

Properties of Codoped Nano-TiO₂ Thin Films

Chang Liu, Suhua Duan, Daorong Li, Kunfeng Zhang, Xia Wang, Baoling Fang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001

Abstract: Zinc, carbon and nitrogen-codoped nano-TiO₂ gelatins were prepared by sol-gel method. Zinc, carbon and nitrogen-codoped nano-TiO₂ complex films were prepared with the obtained gelatins used to coat the surface of cleaned glass slides by several times of dipping-lifting procedure, followed by natural seasoning at room temperature and calcined. The structure and properties of the doped nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-Vis spectroscopy, photoluminescence spectra (PL) respectively. The Influence of Zn²⁺-TiO_xN_yC_z films for solid-state dye-sensitized solar cells(DSSCs) was investigated by electrochemical workstation. It was revealed that the nanoparticles of the films have a good dispersion characteristic and uniform orbicular shape. The absorption edges of UV—Vis spectra exhibited a noticable red shift when the TiO₂ films were codoped with Zinc, carbon and nitrogen. The PL image showed that codoping of Zinc, carbon and nitrogen in nano-TiO₂ inhibited recombination of free pairs and raised the photoelectric conversion efficiency of nano-TiO₂.

Keywords: Titanium oxide; Zinc doped; Photoelectric conversion efficiency

复合改性纳米 TiO₂ 膜电极性能研究

刘畅, 段素华, 李道荣, 张坤峰, 王霞, 方宝岭

河南工业大学化学化工学院 郑州 450001

摘 要: 采用溶胶—凝胶法制备 Zn²⁺-TiO_xN_yC_z 复合膜, 浸渍-提拉法将其镀膜于导电玻璃表面, 干燥、煅烧得 Zn²⁺-TiO_xN_yC_z 薄膜电极。借助 XRD、SEM、UV-Vis 及 PL 等手段对样品结构进行了表征, 并用光电化学测试技术研究了样品薄膜电极对准固态太阳能电池的性能影响。结果表明, Zn²⁺-TiO_xN_yC_z 复合膜粒子分散均匀, 形貌规则, 紫外吸收带明显红移, 可有效地抑制电子-空穴的复合, 延长光生电子和空穴的寿命, 大大提高 DSSCs 的光电转换效率。

关键词: 二氧化钛; 锌掺杂; 光电转换效率

引言

能源危机和环境污染是人类在 21 世纪面临的两大挑战, 开发和利用可再生绿色能源已成为人类社会所面临的重大课题^[1]。二氧化钛(TiO₂)作为一种光催化剂, 因其无毒、催化活性高、稳定性好以及抗氧化能力强等优点, 已成为目前最引人注目的环境净化材料之一, 广泛应用于环境保护各个领域^[2]。为了提高 TiO₂ 对太阳能的利用率, 人们通过金属、非金属元素掺杂, 半导体复合及染料敏化等方法扩展 TiO₂ 的光谱光响应, 提高其自身光生电子-空穴的分离效率, 同时, 设法抑制电子-空穴的复合, 从而有效提高光电转换效率^[3-7]。本文采用溶胶—凝胶法制备 Zn²⁺-TiO_xN_yC_z 复合膜, 研究了 Zn²⁺-TiO_xN_yC_z 的晶型结构、元素组成, 对紫外—可见光的响应范围, 及其对 DSSC 的性能影

响。

1. 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

实验试剂: 四氯化钛, 尿素, 氨水, 氯化锌

实验仪器: 日本岛津 XP-7000 型粉末 X 射线衍射仪, 日本 JSM-6490LV 型电子扫描显微镜 (SEM), 日本岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计, Varian 公司 Cary Eclipse 荧光分光光度计, 上海辰华仪器公司 430-A 型微机电化学分析系统。

1.2 Zn²⁺-TiO_xN_yC_z 薄膜电极的制备

取 10mL TiCl₄, 加入适量蒸馏水水解, 再加入一定量尿素, 用氨水调至中性, 滴加 0.5mol/L 的氯化锌

溶液, 磁力搅拌 30min, 得到淡黄色凝胶, 静置。放入烘箱中烘干, 取出粉碎后于马弗炉中煅烧 4 小时, 取出研细, 加入分散剂, 搅拌溶解, 得 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 浆料。通过浸渍-提拉法将其镀膜于导电玻璃表面, 干燥, 煅烧固化, 取出。冷却至 80°C 左右, 迅速浸入 0.05mol/L 曙红 Y 的溶液中, 避光放置 24h。

