

2011-05-28

## Influence of tert-butylpyridine on the band energetics of nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes and the photoelectrochemical properties of dye-sensitized electrodes

Shu-ming YANG

*College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Applied Chemistry, Xinyang Normal University, Henan, China, 464000; smyang2006@163.com*

Ji-chao WANG

Hui-zhi KOU

Hong-bin XUE

Hong-jun WANG

Yu-ling GUO

---

### Recommended Citation

Shu-ming YANG, Ji-chao WANG, Hui-zhi KOU, Hong-bin XUE, Hong-jun WANG, Yu-ling GUO. Influence of tert-butylpyridine on the band energetics of nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes and the photoelectrochemical properties of dye-sensitized electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(2): 204-211.

DOI: 10.61558/2993-074X.2090

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss2/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 4-叔丁基吡啶对纳米晶 $\text{TiO}_2$ 电极的能带结构及光电化学性质的影响

杨术明\*, 王纪超, 寇慧芝, 薛洪滨, 王红军, 郭玉玲

(信阳师范学院 化学化工学院, 应用化学研究所, 河南 信阳 464000)

**摘要:** 应用光谱电化学方法测定了纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极在不同浓度的4-叔丁基吡啶(TBP)电解液中的平带电势( $E_{fb}$ )。TBP对纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极的能带结构具有显著的影响。在不含和含有0.2或0.4 mol·L<sup>-1</sup>TBP的0.2 mol·L<sup>-1</sup>高氯酸四丁基铵(TBAP)/乙腈溶液中,  $\text{TiO}_2$  电极的  $E_{fb}$  依次为 -2.25, -2.46 和 -2.60 V。当加入  $\text{Li}^+$  后,  $\text{TiO}_2$  电极的  $E_{fb}$  正移。在不含和含有0.2或0.4 mol·L<sup>-1</sup>TBP的0.2 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{LiClO}_4$ /乙腈溶液中,  $\text{TiO}_2$  电极的  $E_{fb}$  依次为 -1.12, -1.22 和 -1.30 V。用时间分辨电流方法测定了陷阱态分布, 在不含和含有0.2或0.4 mol·L<sup>-1</sup>TBP的0.2 mol·L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈溶液中,  $\text{TiO}_2$  电极的陷阱态密度依次为  $3.52 \times 10^{16}$ ,  $3.18 \times 10^{16}$  和  $3.37 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, 陷阱态分布的最大值分别位于 -1.99, -1.89 和 -1.85 V 处。  $\text{Li}^+$  的加入进一步减少了陷阱态密度。在不含和含有0.2或0.4 mol·L<sup>-1</sup>TBP的0.2 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{LiClO}_4$ /乙腈溶液中,  $\text{TiO}_2$  电极的陷阱态密度依次为  $8.39 \times 10^{15}$ ,  $1.11 \times 10^{16}$  和  $9.22 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, 陷阱态分布的最大值分别位于 -0.72, -0.84 和 -0.95 V 处。最后, 研究了N3染料敏化的纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极在含有不同浓度 TBP 的电解质溶液中的光电化学性质。结果显示, 随着 TBP 浓度的增加,  $V_{oc}$  增大, 使  $\text{TiO}_2$  电极的光电转化效率增加。

**关键词:** 染料敏化纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极; TBP; 光谱电化学; 能带结构; 陷阱态

**中图分类号:** O64

**文献标识码:** A

染料敏化太阳能电池(DSSC)具有结构简单、成本低和效率高的优点, 可以替代普通的太阳能电池, 因此受到人们的广泛关注<sup>[1-5]</sup>。染料敏化太阳能电池包含3个主要的部件:(i)染料敏化剂, 用于捕获太阳光和产生电子空穴对<sup>[6-7]</sup>; (ii) 纳米晶半导体, 借以传递电子<sup>[8-10]</sup>; (iii) 氧化还原电解质, 用来重生染料<sup>[11-12]</sup>。纳米晶半导体有很大的比表面积, 能够增大染料的吸附量, 从而提高太阳能电池的光电转化效率<sup>[13]</sup>。然而, 纳米晶电极存在较多的表面态密度, 所谓表面态, 就是表征半导体表面的电子能级, 当这些能级处在带隙内时其作用也更为重要<sup>[14-15]</sup>。

为了有效地使染料再生, 使用氧化还原电解质是必要的。氧化还原电解质对纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极的能带结构有重要的影响, 从而影响电极的光电

性质<sup>[2, 16-17]</sup>。此外, 电解质溶液中的添加剂也扮演了重要的角色<sup>[10-20]</sup>。迄今为止, 4-叔丁基吡啶(TBP)是染料敏化太阳能电池使用最多的添加剂, 它能够明显提高电池的光电性质<sup>[16, 20]</sup>。目前, 关于TBP对纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极的能带结构以及表面态影响的详细研究鲜有报道。

