电流I_{sc}、光电压V_{oc}与光强I_{inc}的关系

图5和图6分别是N3敏化TiO₂和TiO₂/Ho电极的光电流和光电压随光强的变化曲线.

光电流随光强的变化符合关系式 $I_{sc} = \alpha I_{inc}^\gamma$,式中 γ 为光指数^[20,21].图5中插图为相应的 I_{sc} 和 I_{inc} 对数值.两条直线的斜率几乎相同,均为0.96,说明载流子的产生是单光子过程^[20,21].

从图6可见,在光强低于0.3 mW·cm⁻²时,两个电极的开路光电压随光强增大得很快,一旦光强超过0.3 mW·cm⁻²,光电压逐渐趋于饱和.

2.6 光电转化效率

光电转化效率的测定在二电极体系中进行.N3

图 5 N3 敏化 TiO_2 和 TiO_2/Ho 电极的短路光电流与光强的关系(540 nm 单色光作为激发光源)

Fig.5 Variation of short-circuit photocurrent (I_{sc}) as a function of incident light intensity (I_{inc}) measured at 540 nm illumination

The electrolyte is 0.5 mol·L⁻¹ LiI, 0.05 mol·L⁻¹ I₂ and 0.1 mol·L⁻¹ 4-tert-pyridine in 1:1 acetonitrile-propylene carbonate. The inset shows the plots of $\ln I_{sc}$ vs $\ln I_{inc}$.

敏化 TiO_2 或 TiO_2/Ho 电极为工作电极,表面镀有一层 200 nm 厚金属铂的导电玻璃为对电极,将两个电极相对叠置起来,用夹子夹紧,加入一滴电解质溶液,一个染料敏化太阳能电池就组装好了.将电池放置在测定装置的光路上,由一个 500 W 氙灯产生的白光经过 KG4 红外滤光片和 GG400 紫外滤光片后的光强为 93.1 mW·cm⁻²,照射在组装好的电池上,测定光电流-光电压曲线.结果见图 7.

从图 7 可以看出,N3 敏化 Ho^{3+} 离子修饰 TiO_2 纳米晶太阳能电池的开路光电压比没有 Ho^{3+} 离子修

图 6 N3 敏化 TiO_2 和 TiO_2/Ho 电极的开路光电压与光强的关系(540 nm 单色光作为激发光源)

Fig.6 Variation of open-circuit photovoltage (V_{oc}) as a function of incident light intensity (I_{inc}) measured at 540 nm illumination

The electrolyte is 0.5 mol·L⁻¹ LiI, 0.05 mol·L⁻¹ I₂ and 0.1 mol·L⁻¹ 4-tert-pyridine in 1:1 acetonitrile-propylene carbonate.

图 7 N3 敏化 TiO_2 和 TiO_2/Ho 太阳能电池的光电流-光电压曲线

Fig.7 Photocurrent-photovoltage characteristics of N3 sensitized TiO_2 and TiO_2/Ho electrodes

The irradiation source is a white light of 93.1 mW·cm⁻². The electrolyte is 0.5 mol·L⁻¹ LiI, 0.05 mol·L⁻¹ I₂ and 0.1 mol·L⁻¹ 4-tert-pyridine in 1:1 acetonitrile-propylene carbonate.

饰 TiO_2 纳米晶电池的大,而且按照 TiO_2/Ho -0.1、 TiO_2/Ho -0.2、 TiO_2/Ho -0.8、 TiO_2/Ho -2.0 的顺序依次增大,最高达到 751 mV.其中 TiO_2/Ho -0.1 电极的短路光电流与 TiO_2 的几乎相同,但是它的开路光电压增加了近 40 mV,填充因子也增加到 0.60(表 2),这样它的光电转化效率就相应增大.然而,随着 Ho^{3+} 离子浓度的继续增加,电池的短路光电流随之减小.这是由于 Ho^{3+} 离子浓度的增加使 TiO_2 表面的修饰层加厚,过厚的修饰层阻碍了电子的注入,导致光电流降低.

光电转化效率可以根据式(2)计算^[8]

$$\eta = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{I_{inc}} \quad (2)$$

式中, I_{sc} 是短路光电流密度, V_{oc} 是开路光电压,FF 是填充因子, I_{inc} 是入射光强度, η 是光电转化效率.

