

用于染料敏化太阳能电池的铌、氟双 掺杂二氧化钛微球

高明琦^{1,2}, 徐友龙^{1,2}, 白杨^{1,2}

(1. 西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学国际电介质研究中心, 710049, 西安)

摘要: 为了提高染料敏化太阳能电池的性能, 对其光阳极半导体材料进行了改性. 用一步水热法制备了铌、氟双掺杂二氧化钛(NFT)微球, 它是由多层纳米管和纳米颗粒组合在一起形成的微米级球状颗粒. 这种特殊的结构使得用 NFT 材料制作的光阳极具有较大的表面积, 有利于染料吸附. NFT 的结晶性比未掺杂的二氧化钛显著增强, 且结晶度随掺杂量的增加而增强, 有利于提高其中的电子迁移速率并降低表面极化, 因此有助于提高染料敏化电池的短路电流密度和开路电压. 入射单色光子-电子转换效率(IPCE)的测试结果表明, NFT 制备的电池在可见光范围内的转换效率有显著提高, 在紫外波段的本征转化效率也有一定提高, 电池的整体转换效率比未掺杂时提高了38%.

关键词: 二氧化钛微球; 铌; 氟; 双掺杂; 太阳能电池

中图分类号: O649.1; TQ134.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)12-0087-05

Nb, F-Doped Titanium Micro-Beads Used in Dye Sensitized Solar Cells

GAO Mingqi^{1,2}, XU Youlong^{1,2}, BAI Yang^{1,2}

(1. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. International Dielectric Materials Research Center, Xi'an 710049, China)

Abstract: Photoanode semiconductor materials are modified to improve the performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs). Niobium and fluorine doped titanium dioxide (NFT) micro-beads that contain multilayer nanotubes and nanoparticles are synthesized via a one-step sol-gel hydrothermal method. The surface area of these beads is increased by the special nano-structure, so as the adsorption of dye is promoted. In addition, the crystallinity of NFT is increased with the increase of doping content compared to undoped titanium dioxide, which improves the electronic diffusion and reduces the surface polarization. As a result, the open circuit voltage and short circuit photocurrent density of DSSCs are increased. Tests on monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE) show that the optical quantum efficiency of NFT fabricated DSSCs is improved significantly at visible light region and is also enhanced at ultraviolet range. Consequently, the overall conversion efficiency of the DSSCs with NFT has a 38% increase over that of DSSCs with undoped TiO₂.

Keywords: TiO₂ micro-beads; niobium; fluorine; doped; solar cells

在对染料敏化电池(DSSCs)的研究中, 很多研究者^[1-3]对其光阳极半导体薄膜材料表现出极大的

关注. 这些光阳极半导体材料主要是利用其巨大的表面积来吸附单分子层染料, 同时也是电荷分离和

收稿日期: 2011-06-28. 作者简介: 高明琦(1981—), 女, 博士生; 徐友龙(通信作者), 男, 教授, 博士生导师.

