

Magonelli 相二氧化钛光阳极在量子点敏化太阳能电池中的性能研究

姜义^{1,3}, 戴怡乐², 王青², 谢贤菲¹, 戴剑锋^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 理学院, 甘肃 兰州 730050)

(3. 长春工程学院 理学院, 吉林 长春 130000)

摘要: 使用产量与性能稳定的工业化生产的黑色 TiO₂ 制备成量子点敏化太阳能电池 (QDSSCs) 的光阳极, 通过性能表征与理论计算研究, 与常见的 Anatase TiO₂, Rutile TiO₂ 展开了全面对比。结果表明, 由于氧空位的引入导致 Magonelli Ti₈O₁₅ 的导带底下降, 带隙收缩, 吸收光谱范围由紫外光扩展至可见光与近红外, 而且吸光度也极大提高。其阻抗也随之减小, 明显低于 Anatase TiO₂, Rutile TiO₂。这导致其组装的 QDSSCs 的性能获得极大提升, 尤其是 FF 与 J_{sc} 表现最为显著, 最终获得了能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 5.301% 优异成绩。本实验进一步丰富了黑色 TiO₂ 的研究, 在工业化生产黑色 TiO₂ 组装太阳能电池领域取得了阶段性成果, 为太阳能电池的生产提供新的可能。

关键词: TiO₂; 量子点; 太阳能电池; Magonelli Ti₈O₁₅

中图分类号: TM914

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)05-1401-08

近几十年来, 能源短缺和环境污染一直是亟待解决的问题。太阳能电池的开发与利用是太阳能应用的一种有效策略^[1-2]。在第3代太阳能电池中, 基于染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 演变而来的量子点敏化太阳能电池 (QDSSCs) 备受瞩目^[3]。这是因为相比于染料光敏剂, 量子点具有带隙可调的灵活性、大的光吸收系数、更高的稳定性、多激子效应等特点^[4]。

典型的 QDSSCs 由光阳极、电解液和对电极组成, 其中光阳极是光生电子收集与传递的关键部分。理想的光阳极应具有较高的比表面积、快速电子传递能力、合适的晶体结构以及广泛的光吸收、出色的电子注入和转移能力, 同时具有较低的光生载流子复合率^[5]。虽然大量的宽带隙半导体如 ZnO、SnO₂、ZnS 等已被用作 QDSSCs 的光阳极材料, 但 TiO₂ 由于具有优良的化学稳定性、无毒、成本低等优点, 仍是应用最广泛的光阳极材料之一^[6]。其中锐钛矿型 TiO₂ (anatase) 简称 A 型, 金红石型 TiO₂ (rutile) 简称 R 型, 都具有稳定的晶格, 但是 R 型和 A 型的物理和化学性质并不完全一致^[7]。由于晶格扭曲程度不同, A 型晶型不如 R 型稳定。在 900 °C 时, A 型 TiO₂ 会向 R 型 TiO₂ 发生不可逆的转变。但是, A

型的晶格扭曲更大, 导致活性位点多于 R 型, 在光降解与光伏领域应用更多^[8]。然而, 由于 TiO₂ 是宽带隙半导体只能吸收紫外光, 而紫外光约占太阳光谱的 5%^[9]。虽然 TiO₂ 与窄带隙半导体 (CdS、CdSe、PbS、CdSe 等) QDs 的结合可以扩大 QDSSCs 的光吸收范围, 但 PCE 仍落后于钙钛矿太阳能电池。到目前为止, Zhong 等人^[10]报道的 QDSSCs 的最高效率为 13.71%, 这主要是基于优异的 ZCISSe 量子点。

尽管科研人员致力于设计吸光范围更宽吸光系数更高的窄带隙半导体 QDs, 以及优化 QDs 与 TiO₂ 薄膜的界面复合, 但 QDSSCs 的 PCE 已经达到了一个平台, 近几年来无重大研究突破^[11-12]。然而, 由于 TiO₂ 具有宽电子带隙 (3.0~3.4 eV) 和低导电性, 导致相对较低的太阳能利用率和量子产量。通过在 TiO₂ 晶格中引入杂质和/或缺陷来改善其功能^[13-14]。金属和非金属掺杂可以在 TiO₂ 的价带和导带之间产生杂质能级, 形成有利于太阳吸收的中间间隙态, 提高光催化活性。此外, 黑色 TiO₂ 由于含有大量的氧空位缺陷, 其光学性质与 TiO₂ 大不相同^[15]。其光吸收范围远大于 TiO₂, 包含所有可见光, 而且光吸收强度更是有了质的飞跃^[16]。发现氢化引入缺

