

纳米 SnO₂/TiO₂ 半导体薄膜电极的制备及其光电响应性能

赵玮婷 徐瑞芬 付国柱

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要: 采用化学沉积和电镀的方法在 ITO 导电玻璃表面制备 SnO₂/TiO₂ 纳米半导体薄膜电极,用 SEM, XRD 进行了物性表征,并用光电流-时间曲线、循环伏安法研究了薄膜电极光电流响应随时间、电压的变化情况。研究结果表明,SnO₂ 的掺杂有助于 TiO₂ 薄膜表面产生的气孔孔径增大,数量变多。此法可制备具有多孔、粒径小于 100 nm 的纳米 SnO₂/TiO₂ 半导体薄膜电极。与纯纳米 TiO₂ 薄膜电极相比,在光照条件下 SnO₂ 的掺杂使得复合薄膜电极在阳极峰电位下的阳极峰电流的响应程度明显大于纯纳米 TiO₂ 薄膜电极响应程度,有利于提高光生载流子的运输和分离效率,并从机理上阐述了光电流响应的提高归因于不同能级半导体之间的耦合效应。

关键词: SnO₂/TiO₂; 薄膜电极; 耦合效应

中图分类号: TN304

纳米 TiO₂ 多孔膜电极将纳米 TiO₂ 粒子直接制备在导电基体材料上,使其保持纳米 TiO₂ 粒子的光物理化学特性,在光电化学太阳能电池的研究中具有较高的光电转换效率^[1]。但是由于 TiO₂ 的带隙较宽,光吸收仅局限于紫外区^[2],因此需要对 TiO₂ 半导体进行掺杂和表面修饰,使 TiO₂ 薄膜电极的光化学活性得到扩展。目前采用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 复合体系如 WO₃/TiO₂^[3], Fe₂O₃/TiO₂^[4], CeO₂/TiO₂^[5]等已有文献报道,但通过化学沉积和电镀的方法复合成膜并用电化学测试手段对纳米 TiO₂ 复合体系薄膜电极的微观结构、光电流响应等方面的研究的文献报道还不多。

为了进一步研究和改善 TiO₂ 纳米复合膜电极的光电-光催化性能,加深对化学沉积和电镀法制备 TiO₂ 纳米复合膜电极的理解和认识,本文选用带隙宽度与之相差较大的 SnO₂ 作为掺杂剂,制备 SnO₂/TiO₂ 纳米半导体薄膜电极。用 SEM 测试了薄膜电极的表面形貌,并在光电流-时间、循环伏安等电化学测试方法的基础上研究了 SnO₂/TiO₂ 纳米薄膜电极的光电化学性质,对比了纯纳米 TiO₂ 半导体薄

膜电极和纳米 SnO₂/TiO₂ 复合半导体薄膜电极在光电流响应性质上的不同;然后结合 SnO₂ 与 TiO₂ 的能级模型讨论了 SnO₂ 掺杂有利于 SnO₂/TiO₂ 复合薄膜电极光电流响应提高的原理。

1 实验部分

1.1 纳米薄膜电极的制备过程

1.1.1 TiO₂ 和 SnO₂/TiO₂ 复合薄膜电极的准备

依次将 1 mL 冰乙酸、乙酰丙酮、分散剂(试剂均为分析纯),0.4 g 纳米改性 TiO₂ 粒子(金红石型,20~50 nm、实验室自制)混合,放入超声波中超声分散 20 min,后加入 5 mL 钛酸四丁酯,于玛瑙研钵中继续研磨约 30 min,将溶液混合均匀,待用。

1.1.2 涂膜过程

预先加热 1.0 cm × 1.5 cm ITO 导电玻璃,并两边用胶带将玻璃片固定,滴加 2~3 滴上述溶液,用玻璃棒沿胶带滚动使其展开均匀(玻璃的方块电阻为 30 Ω/□)。

1.1.3 煅烧过程

在真空烘箱中 80 ℃ 下干燥 15 min,然后在马弗炉中控制温度在 440~460 ℃ 范围内,加热 30 min,干燥冷却后即得到白色半透明的 TiO₂ 薄膜电极,表观面积为 1.0 cm²。重复上述操作,涂膜 3 次即得到本实验所需的 TiO₂ 薄膜电极。