网络出版时间: 2011-10-18

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20111018.1150.010.html>

传输的载体. 到目前为止, 性能最为优良的光阳极半导体材料仍然是 TiO_2 ^[1]. 当染料分子捕获光子并将电子注入到 TiO_2 的导带层时, 电子的扩散过程尤为重要. 快速的电子迁移速率是提高光阳极半导体性能的重要因素. 在传统的纳晶薄膜电极中, 人们利用纳米颗粒的结构提供了巨大的表面积, 还可以利用大小颗粒多层沉积来增强对光的散射吸收, 但是由于颗粒之间并非紧密堆积, 电子传输到集流体的路程增加, 而且颗粒之间界面众多, 传输的电子会损失很大, 导致电池内阻增加. 对于阵列纳米棒或纳米管结构而言, 电子很容易沿着纳米棒传输到导电层^[4], 但同时这种结构导致电极比表面积有限, 不能更好地发挥 DSSCs 巨大表面积转化光能量的优越性. 因此, 有人提出制作一种由很多纳米颗粒共结晶的微球^[5-6], 然后把这些 TiO_2 微球制备成光阳极. 这种 TiO_2 微球具有很高的电导率, 又能提供可观的比表面积. 在为了提高 TiO_2 的导电性而做出的改性中, 掺杂是一种重要方式. 有很多研究者^[7-10]通过对 TiO_2 掺杂诸如 Nb、Mo、V 等金属离子^[7-8]或者负离子 $\text{F}^{[9-10]}$, 从而改善其导电性. 常见的掺杂只是一次掺杂一种离子, 多种离子同时掺杂改性非常少见^[11-12], 而阴阳离子同时掺杂目前未见报道. 本文通过一步水热合成的方法制备了一种 Nb、F 双掺杂、由多层纳米管和少量纳米颗粒组成的 TiO_2 微球, 然后用它组装成单层膜染料敏化电池, 其性能较未掺杂的纯 TiO_2 颗粒制备的电池性能有显著提高.

1 实验

1.1 TiO_2 微球的制备

将钛酸四丁酯溶于乳酸中配制成 TiO_2 前驱体溶液, 然后将溶有氧化铌的氢氟酸溶液加入其中. 在用氢氟酸溶解氧化铌的时候, 根据反应方程式



可知, 产物中的 Nb 和 F 的摩尔比为 1 : 5. 本文以下提及掺杂比例时是指 Nb 掺入 TiO_2 中的摩尔分数. 在持续搅拌中向上述溶液中加入适量去离子水, 配成 Ti 浓度为 0.5 mol/L 的溶胶溶液后静置一夜. 然后, 将溶胶装入反应釜中, 先加热到 110 °C 并保温 20 h 进行凝胶化, 然后再加热到 180 °C 恒温一段时间以便反应完全. 水热反应后, 将产物在水和乙醇中超声后离心, 反复若干次, 最后将离心物在 50 °C 空气中烘干一夜, 得到掺杂了 Nb、F 的 TiO_2 球状颗粒 (NFT). 做对比的纯 TiO_2 (TO) 中没有加入溶有氧化铌的氢氟酸溶液, 其他步骤相同.

1.2 电池制备

将 TiO_2 制备成浆料, 用丝网印刷的方式在已经清洗过并被覆有 TiO_2 致密膜的 FTO (NSG, 2.2 mm, 方块电阻 15 Ω) 玻璃上刷上一层 TiO_2 薄膜, 控制丝网印刷机的参数保持一致, 且每个样品都只印刷一层薄膜, 然后将薄膜放到 120 °C 的烘箱中 8~10 min, 之后在 500 °C 的管式炉中烧结 0.5 h. 烧结后所有的薄膜厚度都保持在大约 5 μm 左右. 将得到的电极浸没在 70 °C、40 mmol/L 的 TiCl_4 水溶液中 30 min 进行后处理, 然后取出晾干再在 500 °C 下烧结 0.5 h. 当电极温度降至 80 °C 时, 将其浸入 0.5 mmol/L 的 N719 染料 (Solaronix) 的乙醇溶液中 24 h. 之后取出电极并用乙醇清洗掉表面残存的多余染料, 得到光阳极. 将此光阳极与镀铂的对电极组装成电池, 中间用 25 μm 的密封胶密封, 注入电解液. 电解液为 LiI/I_2 的乙腈溶液.

1.3 测试

为确认样品的物相结构, 以 X 射线衍射仪 (PRO) 进行 X 射线衍射 (XRD) 分析测试. 实验条件: $\text{Cu K}\alpha 1$ 入射光 ($\lambda = 0.154\,056\text{ nm}$), 扫描范围 2θ 在 10°~80°, 管压 40 kV, 管流 40 mA.