由此得到的 N3 敏化 TiO_2 和 TiO_2/Ho 太阳能电池的光电转化参数列于表 2.其中 TiO_2/Ho -0.1 和 TiO_2/Ho -0.2 两个电极的 η 分别为 8.3%和 7.6%,与

表 2 N3 敏化 TiO_2 和 TiO_2/Ho 太阳能电池的光电转化参数
Table 2 Photoelectrical conversion parameters of N3 sensitized TiO_2 and TiO_2/Ho electrodes

Electrode	$I_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/mV	FF	$\eta(\%)$
TiO_2	20.61	648	0.55	7.2
TiO_2/Ho -0.1	20.39	685	0.60	8.3
TiO_2/Ho -0.2	18.99	690	0.58	7.6
TiO_2/Ho -0.8	16.09	690	0.57	6.4
TiO_2/Ho -2.0	9.22	751	0.57	3.9

I_{sc} is short circuit photocurrent, FF is fill factor, η is photoelectrical conversion efficiency.

TiO₂ 电极比较, 分别增大了 15%和 5%.

3 结 论

综上所述, 电子注入和电荷复合是染料敏化太阳能电池中的两个重要过程, 而这两个过程都与纳米晶半导体电极的表面态结构密切相关. 本文采用 Ho³⁺ 离子来修饰 TiO₂ 纳米晶薄膜, 并研究了不同 Ho³⁺ 离子含量对 TiO₂ 纳米晶电极光电性能的影响. 结果表明, TiO₂ 电极表面氧化钬的存在一方面降低了染料和 TiO₂ 之间的电子注入速率, 而另一方面它也能够抑制电荷复合, 其中前一个作用不利于光电转化效率的提高, 而后一个作用则有利于光电转化效率的提高, 因此选择适当的修饰层厚度对改善电极的光电转化性质非常重要. 实验结果表明, TiO₂/Ho-0.1 和 TiO₂/Ho-0.2 两个电极的光电转化效率分别达到 8.3%和 7.6%, 与 TiO₂ 电极(7.2%)比较, 分别增大了 15%和 5%.

References

- 1 O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature*, **1991**, **353**: 737
- 2 Gratzel, M. *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.*, **2006**, **14**: 429
- 3 Gratzel, M. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**: 6841
- 4 Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, **177**: 347
- 5 Curran, J. S.; Lamouche, D. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 5405
- 6 O'Regan, B.; Moser, J.; Anderson, M.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 8720
- 7 Sodergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S. E. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 5552
- 8 Yang, S. M.; Huang, Y. Y.; Huang, C. H.; Zhao, X. S. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**: 1500
- 9 Diamant, Y.; Chen, S. G.; Melamed, O.; Zaban, A. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 1977
- 10 Wang, Z. S.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Sugihara, H. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**: 2912
- 11 Yang, Q. J.; Xu, Z. L.; Xie, C.; Xue, B. Y.; Du, Y. G.; Zhang, J. H. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, **25**: 1711 [杨秋景, 徐自力, 谢超, 薛宝永, 杜尧国, 张家骅. 高等学校化学学报, **2004**, **25**: 1711]
- 12 Huang, C. Y.; You, W. S.; Dang, L. Q.; Lei, Z. B.; Zhen, G.; Zhang, L. C. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**: 203 [黄翠英, 由万胜, 党利琴, 雷志斌, 振刚, 张澜萃. 催化学报, **2006**, **27**: 203]
- 13 Zhang, L.; Ren, Y. J.; Cai, S. M. *Electrochemistry*, **2002**, **8**: 27 [张莉, 任焱杰, 蔡生民. 电化学, **2002**, **8**: 27]
- 14 Yang, S. M.; Wang, Z. S.; Huang, C. H. *Synth. Met.*, **2001**, **123**: 267
- 15 Yang, S. M.; Huang, C. H.; Zhai, J.; Wang, Z. S.; Jiang, L. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 1459
- 16 Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 6382
- 17 Jung, H. S.; Lee, J. K.; Nastasi, M.; Lee, S. W.; Kim, J. Y.; Park, J. S.; Hong, K. S.; Shin, H. *Langmuir*, **2005**, **21**: 10332
- 18 Cheng, P.; Deng, C. S.; Dai, X. M.; Li, B.; Liu, D. N.; Xu, J. M. *J. Photochem. Photobio. A-Chem.*, **2008**, **195**: 144
- 19 Hodes, G.; Howell, I. D. J.; Peter, L. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**: 3136
- 20 Segui, J.; Hotchandani, S.; Baddou, D.; Leblanc, R. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 8807
- 21 Donoan, K. J.; Sudiwala, R. V.; Wilson, E. G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, **194**: 337