1.1.4 恒电位镀膜

采用三电极法,对电极为 Sn 片,参比电极为饱和甘汞电极。在 0.05 mol/L 的 SnCl₄ 溶液中,用 HCl 调节 pH 值至 2,恒定电位于

收稿日期: 2004-06-16

基金项目: 北京市科委功能性无机纳米材料项目 (H010410070112)

第一作者: 女,1980 年生,硕士生

E-mail: niniq@126.com

0.2 V 下 1.5 h, 在 TiO₂ 薄膜电极表面得到一层均匀的 SnCl₂ 膜。用去离子水清洗后在室温下干燥, 在空气氛围中 SnCl₂ 膜易氧化, 用马弗炉控制温度在 440 ~ 460 范围内, 加热 30 min, 得到本实验所需的 SnO₂/TiO₂ 复合薄膜电极, Sn 与 Ti 质量比为 1:4。

1.2 纳米薄膜物性分析测试

X 射线衍射仪, 日本理学 D/max-r A, 铜靶, 石墨单色仪, 测定薄膜物质的晶型结构; SX-40 扫描电镜, 测得 SnO₂/TiO₂ 纳米薄膜的微观表面形貌。

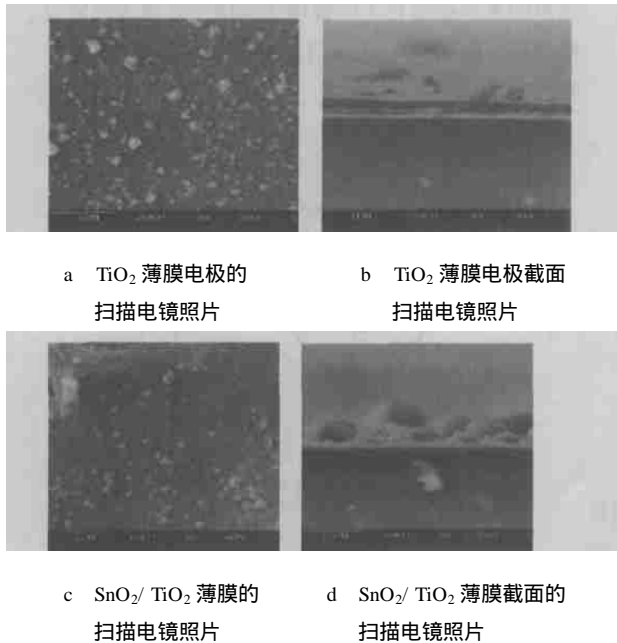
1.3 光电化学和循环伏安实验

薄膜的光电性能测量和循环伏安测试均采用三电极法。对电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极; 电解质溶液为 I₂/KI 溶液。光源为高压汞灯 (250 W, 365 nm, 北京光特特种灯具厂)。恒电位仪 Model 273, 使用 M352, M270 电化学测试软件包, 实验数据用 Origin7.0 软件进行处理。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的物理性质表征

为了能直观地观察到 TiO₂ 薄膜电极、SnO₂/TiO₂ 薄膜电极的表面形貌, 以及薄膜表面颗粒的尺寸, 文中用 SEM 对 TiO₂ 薄膜、SnO₂/TiO₂ 薄膜进行了表征。其扫描结果如图 1 所示。



a TiO₂ 薄膜电极的扫描电镜照片 b TiO₂ 薄膜电极截面的扫描电镜照片
c SnO₂/TiO₂ 薄膜的扫描电镜照片 d SnO₂/TiO₂ 薄膜截面的扫描电镜照片

图 1 薄膜的扫描电镜照片
Fig. 1 SEM photograph of film

通过图 1a 和 1c 可以观察到 TiO₂ 薄膜和 SnO₂/TiO₂ 薄膜表面组成粒子的粒径均较小, 含有

很多均匀分散的小于 100 nm 的纳米粒子。通过图 1b 和 1d 可清晰比较出 SnO₂/TiO₂ 薄膜表面多孔, 粗糙度很高, 比表面积较大。从上可以得知, 采用电镀成膜和化学沉积的方法, SnO₂ 的掺杂有助于 TiO₂ 薄膜表面产生的气孔孔径增大, 数量变多。