收稿日期: 2023-05-27

基金项目: 国家自然科学基金 (11664023)

作者简介: 姜义, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: jiangyi@ccit.edu.cn

陷(氢对 TiO_2 的部分还原)非常有效地将其带隙转移到 1.03 eV 左右,显著增强光吸收由于氢化 TiO_2 对光的吸收较强,颜色较深,因此常被称为黑色 Magonelli 相 $\text{TiO}_2(\text{Magonelli Ti}_8\text{O}_{15})^{[17]}$ 。目前已经证实, Magonelli Ti_8O_{15} 存在丰富的氧空位与 Ti^{3+} , 该结构具有较高的太阳能吸收能力,光催化活性增强,导电性更好。缩小带隙和提高导电性对于提高 TiO_2 的光催化活性是重要的,前者可以改善光学吸收,后者可以促进电子-空穴的分离^[18]。

马氏相是金红石的衍生相,具有晶体剪切结构,其中致密的平面缺陷有规律地引入到金红石母结构中。在 800 °C 时,快速的氢还原剥夺了金红石中更多的氧气,导致更多的缺氧,从而部分形成 Magonelli 相。如先前的研究所证明的,材料的电导率应与载流子浓度和载流子迁移率成比例^[19]。对于半导体,载流子浓度与带隙密切相关^[18]。

半导体中的载流子浓度是分布在导带(或价带)中的每单位体积的自由电子(或空穴)的数量。对于本征半导体,电子和空穴浓度大小相等,并且与 $\exp(-E_g/(2kT))$ 成比例,其中 E_g 是带隙, T 是绝对温度, k 是玻尔兹曼常数($1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)^[20-22]。因此,黑色 TiO_2 的晶粒电阻与 $\exp(E_g/(2kT))$ 成比例。结果,带隙越大,电阻越高。实验中使用 UV-Vis 数据和 DFT 计算印证这一推断。通过 UV-Vis 数据和 DFT 计算得出, Magonelli Ti_8O_{15} 由于引入了 1/16 的氧空位,导致导带底下移,带隙由 Rutile $\text{TiO}_2(3.01 \text{ eV})$ 收缩至 Magonelli $\text{Ti}_8\text{O}_{15}(0.86 \text{ eV})$ 。在 Anatase TiO_2 , Rutile TiO_2 , Magonelli Ti_8O_{15} 3 种 TiO_2 薄膜奈奎斯特图谱中, Magonelli Ti_8O_{15} 的阻抗明显低于 Anatase TiO_2 , Rutile TiO_2 , 这表明 Magonelli Ti_8O_{15} 的导电性良好。这种 Magonelli Ti_8O_{15} 组装的 QDSSCs 取得了开路电压(V_{oc})0.629 V, 短路电流密度(J_{sc})14.996 mA/cm², 填充因子(FF)56.2, PCE 5.3 的优异成绩。相比与 Anatase TiO_2 薄膜 J_{sc} 提升了 30%, FF 提升了 33.5%, 最终 PCE 提升了 71%。相比与 Rutile TiO_2 薄膜更是获得了 V_{oc} 提升 15.2%, J_{sc} 提升 94.8%, FF 提升 40%, 最终 PCE 提升 194.4% 的卓越表现。工业化生产的 Magonelli Ti_8O_{15} 在 QDSSCs 方向的首次应用,为太阳能电池产业提供了新材料,为工业化生产的黑色 TiO_2 相关领域的应用提供了新思路。进一步丰富了黑色 TiO_2 领域的内容。这将有利于黑色 TiO_2 在太阳能电池方向的大规模利用。

本工作中,分别制备了 Anatase TiO_2 , Rutile TiO_2 , Magonelli Ti_8O_{15} 3 种 TiO_2 薄膜。研究讨论了 3 种薄膜的性质差异,以及组装成 QDSSCs 后的性能表现差异。证明了 Magonelli Ti_8O_{15} 调控电池内阻,提高电池光电流密度,从而提升太阳能电池的开路电压(V_{oc})填充因子(FF)与 PCE 策略的可行性。