电化学和光谱电化学是研究纳米结构透明半导体电极能带结构的有效方法。光谱电化学方法已经成功地用于测定透明半导体  $\text{CdS}$ <sup>[21]</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>[22-25]</sup> 和  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[26-27]</sup> 电极的平带电势  $E_{fb}$  (flat band edge)。而电化学方法也被证明能有效地研究纳米晶电极的陷阱态<sup>[23]</sup>。

本文详细地研究了TBP对纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极的  $E_{fb}$  和陷阱态影响。此外, 还研究了含有不同浓度TBP的电解质溶液对染料敏化纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极的

收稿日期:2010-11-18, 修订日期:2011-01-06 \* 通讯作者, Tel: (86-376) 6393736, E-mail: smyang2006@163.com

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

光电性质,证实了在含有 TBP 的电解质溶液中 N3 染料敏化纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的光电性质与其能带结构的变化关系.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

使用 F-掺杂 SnO<sub>2</sub> 导电玻璃(厚 2 mm, 可见区透光率 80%) 制备光透明电极. LiClO<sub>4</sub>, 乙基纤维素和 Ti(*n*-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (天津化学试剂), LiI, 丙烯酸酯和 4-叔丁基吡啶(TBP) (Acros), 松油醇, 乙腈和高氯酸四丁基铵(TBAP) (上海诺泰试剂), 以上试剂均为分析纯. 乙腈使用之前经过回流和精馏. 染料 Ru[L<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (L = 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸) (简称 N3) 参照文献[28] 合成.

### 1.2 染料敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米晶电极的制备

TiO<sub>2</sub> 纳米晶电极: TiO<sub>2</sub> 胶体和薄膜的制备参照文献[29-31]. 用玻璃棒将胶体溶液均匀铺展在导电玻璃上, 红外灯烘干后, 放入马弗炉中 450 °C 烧结 30 min. 将 TiO<sub>2</sub> 膜在 0.2 mol · L<sup>-1</sup> 的 TiCl<sub>4</sub> 溶液中浸泡 24 h, 取出, 去离子水冲洗干净, 吹干, 450 °C 下烧结 30 min.

染料敏化 TiO<sub>2</sub> 电极: 待上述制备好的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜, 温度降到 80 °C 时, 将其放入浓度为 5 × 10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup> 的 N3 乙醇溶液中浸泡 12 h, 取出, 经乙醇冲洗 3 次, 吹干.

### 1.3 实验方法

电化学测试使用 CHI800 电化学分析仪(上海辰华), 三电极体系. 工作电极即 N3 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米晶膜电极, 工作面积 3 cm<sup>2</sup>, 铂丝为对电极, 饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极. 光谱电化学测试方法参照文献[26-27]. 以 N3 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米晶膜为光阳极, 表面镀铂的导电玻璃为光阴极, 照射光源 500 W 氙灯, 光路上放置一片 IRA-25S 红外滤光片以防电极产生热电流, GG420 截止滤光片防止紫外光激发二氧化钛. 在光的通路中放置组合的干涉滤光片(Ealing) 以获得一定波长的单色光. 电极的有效照射面积为 0.196 cm<sup>2</sup>. 电解质为 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiI + 0.05 mol · L<sup>-1</sup> I<sub>2</sub> + 0.3 mol · L<sup>-1</sup> 1-甲基-3-丙基碘化咪唑和不同浓度的 TBP, 溶剂为乙腈/丙稀碳酸酯 = 1: 1. 实验过程对电解质溶液始终保持通 N<sub>2</sub> 除氧.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TBP 对纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极平带电势的影响

光谱电化学方法是普遍应用于半导体导带电子填充的检测手段<sup>[24-27]</sup>. 由于导带电子只需很小的能量就可以被激发, 在长波区依据吸光度的变化就可以检测导带电子的填充状态, 并据此计算半导体的平带电势. 以下分别讨论两种情况:

#### 1) 含 TBAP 的电解质溶液

图 1 示出纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极在不含和含有 0.2 或 0.4 mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈溶液中于 780 nm 处的吸光度变化.

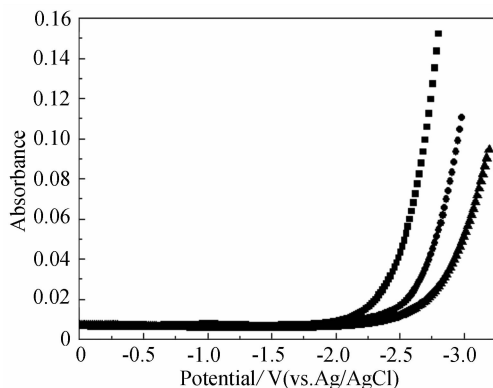


图 1 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极在不含(■)和含 0.2 (●)或 0.4 (▲) mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈溶液中于 780 nm 处的吸光度随偏压的变化

Fig. 1 Absorbance measured at 780 nm as a function of applied potential for the nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode in 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP acetonitrile solutions containing 0 (■), 0.2 (●) and 0.4 (▲) mol · L<sup>-1</sup> TBP, respectively

如图可见, 在 3 种 TBP 浓度的电解液中, 该电极的平带电势依次为 -2.25, -2.46 和 -2.62 V.