1.3 太阳能电池的组装与测试

采用 0.5mol/L KI 溶液和 0.05mol/L I_2 的混合溶液作为电导液。向电导液中加入聚电解质, 加热搅拌, 直至形成均一粘稠溶液, 然后将其注入 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 复合膜电极和导电玻璃之间, 冷却到室温, 封装后得太阳能电池。采用电化学分析系统测试太阳能电池的 I-V 工作曲线。

2. 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 的 XRD 和 SEM 分析

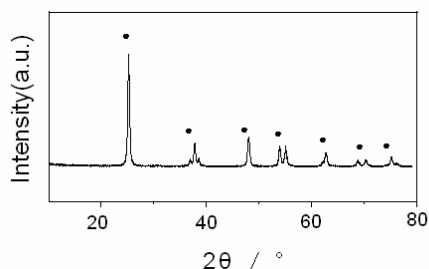


Figure 1. XRD spectra of sample

图 1 样品的 XRD 图 (●—锐钛矿二氧化钛)

样品晶相结构用 XRD 衍射仪测定 ($\text{Cu-K}\alpha$ 线 $\lambda = 0.154178\text{ nm}$), 400°C 时 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 样品的 XRD 测定结果如图 1。晶粒度很小时, 晶粒尺寸的减小可引起衍射峰的宽化^[8], 衍射峰半高处的峰宽度 B (单位: 弧度) 与晶粒尺寸 d 的关系可以用 Scherrer 公式表述:

$$D = (0.89 \cdot \lambda) / (B \cdot \cos \theta_B)$$

结果表明: 样品为纯锐钛矿晶型。其在 $2\theta = 25.4^\circ$ 处的峰是锐钛矿的特征峰, 有明显的宽化; 经粗略计算灼烧样品颗粒的粒径约为 12 nm 。

图 2 为 400°C 时 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 复合膜的 SEM 图, 可见成膜的晶粒形貌多为较规则的球形, 分散性好。样品粒径越小, 光生电子及空穴从 TiO_2 体内扩散到表面的时间越短, 在 TiO_2 体内的复合几率越小, 到达表面的电子和空穴数量越多, 光活性越高^[9-10]。

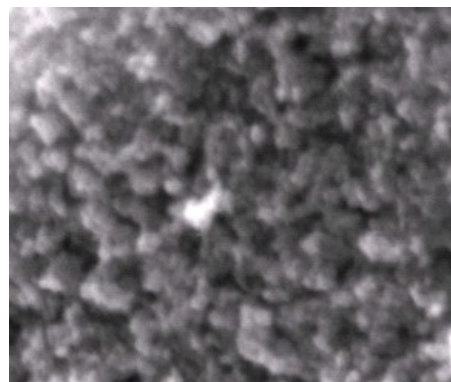


Figure.2 SEM image of the $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$

图 2 样品的 SEM 图

2.2 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 的 Uv-vis 分析

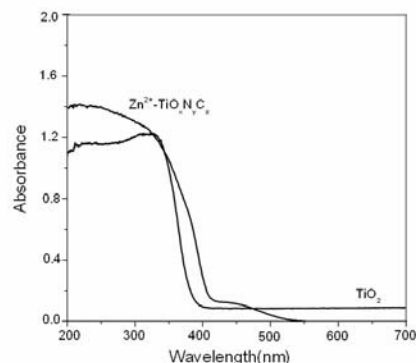


Figure.3 UV-Vis absorbance spectra of sample

图 3 样品的紫外吸收光谱图

图 3 为样品的紫外吸收光谱图。由图可知, 纯 TiO_2 因带隙较宽, 只在紫外光区有吸收 (低于 400 nm), 改性后的 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 样品紫外吸收带明显红移。且在 $200\text{--}380\text{ nm}$ 范围内, $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 的吸收强度明显强于 TiO_2 分析纯的强度。显然, 改性后的 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 有效降低了 TiO_2 的带隙能, 使可见光吸收向长波方向移动, 大大提高了 TiO_2 的可见光响应范围^[11]。

2.3 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 的荧光分析

图 4 为样品的荧光光谱图。因荧光强度变化可用来揭示半导体材料中载流子捕获、迁移、转化的效率, 低荧光发射强度意味着低电子对复合率, 高电子空穴对分离效率^[12]。如图所示, 438 , 482 与 526 nm 三个峰出现在 $350\text{--}450\text{ nm}$ 与 $350\text{--}450\text{ nm}$ 两个区域内。 438 nm 处吸