XRD 分析表明 (如图 2 所示), 除锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰外, 还在 2θ = 33.878°, 51.960°, 54.863 等处出现了四方晶系 SnO₂ 的特征衍射峰。这说明薄膜电极的组成物质主要为四方晶系 (金红石型) SnO₂ 和锐钛矿型 TiO₂。

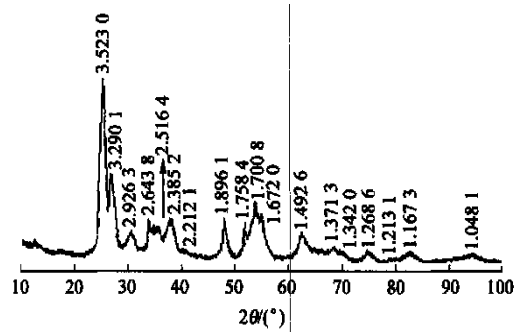


图 2 SnTi 粒子的 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of SnTi

2.2 薄膜电极的光电化学特性

2.2.1 光电流-时间曲线的测试 对比图 3a 和 3b,

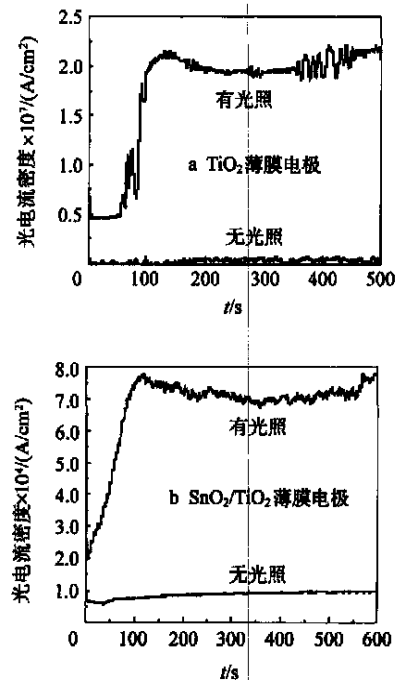


图 3 薄膜电极光电流-时间曲线

可以看出在无光照条件下, 纳米 TiO₂ 和 SnO₂/TiO₂

薄膜电极的光电流均与时间无关。在有光照的条件下, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜电极对光响应产生的光电流明显大于纯 TiO_2 薄膜电极, 而且产生光电流所需响应时间也明显缩短。众所周知, SnO_2 的导带电势约为 $+0.45\text{ eV}$, 而 TiO_2 的导带电势约为 -0.5 eV 。由于 TiO_2 吸收紫外光产生电子-空穴对后, 电子向 SnO_2 的导带转移, 而空穴则留在 TiO_2 的价带或被捕获参与反应, 从而促进了 TiO_2 电子-空穴的分离, 提高光催化效率, 使得薄膜表面的光生载流子密度增大, 光电流提高。虽然 SnO_2 本身不具有良好的光电效应, 但与 TiO_2 的复合降低了光电化学体系中薄膜电极产生的暗电流、反向电流的生成, 减小了光生电子-空穴的复合, TiO_2 的光生电子-空穴的分离效率明显提高, 这与实验结果完全吻合。