显然, 电解液中 TBP 的加入明显地影响了纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的平带电势. 这可能是因为 TBP 具有很强的给电子诱导效应, 能够吸附在纳米晶 TiO<sub>2</sub> 表面, 使 Helmholtz 层的电荷分布发生变化, 进而导致纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的平带电势发生变化<sup>[14,26]</sup>. 附带指出, 作者在之前的研究中也发现溶剂的螯合作用能影响纳米晶 SrTiO<sub>3</sub> 电极的平带电势<sup>[27]</sup>.

#### 2) 加入 LiClO<sub>4</sub> 的电解质溶液

图 2 给出在分别含有 0, 0.2 和 0.4 mol · L<sup>-1</sup>

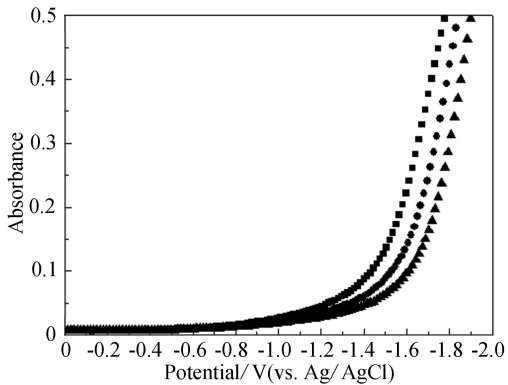


图2 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极在不含 (■) 和含有 0.2 (●) 和 0.4 (▲) mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/乙腈溶液中于 780 nm 处吸光度随偏压的变化

Fig. 2 Absorbance measured at 780 nm as a function of applied potential for the nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode in 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> acetonitrile solutions containing 0 (■), 0.2 (●) and 0.4 (▲) mol · L<sup>-1</sup> TBP, respectively

TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> 乙腈溶液中, 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的平带电势变化.

可以看出, 电解液中 LiClO<sub>4</sub> 的加入使纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的  $E_{fb}$  正移, 在分别含有 0, 0.2 和 0.4 mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> 的乙腈溶液中,  $E_{fb}$  依次为 -1.12, -1.22 和 -1.30 V. 原因即在 Li<sup>+</sup> 离子的嵌入能使电极和电解质界面的  $E_{fb}$  发生正移<sup>[32]</sup>.

### 2.2 TBP 对纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极陷阱态的影响

#### 1) TBAP/乙腈溶液

图 3 示出在不含 TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈溶液中, 不同偏压下纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的电流 ~ 时间曲线 (a) 及其微分电量随偏压变化关系 (b).

由图 3a 可见, 电流受偏压的影响较大, 当施加的偏压从 0 到 -0.4 V 时, 电流很快降为 0. 从 -0.6 V 开始, 电流下降较为缓慢, 这是由于带隙区陷阱态填充的结果. 因为在 -0.6 V 以正的偏压下, 陷阱态密度较小, 故而其填充的时间短, 电流很快降低. 从另一方面说, 在 -0.6 V 以负的偏压下, 陷阱态密度增大, 其填充所需的时间也延长. 最长填充时间是在 -2.0 V 的偏压下, 即纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的导带边附近. 进一步负移偏压, 陷阱态的填充时间缩短, 这与它的填充动力学有关, 此时, 由于填充的驱动力较大, 从而填充较快.

又从依据电流 ~ 时间曲线计算的电量  $Q$  随偏压变化 (b) 也可看出, 当偏压低于 -0.4 V 时, 电量很小, 几乎为 0; 负移至 -1.0 V, 电量急剧增加; 之后, 电量增加较为缓慢. 式 (1) 表明陷阱态密度与  $dQ/dU$  存在正比关系<sup>[34]</sup>, 可以直接用来测定陷阱态的分布:

$$N_{\text{trap}}(U) = \frac{I}{q} \frac{dQ}{dU} \quad (1)$$

此处,  $N_{\text{trap}}(U)$  表示电势为  $U$  时的陷阱态密度,  $q$  是电子电量. 图 3b 插图给出  $(dQ/dU) \sim U$  的变化, 表示陷阱态的分布. 由此可见, 最大陷阱态分布位于 -1.99 V, 陷阱态密度为  $3.52 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