1 实验

1.1 实验材料

导电玻璃(FTO)由珠海凯沃光电科技有限公司提供。 $\text{Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}$ 、硒粉、 α -松油醇、无水亚硫酸钠、乙基纤维素、醋酸购自阿拉丁。锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒、金红石 TiO_2 纳米颗粒购自麦克林。Magonelli Ti_8O_{15} 购自锦州金江粉体公司。甲醇、丙酮购自北京六化。硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硒粉(Se, 75 μm)购自天津广府科技七发展有限公司。硫磺粉、醋酸镉、醋酸锌等购自国药化学试剂有限公司。次氨基三乙酸三钠一水合物($\text{C}_6\text{H}_6\text{NNa}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)购自 TCI 有限公司。

1.2 光阳极的制备

制备由 0.8 g TiO_2 (R 型 TiO_2 , A 型 TiO_2 , Magonelli Ti_8O_{15}) 和 0.4 g 乙基纤维素、8.5 mL 无水乙醇和 3.245 g α -松油醇均匀混合的浆料,然后搅拌蒸发至粘稠,将得到的糊状物旋涂在完全清洁的 FTO 基底上,然后,所有旋涂样品在烘箱中 80 °C 烘干 20 min,转移放入马弗炉中于 450 °C 退火 30 min,取出后保存。

采用连续离子层吸附法对制备好的 TiO_2 薄膜进行硫化镉 QDs 敏化,先将 0.8 g 的醋酸镉溶于 30 mL 甲醇溶液,0.72 g NaS 溶于 15 mL 甲醇+15 mL 水的混合溶液,得到 Cd^{2+} 离子溶液和 S^{2-} 离子溶液,准备两份甲醇溶液备用,然后把制备好的试样依次放入 Cd^{2+} 离子溶液浸泡 30 s,转入甲醇溶液中洗净,在放进 S^{2-} 离子溶液浸泡 30 s,转入甲醇溶液中洗净,重复 6 次以上过程。之后采用化学浴沉积法对完成硫化镉量子点敏化的样品做 CdSe QDs 敏化。具体来说,含有 Cd^{2+} 和 Se^{2-} 的前驱体溶液通过以下方法制备。将 1.55 g Na_2SO_3 溶解在 25 mL 去离子水中。0.155 g 硒粉作为 Se 源加入到上述溶液中,将获得的溶液在 124 °C 油浴中搅拌加热 2 h, Cd^{2+} 溶液是通过混合 25 mL $\text{C}_6\text{H}_6\text{NNa}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的去离子水溶液和 25 mL 醋酸镉的去离子水溶液得到。然后,准备好的 Se^{2-} 溶液和 Cd^{2+} 溶液混合在一起。将制备好的硫化镉敏化过的光阳极在黑暗中放入上述混合溶液中 24 °C 浸泡 2 h,最后,将敏化好的光阳极浸入 0.1 mol/L 醋酸锌溶液和 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液中反复 2 个循环进行钝化。

1.3 QDSSCs 的制备和组装

CuS 对电极通过液相沉积方法制备,将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{CuS } 5\text{H}_2\text{O}$ 在 50 mL 去离子水中溶解,加入醋酸滴定至 pH 2.0,倒入提前清洗完毕的 FTO 玻璃上,放入烘箱 70 °C 保温 3 h 后取出冲净,再次烘干 130 °C 保温 30 min。多硫电解液通过将 2.4 g 硫化钠和 0.32 g 硫粉溶解于 10 mL 甲醇/去离子水 (V:V=7:3) 溶液中来制备。

最后, CuS 对电极、多硫电解液和不同的光阳极组

装成三明治结构器件, 该器件被填充有多硫电解液的沙林薄膜垫圈分隔开。制备实验流程示意图如图 1 所示。

1.4 测试与表征

材料的晶体类型由 X 射线衍射仪确认 (Rigaku X-ray diffractometer)。通过透射电子显微镜 (TEM, Tecnai F20) 观察样品的物理尺寸和形貌。用紫外/可见-近红外分光光度计 (UV-3150) 测量漫反射光谱。在室温下, 使用电化学工作站 (上海 CHI660C) 记录阻抗参数。在 AM1.5 G 太阳模拟器 (Zolix Instruments Co., Ltd) 的照明下, 使用 Keithley 2400 源仪测量光伏性能 ($J-V$ 曲线)。使用 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定样品成分。