2.2.2 循环伏安曲线的测试 从图 4a, 4b 的循环

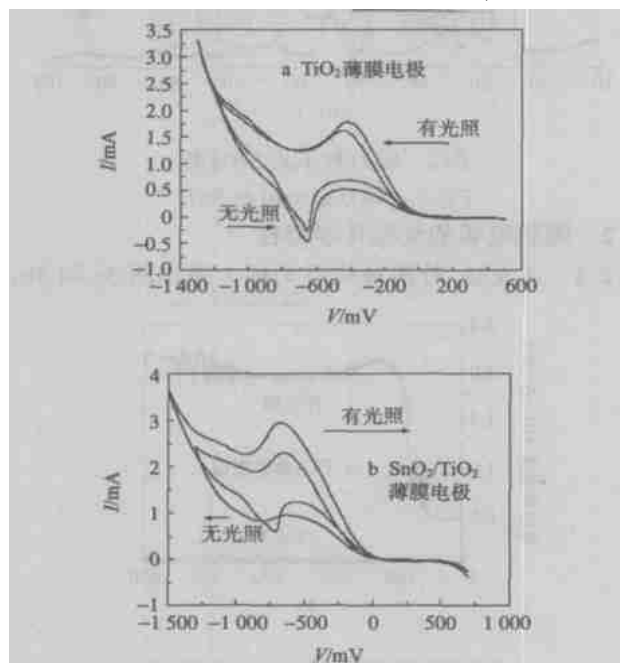


图 4 薄膜电极循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram of I^- and I_2 couple in aqueous solution

伏安曲线可知在有光照的条件下, 薄膜电极在阳极区表现出明显的光电流。通过薄膜电极循环伏安测试的对比, 在光照条件下, 复合薄膜电极在阳极峰电位下的阳极峰电流的响应程度明显大于纯纳米 TiO_2 薄膜电极。同时, 在有光照的条件下, 薄膜电极表现出明显的阳极光电流, 显示了薄膜电极为 n 型半导体的典型特征。这一点与文献报道^[6]一致。其中, 阳极峰产生的原因是由于空穴进入溶液和 I^-

发生氧化反应。随着氧化反应进行, 微粒表面薄膜电极空隙内 I_2 浓度增加, 从而降低了体系的氧化电流。而还原峰出现的原因是电子进入溶液和 I_2 发生还原反应; 同样随着还原反应的进行, 微粒表面 I^- 浓度增加从而使得还原电流减小, 出现了阴极电流峰。这种现象表明了光生电子既可向溶液中转移, 也可向 ITO(氧化铟锡) 电极转移, 光生电子的这两种反向转移的性质是纳米薄膜的特点之一。

根据图 4a, 4b 的循环伏安曲线, 可以判断出电极反应的可逆程度^[7]。图 4a 中纳米 TiO_2 薄膜电极的阳极氧化反应大于阴极还原反应, 属于非可逆反应, 该反应中电流的大小是由物质传输过程决定的。而图 4b 中, 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合薄膜电极在非光照和光照条件下均属于可逆电极反应, 这时物质的传输是控制步骤, 意味着随着物质传输速度的增大, 该向电极反应的速度也随之增大。

2.3 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜电极光电流的机理

通过以上分析, 可以看出 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 的复合可显著改善单一纳米 TiO_2 薄膜体系的光电流响应效果, 除了使其光照时最大光电流值增大外, 还可使得纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合薄膜在紫外光源光照时迅速产生光电流的时间减小到 5 s, 同时达到第一个最大光电流值的响应时间也缩短了 30 s 左右, 产生这一现象的根本原因在于能带耦合效应^[8]。图 5 的能级模型可以说明产生这一情况的原因, 图中 CB 为导带, VB 为价带。

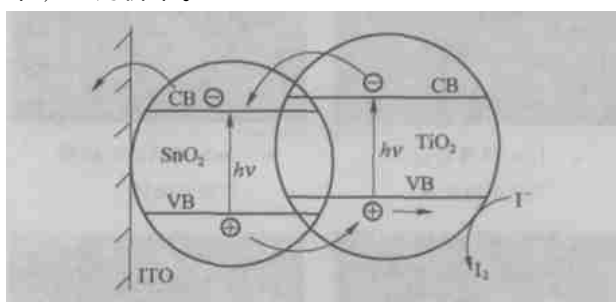


图 5 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 体系内电荷激发与分离机理

Fig. 5 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ energy level model

由于 SnO_2 带隙 (3.8 eV) 比 TiO_2 (3.2 eV) 宽, 且 SnO_2 的导带比 TiO_2 的导带低, 使得光激发到 TiO_2 的电子很容易注入到 SnO_2 导带上, 从而增加了向 ITO 电极传递的电子密度。激发以后价带产生的空穴向电极/溶液界面传递和电解质中的 I^- 发生氧化反应, 这种结构提高了光生载流子的分离效率, 抑制了电子空穴对的复合。 Sn^{4+} 的掺入减少了电子空