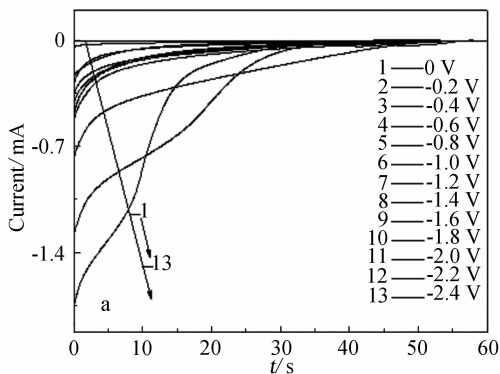


图 3 在不含 TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈溶液中, 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的电流 ~ 时间曲线 (a) 及其积分电量随偏压变化 (b) (实验前, 电极先于 0.8 V 下极化 2 min)

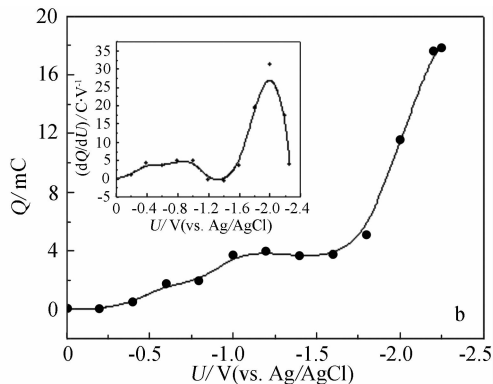


Fig. 3 Current ~ time curves (a) and cathodic charge changes with potentials (b) of the nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode in 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/acetonitrile solution (the electrode was initially polarized at 0.8 V for 2 min)

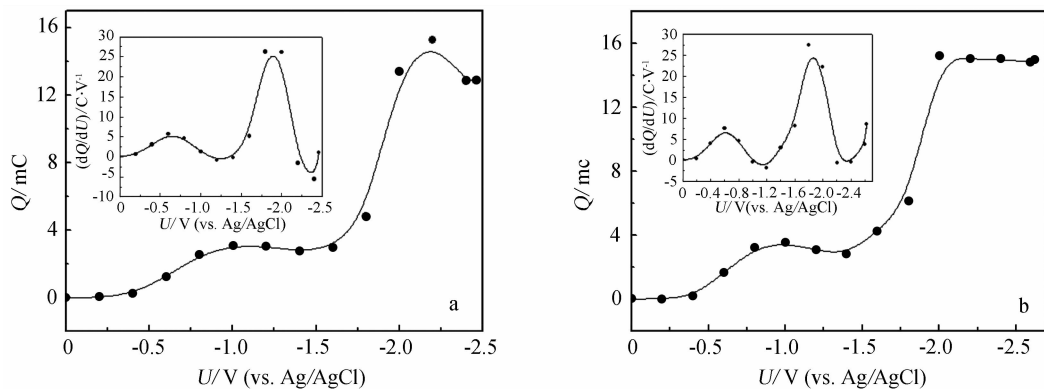


图4 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极在含有 0.2 (a) 或 0.4 (b) mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈电解液中电流 ~ 时间曲线的积分电量随偏压变化

Fig. 4 Change of cathodic charges derived by integrating the current-time curves with potentials in 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/acetoneitrile solutions containing 0.2 (a) and 0.4 (b) mol · L<sup>-1</sup> TBP, respectively

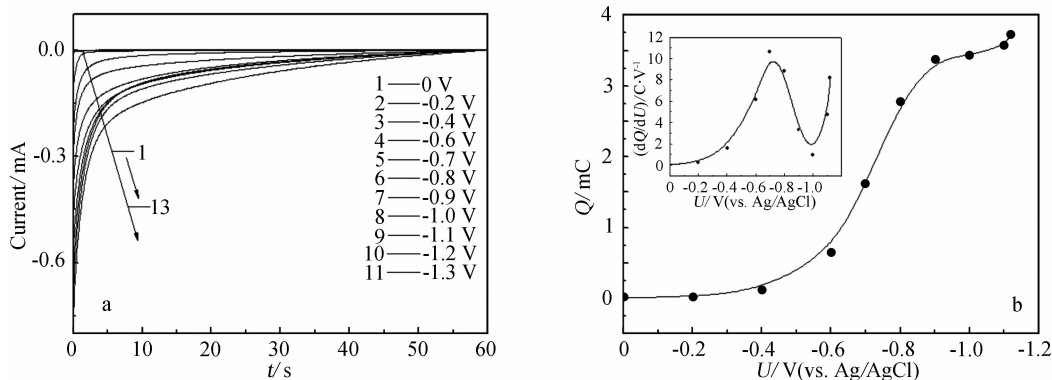


图5 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极在不含 TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/乙腈溶液中的电流 ~ 时间曲线 (a) 及其积分电量随偏压变化 (实验之前, 电极先在 0.8 V 下极化 2 min)