2 结果与讨论

本工作中, 分别制备了 Anatase TiO_2 , Rutile TiO_2 , Magonelli Ti_8O_{15} 3 种 TiO_2 薄膜。研究讨论了 3 种薄膜的

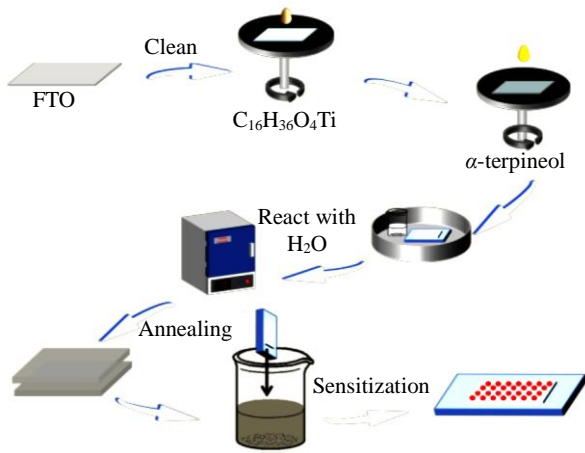


图 1 器件制备实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of device preparation experiment flow

性质差异, 以及组装成 QDSSCs 后的性能表现差异。证明了 Magonelli Ti_8O_{15} 调控电池内阻, 提高电池光电流密度, 从而提升太阳能电池的开路电压 (V_{oc}) 填充因子 (FF) 与 PCE 策略的可行性。

图 2a、2d 是 Anatase TiO_2 纳米颗粒不同标尺的 SEM 照片。图 2b、2e 是 Rutile TiO_2 纳米颗粒不同标尺的 SEM 照片。由图中可以看出, 这 2 种纳米颗粒均为球状, 而且颗粒尺寸大小相同。图 2c、2f 为 Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒不同标尺的 SEM 照片。图中显示, 相比于 Anatase TiO_2 纳米颗粒与 Rutile TiO_2 纳米颗粒, Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒的形貌呈现出规则形貌。而且颗粒尺寸相对来说不够均匀。这主要是由于 Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒在形成时受到高温高压与还原气氛的攻击, 导致其体积与表面形貌有很大改变, 较大的应力应变甚至会使其崩裂, 从而形成这种不规则不均一的颗粒形貌。尽管如此, 这 3 种样品的平均颗粒度一致。

图 3a~3c 分别是 Anatase TiO_2 纳米颗粒、Rutile TiO_2 纳米颗粒与 Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒的 XRD 图谱。从图中可以看到采购的 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 特征峰与其标准卡片完全匹配, 这证明采购的 Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒是 Ti_8O_{15} 。图 3d~3f 分别是 Anatase TiO_2 纳米颗粒, Rutile TiO_2 纳米颗粒与 Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒 O 1s 的 XPS 图谱。从图中可以看出相比于 Anatase TiO_2 纳米颗粒与 Rutile TiO_2 纳米颗粒, Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒的氧空位占比明显提升, 这与其他研究者的结果一致^[23-24]。Magonelli Ti_8O_{15} 有着 1/16 比例的氧空位, Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒表面的情况更为严重, 氧空位占比更大。图 3g~3i 分别是 Anatase TiO_2 纳米颗粒, Rutile TiO_2 纳米颗粒与 Magonelli Ti_8O_{15} 纳米颗粒 Ti 2p