穴对的复合,促进电子-空穴的分离,延长了电荷的寿命,从而使光电流提高。另外由于 SnO₂ 与 TiO₂ 之间形成的能垒可以阻止光生电子向电解质溶液中传递,降低了电极与溶液界面还原电极反应的法拉第电流,从而提高了电极的阳极光电流。

从图 1b, 1d 的 SEM 分析中,也不难发现纳米 SnO₂/TiO₂ 薄膜中微孔多,含有均匀分散的纳米氧化物粒子,物质之间发生能带耦合,导致光生电子从 TiO₂ 转移到 SnO₂ 表面,空穴则向相反的方向移动,起到了对空穴和电子分离的导流作用,有利于提高空穴和电子的分离效率,从而也提高了薄膜电极的光电流响应强度。通过图 3a, 3b 的光电流-时间曲线的对比,可明显的观察到这一现象。所以,这种复合纳米薄膜电极的结构显示了比单一 TiO₂ 薄膜电极更快的光电流响应时间和更好的光电转化效率。

3 结论

经 SEM 分析,本文制备的纳米 SnO₂/TiO₂ 薄膜电极表面组成粒子的粒径较小,薄膜表面多孔,粗糙度很高,比表面积较大。加入 20~50 nm TiO₂ 粒子,能促进得到晶型混杂的薄膜材料,该薄膜有利于对光的吸收和光电子-空穴的分离。

SnO₂/TiO₂ 半导体材料的能带耦合效应,使 TiO₂ 表面产生电子与空穴的有效分离,其上的纳米氧化物粒子均匀分散,起到了对空穴和电子分离的导流作用,从而提高了薄膜电极的光电流响应强度。

参 考 文 献

- [1] O' Regan B, Grätzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. Nature, 1991, 353(2): 737 - 740
- [2] Lee Sanghyun, Jun Yongseok, Kim Kang-Jin. Modification of electrodes in nanocrystalline dye-sensitized TiO₂ solar cells[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2001, 65(1): 193 - 200
- [3] Keishi N, Toshio Tsuchiya. Electrochromic thin films prepared by sol-gel process[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2001, 68(3 - 4): 279 - 293
- [4] Wang Y Q, Cheng H, Ma J M. The photo electrochemical properties of composite titanium dioxide and ferric oxide nanocrystalline electrodes[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1999, 15(4): 222 - 227
- [5] Ghodsi F E, Tepehan F Z, Tepehan G G. Study of time effect on the optical properties of spin-coated CeO₂-TiO₂ thin films[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2001, 68(2): 355 - 364
- [6] 罗瑾, 苏连永, 谢雷. 二氧化钛纳米微粒膜光电化学行为的研究[J]. 物理化学学报, 1998, 14(4): 315 - 319
- [7] 滕岛昭, 相泽益男, 井上轍著. 电化学测定方法[M]. 陈震, 姚建年译. 北京: 北京大学出版社, 1995, 110 - 137
- [8] 刘平, 周廷云, 林华香, 等. SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂的耦合效应[J]. 物理化学学报, 2001, 17(3): 265 - 269

Preparation of SnO₂/TiO₂ nanocrystalline film electrodes and their photoelectric response performance

Zhao Wei-ting Xu Rui-fen Fu Guo-zhu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using chemical deposited and electroplated processes on ITO SnO₂/TiO₂ nanocrystalline film electrodes were prepared. The nanocrystalline film electrodes were characterized by SEM and XRD. The size of SnO₂/TiO₂ particle is less than 100 nm. The photoelectric response performance was investigated by electrochemical methods, such as photocurrent-time curve and CV curve. The results show that the addition of SnO₂ to the resultant film increases the size of the pores and the molecular weight. And it shows that the photoelectric conversion activities of SnO₂/TiO₂ nanocrystalline film electrodes are higher significantly than that of pure TiO₂ electrodes. Due to the hetero-phase coupling effect of nano-particles, SnO₂/TiO₂ nanocrystalline film electrodes can enhance the photoelectric conversion activity. These effects of the composite film electrodes are all attributed to the charge separation and transportation. This system is beneficial in the increased photo-produced and transform.

Key words: SnO₂/TiO₂; film electrode; coupling effect

(责任编辑 朱晓群)