Fig. 5 Current ~ time curves (a) and cathodic charge changes with potentials (b) of the nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode in 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/acetoneitrile solution (the electrode was initially polarized at 0.8 V for 2 min)

对含有 0.2 或 0.4 mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈电解液, 其电流 ~ 时间曲线与图 3a 的相似. 图 4 分别给出由上述两种溶液测定的电流 ~ 时间曲线经积分得到的不同偏压下的电量变化及其 (dQ/dU) ~ U 的关系 (插图). 据图计算, 二者的陷阱态密度分别为  $3.18 \times 10^{16}$  (a) 和  $3.37 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (b), 最大的陷阱态分别位于 -1.89 和 -1.85 V 处. 与图 3 对比, 由于 TBP 的加入使陷阱态密度减小. 这应当与 TBP 在纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的表面吸附有关.

## 2) LiClO<sub>4</sub>/乙腈溶液

图 5 给出在不含 TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/乙腈溶液中, 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的电流 ~ 时间曲线 (a) 及其微分电量 Q 随偏压的变化 (b). (dQ/dU) ~ U 计算表明 (见插图), 最大的陷阱态在 -0.72 V

处, 此时陷阱态密度为  $8.39 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

图 6 分别示出纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极在含有 0.2 或 0.4 mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/乙腈电解质溶液中由电流 ~ 时间曲线积分得到的不同偏压下的电量变化及其 (dQ/dU) ~ U 变化关系 (见插图). 由图可见, 二者的陷阱态密度分别为  $1.11 \times 10^{16}$  (a) 和  $9.22 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (b), 最大的陷阱态各位于 -0.84 和 -0.95 V 处. 显然, Li<sup>+</sup> 离子的加入进一步使纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的陷阱态密度减小.

## 2.3 TBP 对 N3 敏化 TiO<sub>2</sub> 电极光电性能的影响

如上可知, TBP 对纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的  $E_{\text{fb}}$  和陷阱态的分布起了重要作用, 而  $E_{\text{fb}}$  和陷阱态密度则对染料敏化太阳能电池的光电化学性能具有极大影响. 因此研究 N3 敏化纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极在含不同

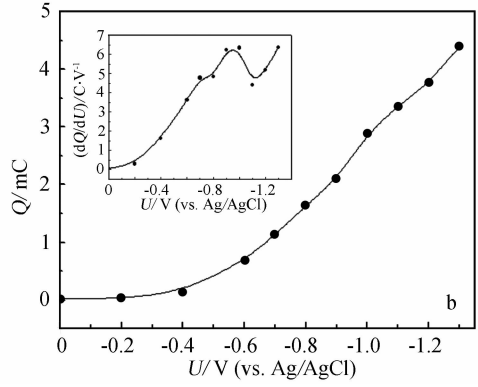
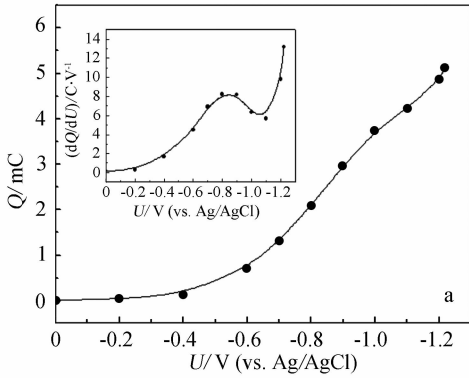


图 6 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极在含有 0.2 (a) 或 0.4 (b) mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/乙腈电解质溶液中电流 ~ 时间曲线积分电量随偏压变化

Fig. 6 Changes of cathodic charges derived by integrating the current ~ time curves with potentials in 0.2 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/acetonitrile solutions containing 0.2 (a) and 0.4 (b) mol · L<sup>-1</sup> TBP, respectively

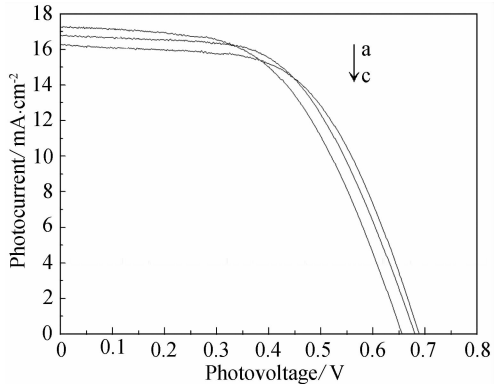
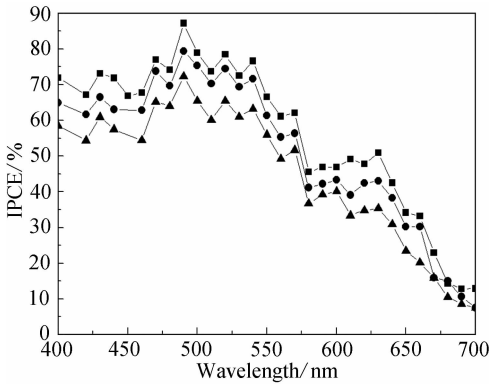