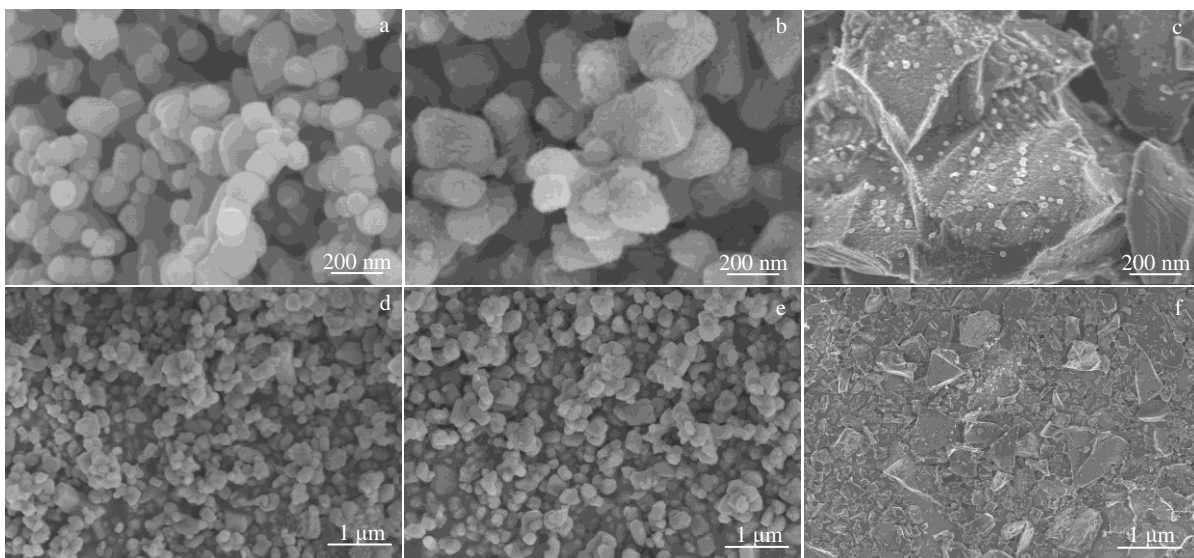


图 2 Anatase TiO_2 , Rutile TiO_2 与 Magonelli Ti_8O_{15} 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Anatase TiO_2 (a, d), Rutile TiO_2 (b, e), and Magonelli Ti_8O_{15} (c, f)