对样品的形貌、尺寸和颗粒分布状况进行观察, 用扫描电镜 (SEM) (SSX-550, Shimadzu) 测试. 微观结构用 JEM-200CX 型透射电镜 (TEM) 进行分析. 样品制备: 取少量 NFT 粉末放入样品管中, 加入适量乙醇, 超声分散 10 min, 分散液滴加在铜网衬底上, 干燥后进行测试.

为了研究样品的表面元素的组成和氧化态, 用 AXIS-ULTRA DLD 型光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析. 电子束来自 $\text{Al K}\alpha$ 发射器, 工作功率 90 W, 表面参考电荷为 C 1s, 其结合能 284.6 eV.

为了检测光阳极表面的染料吸附量, 将吸附了染料的光阳极浸入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中 (溶剂为乙醇 : 水 = 1 : 1) 进行染料的脱吸附. 之后用紫外-可见吸收法测量脱吸附溶液的光吸收. 根据朗伯比尔定律, 由 N719 在 515 nm 处的摩尔吸光系数为 $1.41 \times 10^4\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 可以计算出染料的吸附量^[13].

组装后的染料敏化电池的 $I-V$ 性能采用太阳能模拟器 (S150, Sciencetech), 在大气质量数 (AM) 为 1.5、光强为 100 mW/cm² 下测试, 其单色光光子-电子转换效率 (IPCE) 由太阳能电池光谱性能测试系统 (7-SCSpec, Beijing 7-Star) 测试.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

对掺杂后得到的球状颗粒进行 XRD 分析,如图 1 所示.从图中可以看出:①所有的峰位随着掺杂量增加都略微向低峰位方向偏移(如图 1 中的(101)峰),这说明生成的 NFT 随着掺杂量的增加晶粒增大;②衍射峰为典型的锐钛矿相特征峰,峰强度随着掺杂的增加显著增强,说明掺杂有利于 TiO₂ 锐钛矿晶相的生成;③没有掺杂的纯 TiO₂ 在扫描时还有极少的晶红石相,如图 1 中 a 样品的(110)峰即为晶红石相的特征峰,但是掺杂之后晶红石相特征峰消失,变成纯的锐钛矿相,说明铌和氟的掺杂抑制了晶红石相的生成;④掺杂之后会有一些细小的峰出现或峰形更加尖锐,如 38°附近的一组三峰((103)(004)(112))、55°附近的双峰((105)(211))以及 62°附近的双峰((213)(204))等,都是典型的锐钛矿晶相特征峰,这说明掺杂之后晶型更加规则,能够检测出来的信号更完整.

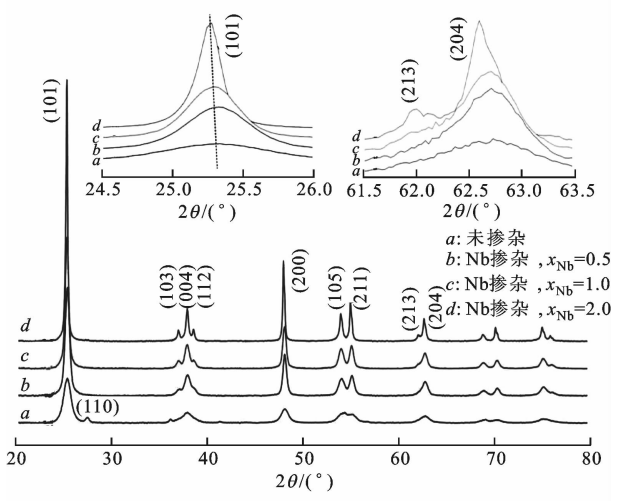


图 1 不同掺杂量以及未掺杂的 TiO₂ 的 XRD 图

2.2 形貌与成分分析

掺杂之后生成的 NFT 形貌不同于传统的 TiO₂ 小颗粒,是微米级的球状.图 2 为 NFT 的 SEM 图,从图 2 可以看到,微球表面有大量纳米管呈“排状”紧密堆积又彼此支撑,在连接处有少量纳米颗粒或不完整的纳米管,这些纳米管和纳米颗粒组成在一起形成了微球形貌.