图 7 N3 敏化的 TiO<sub>2</sub> 电极在不同的电解质溶液中 IPCE 随波长变化关系  
电解质组成: 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiI + 0.05 mol · L<sup>-1</sup> I<sub>2</sub> + 0.3 mol · L<sup>-1</sup> C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>I 和 TBP 浓度为 0 (■), 0.2 (●) 和 0.4 (▲) mol · L<sup>-1</sup>

图 8 N3 敏化的 TiO<sub>2</sub> 电极在不同的电解质溶液中的光电流 ~ 光电电压曲线  
电解质组成: 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiI + 0.05 mol · L<sup>-1</sup> I<sub>2</sub> + 0.3 mol · L<sup>-1</sup> C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>I 和 TBP 浓度为 0 (a), 0.2 (b) 和 0.4 (c) mol · L<sup>-1</sup>

Fig. 7 IPCE curves of N3 dye sensitized TiO<sub>2</sub> electrodes in 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiI + 0.05 mol · L<sup>-1</sup> I<sub>2</sub> + 0.3 mol · L<sup>-1</sup> C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>I solutions containing 0 (■), 0.2 (●) and 0.4 (▲) concentrations of TBP/mol · L<sup>-1</sup>

Fig. 8 Photocurrent-photovoltage curves of the N3 dye sensitized TiO<sub>2</sub> electrodes in different electrolytes electrolytes composition; 0.5 mol · L<sup>-1</sup> LiI + 0.05 mol · L<sup>-1</sup> I<sub>2</sub> + 0.3 mol · L<sup>-1</sup> C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>I containing 0 (a), 0.2 (b) and 0.4 (c) concentrations of TBP/mol · L<sup>-1</sup>  
light intensity: 100 mW · cm<sup>-2</sup>, AM 1.5

浓度的 TBP 的电解质中的光电化学性能和能带结构之间的关系确实非常重要。

1) IPCE 特性

入射单色光子 ~ 电子的转化效率(IPCE)是太阳能电池在特定光波长处,单位时间内吸收一定数量的光子产生为电子的效率,是衡量太阳能电池光电转化性能的一个重要参数.图 7 示出 N3 敏化纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极 IPCE 随波长的变化关系.

如图,在整个可见光区 N3 敏化纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的光电效应比较弱.但随着 TBP 浓度的增加,IPCE 逐渐减小.这和上面讨论的纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极

导带边随着 TBP 浓度的增加而负移是一致的.

2) 光电流 ~ 光电电压特性

图8表示的是N3敏化纳米晶TiO<sub>2</sub>电极在不含有0.2或0.4 mol · L<sup>-1</sup>TBP的电解质溶液中于100 mW/cm<sup>2</sup>光强照射下的光电流 ~ 光电电压曲线.由此得到的该电池光电转化参数列于表1.

从表1可以看出,TBP对N3敏化纳米晶TiO<sub>2</sub>电极的光电转化效率有影响.随着TBP浓度的增加,由于该电极导带发生负移,伴随费米能级和氧

表1 N3 敏化纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电池的光电转化参数Tab. 1 The photoelectric conversion parameters of the N3 sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub> cell

Concentration of TBP in electrolyte/mol · L <sup>-1</sup>	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{V}$	FF	$\eta/\%$
0	17.29	0.66	0.54	6.08
0.2	16.80	0.68	0.56	6.45
0.4	16.27	0.69	0.58	6.51

化还原电对能量差的同时变大,从而导致电池的光电压增加<sup>[35-36]</sup>.  $V_{oc}$  增加的另外因素是, TBP 的加入抑制了纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极表面的电荷复合. 研究发现, 电荷复合是光电压减小的动力学因素<sup>[37]</sup>, 有公式如下:

$$V_{oc} = \frac{kT}{eua} \ln\left(\frac{\eta I_{inj}}{k_r n_s^{ua} C_{ox}^p}\right) \quad (2)$$

式中  $k$  是波尔兹曼常数,  $T$  为热力学温度,  $e$  为电子电荷,  $I_{inj}$  是入射光强度,  $C_{ox}$  是电解质溶液中氧化物种的浓度,  $k_r$  是电荷复合速率常数,  $n_s$  是 TiO<sub>2</sub> 表面的电子浓度. 如式, 复合反应的速率常数越大,  $V_{oc}$  越小. 由于 TBP 能够明显地降低纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的陷阱态密度, 并使电荷复合速率常数减小, 这就有效地提高了  $V_{oc}$ .