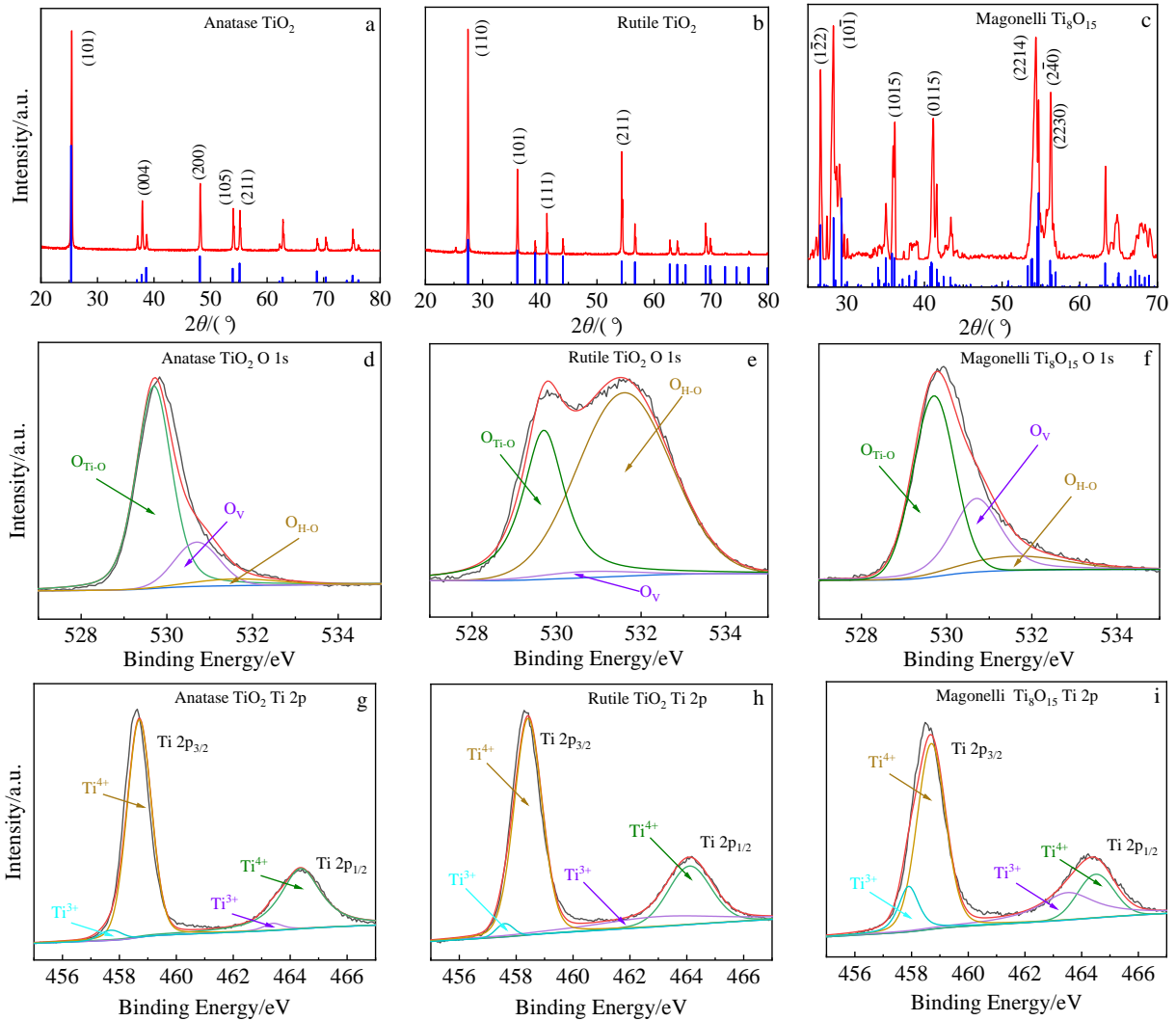


图3 不同试样的 XRD 图谱和 XPS 光谱

Fig.3 XRD patterns of different samples: (a) Anatase TiO₂, (b) Rutile TiO₂, and (c) Magonelli Ti₈O₁₅; XRS spectra of different samples: (d) O 1s of Anatase TiO₂, (e) O 1s of Rutile TiO₂, (f) O 1s of Magonelli Ti₈O₁₅, (g) Ti 2p of Anatase TiO₂, (h) Ti 2p of Rutile TiO₂, and (i) Ti 2p of Magonelli Ti₈O₁₅

的 XPS 图谱。在图中可以看出 O 1s 的 XPS 图谱的结果与 Ti 2p 的 XPS 图谱对应一致，相比于 Anatase TiO₂ 纳米颗粒与 Rutile TiO₂ 纳米颗粒，Magonelli Ti₈O₁₅ 纳米颗粒的 Ti 2p 峰内也的 Ti³⁺ 占比也明显提升与氧空位 (O_v) 的结果吻合。

图 4a 是 Anatase TiO₂ 纳米颗粒，Rutile TiO₂ 纳米颗粒与 Magonelli Ti₈O₁₅ 纳米颗粒的 XPS 总谱。对比可以看出图中曲线特征峰位无明显变化，这表明这 3 种样品均为钛氧化物，无其他元素杂质，这与图 3a~3c 的 XRD 结果一致。图 4b 是 Anatase TiO₂ 纳米颗粒，Rutile TiO₂ 纳米颗粒与 Magonelli Ti₈O₁₅ 纳米颗粒的拉曼光谱，从图中分析可以得出因为晶型不同的差异 3 种 TiO₂ 纳米颗粒薄膜的拉曼特征峰位有所偏移，峰宽也明显不同，这与

之前的表征结果完全一致。图 4c 是 Anatase TiO₂ 纳米颗粒，Rutile TiO₂ 纳米颗粒与 Magonelli Ti₈O₁₅ 纳米颗粒的紫外吸收光谱。从图中可以看出 Magonelli Ti₈O₁₅ 在可见光范围内的吸收率良好远高于 Anatase TiO₂ 与 Rutile TiO₂，甚至略高于其在紫外波段的吸收率。这表明 Magonelli Ti₈O₁₅ 是一种优异的光电材料，其光谱表现是由于大量的氧空位的存在所导致^[25-26]。因此使用 Kubelka-Munk 公式根据紫外数据计算得出了 3 种样品的禁带宽度。图 4d~4f 分别是 Anatase TiO₂，Rutile TiO₂，Magonelli Ti₈O₁₅ 的计算得出禁带宽度图谱。图中可以看出得到的 Anatase TiO₂ 与 Rutile TiO₂ 的禁带宽度与标准值近似，这表明计算结果是可信的。与此同时，从图中可以看出 Magonelli Ti₈O₁₅ 拥有 2 个禁带宽度，这可能是