图 3 为球形 NFT 颗粒超声分散后的纳米管 TEM 图,从中可以观察到纳米管和纳米颗粒以及部分碎裂的纳米管.这些纳米管的直径大多只有 30~40 nm 左右,粗细不太均匀,完整的长度大约为

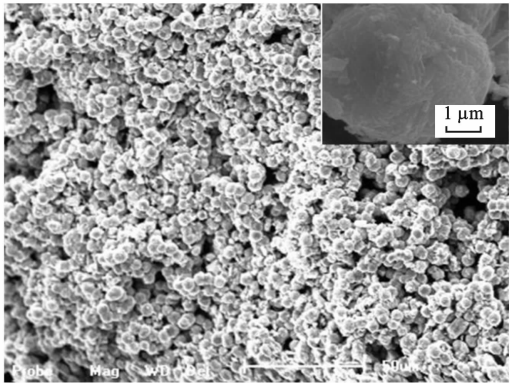


图 2 NFT 的 SEM 图

500 nm,纳米颗粒的粒径则在 50 nm 左右.从图中推测,分解后产物中纳米管的比例比颗粒高,与 SEM 图中表面结构的表现相符.但是,采用同种方法制备的未掺杂的 TiO₂ 依然全都是纳米颗粒,与 P25 类似,直径只有 20 nm 左右,并没有纳米管出现,也没有出现微球结构.这说明,微球结构并不仅仅取决于水热合成的温度与时间的控制,掺杂才是主要因素,而且纳米管的尺寸明显大于纯 TiO₂ 的颗粒尺寸,这与前文中 XRD 的测试结果一致,即 NFT 的晶粒尺寸确实大于 TO 的.

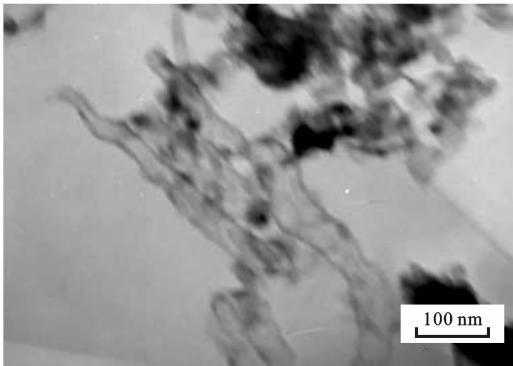


图 3 球形 NFT 颗粒超声分散后的纳米管 TEM 图

对 NFT 粉末进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,其全谱如图 4 所示.从图中对比标准数据可知,样品中除了主要含有 Ti、O 和表面吸附的空气中的 C 元素之外,还有 Nb 3d,Nb 3s 和 F 1s 特征峰.这说明 Nb 和 F 确实掺杂进入了 TiO₂ 的晶格之内,而对其含量进行分析后发现,Nb 和 F 的摩尔比接近 1 : 5,与前文制备的反应方程式中的比例相符.

水热反应的时候 Nb 和 F 的掺杂从本质上改变了所生成的 TiO₂ 的结构,变成了全新的纳米管组成的微球,但是微球的形成机制和原理还有待于进

一步研究.