### 3 结 论

1) 如在电解液中加入 TBP 可使纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极的平带电势发生负移, 而且其加入的浓度越大, 平带电势负移越大. 在分别不含和含有 0.2 或 0.4 mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈溶液中, 测得 TiO<sub>2</sub> 电极的  $E_b$  分别为 -2.25, -2.46 和 -2.60 V.

2) TBP 也使纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极表面的陷阱态密度显著减小. 在不含和含有 0.2 或 0.4 mol · L<sup>-1</sup> TBP 的 0.2 mol · L<sup>-1</sup> TBAP/乙腈溶液中, 该电极的陷阱态密度分别是  $3.52 \times 10^{16}$ ,  $3.18 \times 10^{16}$  和  $3.37 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 陷阱态分布的最大值位于 -1.99, -1.89 和 -1.85 V 处.

3) N3 敏化纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电池的光电化学测试表明, 当于电解质中加入 TBP 时, 电池的光电压显著增大, 主要原因是导带的负移以及表面态减少, 从而改善了电池的光电转化效率.

### 参考文献 (References):

[1] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar

cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films[J]. Nature, 1991, 353: 737-740.

[2] Nazeeruddin M K, Péchy P, Renouard T, et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123 (8): 1613-1624.

[3] Chiba Y, Islam A, Watanabe Y, et al. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1% [J]. Jpn J Appl Phys, 2006, 45 (25): 638-640.

[4] Grätzel M. Photoelectrochemical cells[J]. Nature, 2001, 414: 338-344.

[5] Dai S Y, Weng J, Sui Y F, et al. Dye-sensitized solar cells, from cell to module[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 84(1/4): 125-133.

[6] Robertson N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45 (15): 2338-2345.

[7] Tian H, Meng F. Solar cells based on cyanine and polymethine dyes[J]. Opt Sci Eng, 2005, 99(4): 313-329.

[8] Grätzel M. The advent of mesoscopic injection solar cells [J]. Prog Photovoltaics; 2006, 14 (5): 429-442.

[9] Bach U, Lupo D, Comte P, et al. Solid state dye sensitized cell showing high photon to current conversion efficiencies[J]. Nature, 1998, 395: 583-585.

[10] Gledhill S E, Scott B, Gregg B A. Organic and nanostructured composite photovoltaics: An overview[J]. J Mater Res, 2005, 20 (12): 3167-3179.

[11] Gorlov M, Kloo L. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells[J]. Dalton Trans, 2008, 20: 2655-2666.

[12] Chervakov O V, Burmistr M V, Sverdlikovs'ka O S, et al. Ionic liquids for promising ion-conducting polymer materials of electrochemical devices [J]. Polimernii Zhurnal, 2008, 30 (1): 5-13.

[13] Lenzenmann F, Krueger J, Burnside S, et al. Surface photovoltage spectroscopy of dye-sensitized solar cells with TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SrTiO<sub>3</sub> nanocrystalline photoanodes: indication for electron injection from higher excited dye