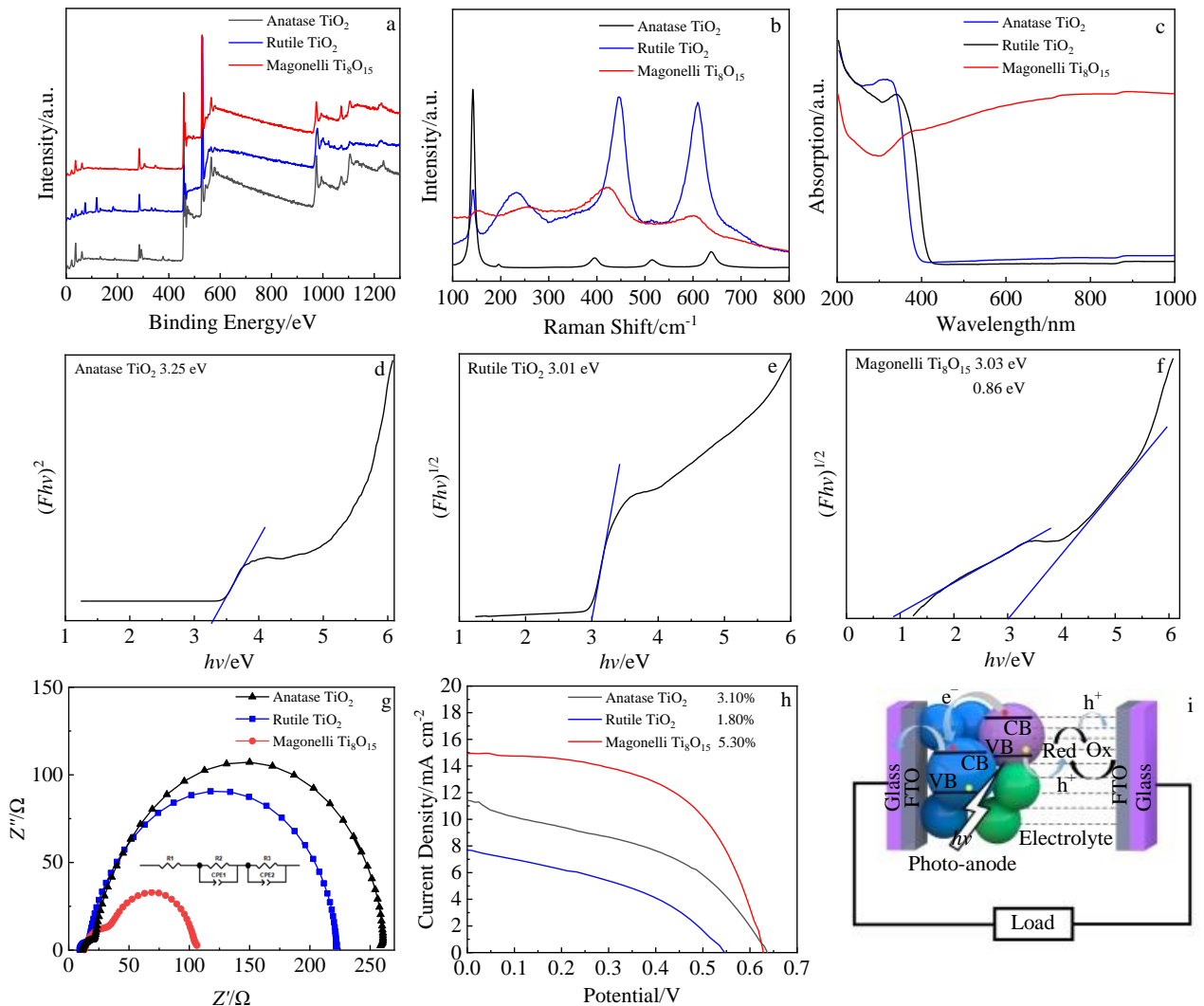


图4 Anatase TiO₂, Rutile TiO₂, Magonelli Ti₈O₁₅的XPS总谱;紫外-可见吸收光谱;拉曼光谱; $(Fhv)^2$ 随光子能量的变化曲线;奈奎斯特曲线; $J-V$ 曲线以及QDSSCs的结构示意图

Fig.4 Total XPS spectra (a); UV-vis absorption spectra (b); Raman spectra (c); curves of $(Fhv)^2$ as a function of photon energy (A type TiO₂ is an indirect bandgap semiconductor, R type TiO₂ is a direct bandgap semiconductor, Magonelli Ti₈O₁₅ is a direct bandgap semiconductor) (d-f); Nyquist curves (g); $J-V$ curves of Anatase TiO₂, Rutile TiO₂ and Magonelli Ti₈O₁₅ (h); schematic diagram of QDSSCs (i)