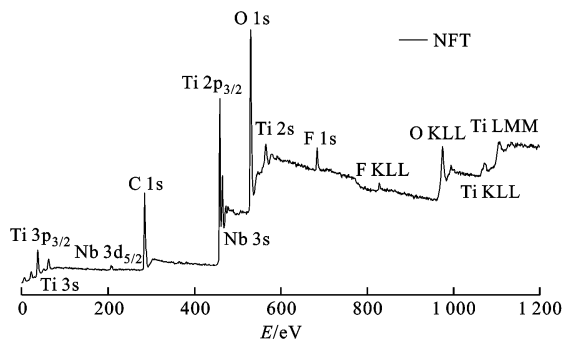


图4 NFT的XPS图谱

2.3 电池的光电性能分析

光电流的产生依赖于电子注入、电荷转移和电荷复合过程^[8]. NFT的结晶性能好,有助于电子注入效率的提高.由于纳米管的结晶规则,管壁内是单晶结构,因此电子在其内部的传输速率更高,而且管和管之间结构比较紧密,接触面积大,界面间会形成良好接触,其间电子传输的速率不会受太大影响,而未掺杂的常规颗粒TO自身尺寸很小,有大量的接触界面,电子在其中传输的过程中因大量的界面存在而极大地减缓了传输速率,甚至在界面区域发生湮灭.所以NFT中的电子迁移速率高于未掺杂的TO中的,这可以有效地减小电池内阻,从而提高电池的开路电压.

对不同材料制作的光阳极进行染料脱吸附测试,发现NFT电极的染料吸附量比未掺杂的TO电极提高56%以上,说明NFT由纳米管组成的球状结构确实能够拥有更大的表面积,因此用这种材料制备的光阳极能够提供更多的表面积与染料接触.提高了染料吸附量就可以在单位时间进行更多的光电转换,有助于电池短路电流的提高.文献^[8]提出,当染料吸附量增加1.2倍时,单色光的IPCE增加了3%,而TO和P25这两种颗粒制备的电极由于很多小颗粒压缩得紧密,很多表面积很难利用,难以发挥其原有表面积的优势.另一方面表面积增加,可使单位面积上的电子极化减弱,有利于提高电池的开路电压.

将3种不同材料制备的电池在标准模拟太阳光下进行测试,其I-V曲线如图5所示.其中NFT样品中掺杂Nb和F的摩尔分数分别为1%和5%.从图中可以看出,NFT制备的电池具有更高的开路电压(0.72 V)和短路电流密度($8.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$),使得它具有高的光电转换效率(3.6%),比不掺杂的

TO制备的电池的转换效率(2.6%)提高了38%,比商用的P25制备的电池的转换效率(2.9%)也要高24%.

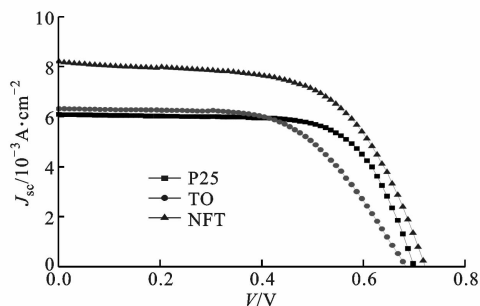


图5 不同材料组装成电池之后的I-V曲线

本文还对电池的IPCE进行了测试,结果如图6所示.从图中可以看出,在可见光范围(400~550 nm),NFT制备的电池的转化效率明显高于TO和P25的,这可以归因于NFT具有更高的电子注入效率和电子迁移速率,而且拥有更高的有效表面积来吸附染料.这也与上面I-V测试的结果一致.

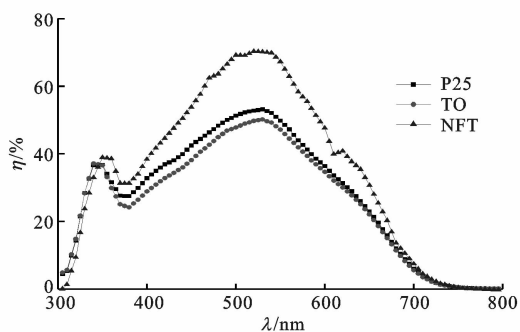


图6 不同材料组装成电池之后的IPCE曲线

当将Nb掺杂到 TiO_2 中时,会使 TiO_2 的平带电势正向移动^[8],降低其费米能级,使得电子注入的驱动电势增加,有效提高电子注入效率,从而提高电池的短路电流密度,这与图5的结果一致,而IPCE的测试结果表明,在紫外波段,NFT的本征转化效率发生红移,也证明了其费米能级有所降低.