- states[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105 (27): 6347-6352.
- [14] Morrison S R. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes* [M]. New York: Plenum Press, 1980.
- [15] Finklea H O. *Semiconductor electrodes* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [16] Huang S Y, Schlichthörl G, Nozik A J, et al. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells[J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101 (14): 2576-2582.
- [17] Wang P, Zakeeruddin S M, Exnar I, et al. High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte[J]. *Chem Commun*, 2002, (24): 2972-2973.
- [18] Kohle O, Grätzel M, Meyer A F, et al. The photovoltaic stability of bis(isothiocyanato) ruthenium(II)-bis-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid and related sensitizers[J]. *Adv Mater*, 1997, 9 (11): 904-906.
- [19] Kelly C A, Farzad F, Thompson D W, et al. Cation-controlled interfacial charge injection in sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>[J]. *Langmuir*, 1999, 15 (20): 7047-7054.
- [20] Schlichthörl G, Huang S Y, Sprague J, et al. Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101 (41): 8141-8155.
- [21] Liu C, Bard A. A charge-induced absorption-edge shift in cadmium sulfide semiconductor films [J]. *J Phys Chem*, 1989, 93 (23): 7749-7750.
- [22] Redmond G, Fitzmaurice D. Spectroscopic determination of flatband potentials for polycrystalline titania electrodes in nonaqueous solvents[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97 (3): 1426-1430.
- [23] Wang H, He J, Boschloo G, et al. Electrochemical investigation of traps in a nanostructured TiO<sub>2</sub> Film[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105 (13): 2529-2533.
- [24] Redmond G, Grätzel M, Fitzmaurice D. Effect of surface chelation on the energy of an intraband surface state of a nanocrystalline titania film [J]. *J Phys Chem*, 1993, 97 (27): 6951-6954.
- [25] Enright B, Redmond G, Fitzmaurice D. Spectroscopic determination of flatband potentials for polycrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes in mixed solvent systems [J]. *J Phys Chem*, 1994, 98 (24): 6195-6200.
- [26] Yang S M, Kou H Z, Wang H J, et al. Preparation and band energetics of transparent nanostructured SrTiO<sub>3</sub> film electrodes[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114 (2): 815-819.
- [27] Yang S M, Kou H Z, Wang J C. Tunability of the band energetics of nanostructured SrTiO<sub>3</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114 (9): 4245-4249.
- [28] Nazeeruddin M K, Kay A, Grätzel M. Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115 (14): 6382-6390.
- [29] Ito S, Murakami T N, Comte P, et al. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10% [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516 (14): 4613-4619.
- [30] Yang S M, Kou H Z, Wang H J, et al. The photoelectrochemical properties of N3 sensitized CaTiO<sub>3</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55 (1): 305-310.
- [31] Yang S M, Kou H Z, Wang H J, et al. The enhanced photoelectric conversion efficiency of N3 sensitized Mg-TiO<sub>3</sub> modified nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes [J]. *Colloids Surf A*, 2009, 340 (1-3): 182-186.
- [32] Katoh R, Furube A, Kasuya M, et al. Photoinduced electron injection in black-dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17 (30): 3190-3196.
- [33] Ooi K, Miyai Y, Sakakihara J. Mechanism of lithium (1+) insertion in spinel-type manganese oxide. Redox and ion-exchange reactions [J]. *Langmuir*, 1991, 7 (6): 1167-1171.
- [34] O'Regan B, Moser J, Anderson M, et al. Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation[J]. *J Phys Chem*, 1990, 94 (24): 8720-8726.
- [35] Yum J H, Nakade S, Kim D Y, et al. Improved performance in dye-sensitized solar cells employing TiO<sub>2</sub> photoelectrodes coated with metal hydroxides [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110 (7): 3215-3219.
- [36] Niinobe D, Makari Y, Kitamura T, et al. Origin of enhancement in open-circuit voltage by adding ZnO to nanocrystalline SnO<sub>2</sub> in dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109 (38): 17892-17900.
- [37] Rosenbluth M L, Lewis N S. 'Ideal' behavior of the open circuit voltage of semiconductor/liquid junctions [J]. *J Phys Chem*, 1989, 93 (9): 3735-3740.



# Influence of Tert-Butylpyridine on the Band Energetics of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrodes and the Photoelectrochemical Properties of Dye-Sensitized Electrodes

YANG Shu-ming\* , WANG Ji-chao, KOU Hui-zhi, XUE Hong-bin, WANG Hong-jun  
GUO Yu-ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Applied Chemistry, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, Henan, China)

**Abstract:** The flat band edges ( $E_{fb}$ ) of nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes in electrolyte solutions with tert-butylpyridine (TBP) of different concentrations have been determined with spectroelectrochemical technique. TBP played a role in band energetics of nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes. The  $E_{fb}$  values of  $-2.25$ ,  $-2.46$  and  $-2.62$  V were determined in three  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) acetonitrile electrolytes which contain  $0$ ,  $0.2$  and  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBP respectively. The addition of Li<sup>+</sup> ions shifted  $E_{fb}$  positively. The  $E_{fb}$  values of  $-1.12$ ,  $-1.22$  and  $-1.30$  V were determined in three  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LiClO<sub>4</sub> acetonitrile electrolytes which contain  $0$ ,  $0.2$  and  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBP respectively. The trap state distribution was investigated by the measurements of time resolved current. The total trap state densities of  $3.52 \times 10^{16}$ ,  $3.18 \times 10^{16}$  and  $3.37 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  were determined in three  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBAP acetonitrile electrolytes which contain  $0$ ,  $0.2$  and  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBP respectively, with trap distribution maximum located at  $-1.99$ ,  $-1.89$  and  $-1.85$  V. The addition of Li<sup>+</sup> ions also reduced the trap state densities. The total trap state densities of  $8.39 \times 10^{15}$ ,  $1.11 \times 10^{16}$  and  $9.22 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  were determined in three  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LiClO<sub>4</sub> acetonitrile electrolytes which contain  $0$ ,  $0.2$  and  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  TBP respectively with trap distribution maximum located at  $-0.72$ ,  $-0.84$  and  $-0.95$  V. Finally the nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes were sensitized with dye N3 and their photoelectrochemical properties were studied in electrolytes with TBP of different concentrations. Experiment results showed that as the concentration of TBP increased, the photoelectric conversion efficiency increased due to improved  $V_{oc}$ .

**Key words:** dye sensitized TiO<sub>2</sub> electrode; TBP; spectroelectrochemistry; band energetics; trap state