收峰归属于 TiO_2 本身带隙吸收峰, 482与526 nm处的吸收峰归属于氧原子产生的空穴捕获电子, 产生的空穴^[13]。由于PL光谱通常用于揭示半导体材料中载流子捕获、迁移、转化的效率, 低荧光发射强度意味着低电子对复合率, 高电子空穴对分离效率。如图所示, 改性后的 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 荧光强度要明显低于纯 TiO_2 的荧光强度, 这说明样品 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 能够有效地抑制电子-空穴的复合, 延长光生电子和空穴的寿命, 导致材料光活性明显提高。

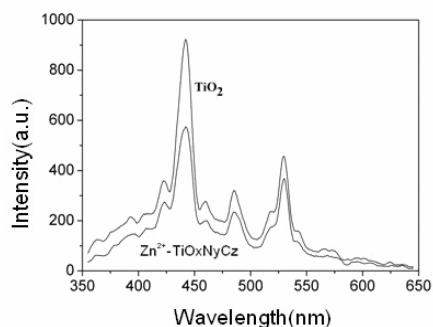


Figure.4 PL of sample

图4 样品的荧光光谱图

2.4 DSSC 的性能测试

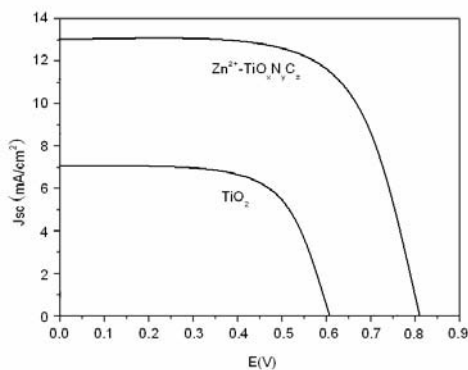


Figure.5 The I-V line of DSSC

图5 样品薄膜电池的 I-V 曲线

图5为样品薄膜电池的I-V曲线。由图可看出与纯 TiO_2 电极相比, 样品 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 薄膜电池光电转换效率有明显的提高。同时, 短路电流、开路电压及填充因子也随之而增大, 光电转换效率达到7.79%。这说明改性后的 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 薄膜有助于提高DSSC的光电转换性能。

3. 结论

采用溶胶-凝胶法制备了锌掺杂氮碳改性纳米 TiO_2 复合膜, 对其进行了结构表征, 及其对DSSC性能的影响。结果表明, 改性后的 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ 粒径减小, 颗粒分布更均匀, 降低了 TiO_2 的禁带宽度, 使其可见光吸收光谱红移, 明显降低了电子对复合率, 提高了电子空穴对分离效率, 从而显著提高 J_{sc} 和 V_{oc} , 使DSSC的光电转换效率大大提高。

References(参考文献)

- [1] Hu L, Dai S, Wang J, et al. Microstructure design of nanoporous TiO_2 photoelectrodes for dye-sensitized solar cell modules [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111 (2): 358-362.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238:37-38.
- [3] Liu Yan, Sun Dezhi. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2007, 72: 205.
- [4] Cameiro J O, Teixeira V, Portinha A, et al. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 138: 144
- [5] ZHENG Huai—li, ZHANG Jun-hua, LI Hong, et al(郑怀礼, 张峻华, 李宏, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(12): 2065.
- [6] LIU Bao-shun, HE Xin, ZHAO Xiu-jian, et al(刘保顺, 何鑫, 赵修建, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)* 2006, 26(2): 208.
- [7] Kuroda Y, Mori T, Yagi K, et al. *Langmuir*, 2005, 21(17): 8026.
- [8] Sahi A, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible—light photo catalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293 (13): 269-271.
- [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, 2001, 293(5528): 269
- [10] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2003, 42(4): 403
- [11] Selvam K, Muruganandham M, Muthuvel I, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 128(1): 51
- [12] Lin Y H, Wang D J, Zhao Q D. [J]. *Phys.Chem.B*, 2004, 108: 3202.
- [13] Li D R, Sun L N, Hu C W, et al. Simple Preparation of the Photocatalyst of Sn^{2+} -doped Titania[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2006, 17(8): 1089-1092.