3 结论

本文采用一步水热合成法制备了Nb和F的双掺杂 TiO_2 微球,这些微球每一个都是由大量的纳米管和少量纳米颗粒组成的.用这样的 TiO_2 微球制备的光阳极拥有更高的有效表面积,而且掺杂之后 TiO_2 的结晶性明显提高,有利于提高其中的电子迁移率.所以,这种材料制备的单层电池与未掺杂的 TiO_2 颗粒制备的同种电池相比,单色光子-电子

转化效率明显提高,整体转换效率提高了 38%,表明掺杂对电池性能提高有明显效果。

参考文献:

- [1] FERNANDEZ-GARCIA M, MARTINEZ-ARIAS A, HANSON J C, et al. Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(9): 4063-4104.
- [2] XU Chengkun, SHIN P H, CAO Liangliang, et al. Ordered TiO₂ nanotube arrays on transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(1): 143-148.
- [3] FAN Xing, CHU Zengze, WANG Fuzhi, et al. Wire-shaped flexible dye-sensitized solar cells [J]. Advanced Materials, 2008, 20(3): 592-595.
- [4] UCHIDA S, CHIBA R, TOMIHA M, et al. Application of titania nanotubes to a dye-sensitized solar cell [J]. Electrochemistry, 2002, 70(6): 418-420.
- [5] CHEN Dehong, HUANG Fuzhi, CHENG Yibing, et al. Mesoporous anatase TiO₂ beads with high surface areas and controllable pore sizes: a superior candidate for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. Advanced Materials, 2009, 21(21): 2206-2210.
- [6] SAUVAGE F, CHEN Dehong, COMTE P, et al. Dye-sensitized solar cells employing a single film of mesoporous TiO₂ beads achieve power conversion efficiencies over 10% [J]. Acs Nano, 2010, 4(8): 4420-4425.
- [7] KUBACKA A, COLON G, FERNANDEZ-GARCIA M. Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: a real alternative for visible light-driven photocatalysts [J]. Catalysis Today, 2009, 143 (3/4): 286-292.
- [8] LÜ Xujie, MOU Xinliang, WU Jianjun, et al. Improved-performance dye-sensitized solar cells using

Nb-doped TiO₂ electrodes: efficient electron injection and transfer [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(3): 509-515.

- [9] ITO S, TAKEUCHI T, KATAYAMA T, et al. Conductive and transparent multilayer films for low-temperature-sintered mesoporous TiO₂ electrodes of dye-sensitized solar cells [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(14): 2824-2828.
- [10] YU J C, YU Jiaguo, HO W K, et al. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(9): 3808-3816.
- [11] 孙大贵, 杜军, 刘作华, 等. 离子液体辅助 N, S, F 共掺杂纳米 TiO₂ 的制备与表征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2): 525-529
- SUN Dagui, DU Jun, LIU Zuohua, et al. Preparation and characterization of N, S, F-codoped nanosize TiO₂ with ionic liquid [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(2): 525-529.
- [12] 余锡宾, 王桂华, 罗延庆, 等. Fe/Ti/Si 复合微粒的表面结构与催化活性 [J]. 化学学报, 2000, 58(5): 548-553.
- YU Xibin, WANG Guihua, LUO Yanqing, et al. Characterization of Fe/Ti/Si complex particles prepared by the sol-gel method and their photocatalytic reactivity for liquid-phase oxidation of tetracycline [J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(5): 548-553.
- [13] WANG Zhongsheng, KAWAUCHI H, KASHIMA T, et al. Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248(13/14): 1381-1389.

(编辑 刘杨)

本刊更正启事

由于编辑和论文执笔者的疏忽,导致本刊 2011 年第 11 期发表的《一种改进的高效粒子水平集法及其应用》一文出现一处错误:第 38 页左下栏中,气、液动力黏性系数比应为 $\mu_1 : \mu_g = 1 : 100$ 。

特此更正,并诚恳致歉。