由于大量氧空位引入的中间带隙,导致图中情况的出现。图4g是Anatase TiO₂, Rutile TiO₂, Magonelli Ti₈O₁₅制备的QDSSCs的奈奎斯特图谱,图中插图是器件阻抗的等效电路图。由等效电路可知,该电路由3个元件组成,分别是 R_1 , R_2 与 CPE_1 并联, R_3 与 CPE_2 并联。 R_1 为高频区串联电阻,由FTO物质、电极和电解质的电阻决定。 R_2 为CE与电解质之间的电荷转移电阻, CPE_1 为中频区电双层电容。最后一个是 R_3 ,表示TiO₂/QDs/电解质界面处的电荷转移电阻,以及 CPE_2 ,表示低频区电容^[15]。图中可以看出Magonelli Ti₈O₁₅的界面传输电阻 R_3 远低于Anatase TiO₂, Rutile TiO₂,这更利于光生载流子的传

递与运输,减少了载流子运输过程中的损失。图4h是Anatase TiO₂, Rutile TiO₂, Magonelli Ti₈O₁₅制备的QDSSCs的 $J-V$ 曲线。从图中分析可以看出,Magonelli Ti₈O₁₅组装的QDSSCs的 J_{sc} 高于Anatase TiO₂, Rutile TiO₂组装的QDSSC,但是其 V_{oc} 略低于Anatase TiO₂组装的QDSSC,却大于Rutile TiO₂组装的QDSSC。其中FF更是得到了大幅度提升。这与阻抗的结果一致。因此,使用Magonelli Ti₈O₁₅光阳极,其PCE增长至5.301%,相比于Anatase TiO₂提高了71.1%,相比于Rutile TiO₂更是提高了194.1%。详细的PCE性能数据如表1所示。图4i是QDSSC工作原理示意图。可以清晰的看出电池

表 1 QDSSCs 的 PCE 性能

Table 1 PCE performance parameters of QDSSCs

Phase	V_{oc}/V	$J_{sc}/mA\ cm^{-2}$	FF/%	PCE/%	R_s/Ω	R_{sh}/Ω
Anatase TiO_2	0.637	11.520	42.1	3.099	645.2	2355.6
Rutile TiO_2	0.546	7.696	40.2	1.803	924.3	891.6
Magonelli Ti_8O_{15}	0.629	14.996	56.2	5.301	297.1	2297.7

工作中载流子的转移过程与电解液的氧化还原过程。

从目前已知的相关文献资料和表征数据可知, Magonelli Ti_8O_{15} 是由的 Rutile TiO_2 在高温高压的条件下被强还原剂还原, 产生氧空位形成成为 Magonelli Ti_8O_{15} 。因此为了进一步研究 Magonelli Ti_8O_{15} 的内部机制, 对其与 Rutile TiO_2 一起进行了第一性原理计算。计算得到了它们的能带与态密度等相关重要的物理信息。对照发现计算结果与实验中紫外数据计算得到数据大致相近。这表明计算得到的信息具有极大的可靠性^[27-28]。

图 5a、5b 分别是 Rutile TiO_2 与 Magonelli Ti_8O_{15} 的原子模型示意图。其中图 5a 由 8 个 Rutile TiO_2 分子组成。图 5b 是在 8 个 Rutile TiO_2 分子的基础上扣除了中心位

置的 1 个氧原子构成。在以上 2 个原子结构模型基础上, 经过第一性原理计算后, 分别得到图 5c, 5d。对比可以看出, 通过在 Rutile TiO_2 中引入 1/16 的氧空位, 会在 Rutile TiO_2 的禁带中引入中间带隙。氧空位引起黑色 TiO_2 带隙收缩的由其对材料的禁带位置和禁带宽度的影响, 以及其导致的晶格畸变所引起的。首先, 氧空位的引入会导致禁带产生局部扰动, 使得禁带带顶和带底能量发生变化, 从而引起带隙收缩。同时, 氧空位形成了一些在禁带带隙中的能级, 从而给禁带引入额外的电子态密度, 也会导致带隙收缩。如图 5 所示, 由于引入的氧空位的给体行为导致了 n 型掺杂。在 0 eV 附近可以看到一条明显的中间带隙, 因此禁带宽度从 2.951 eV 降低到 0.804 eV。于此同时, 与带隙一致在态密度图中也可

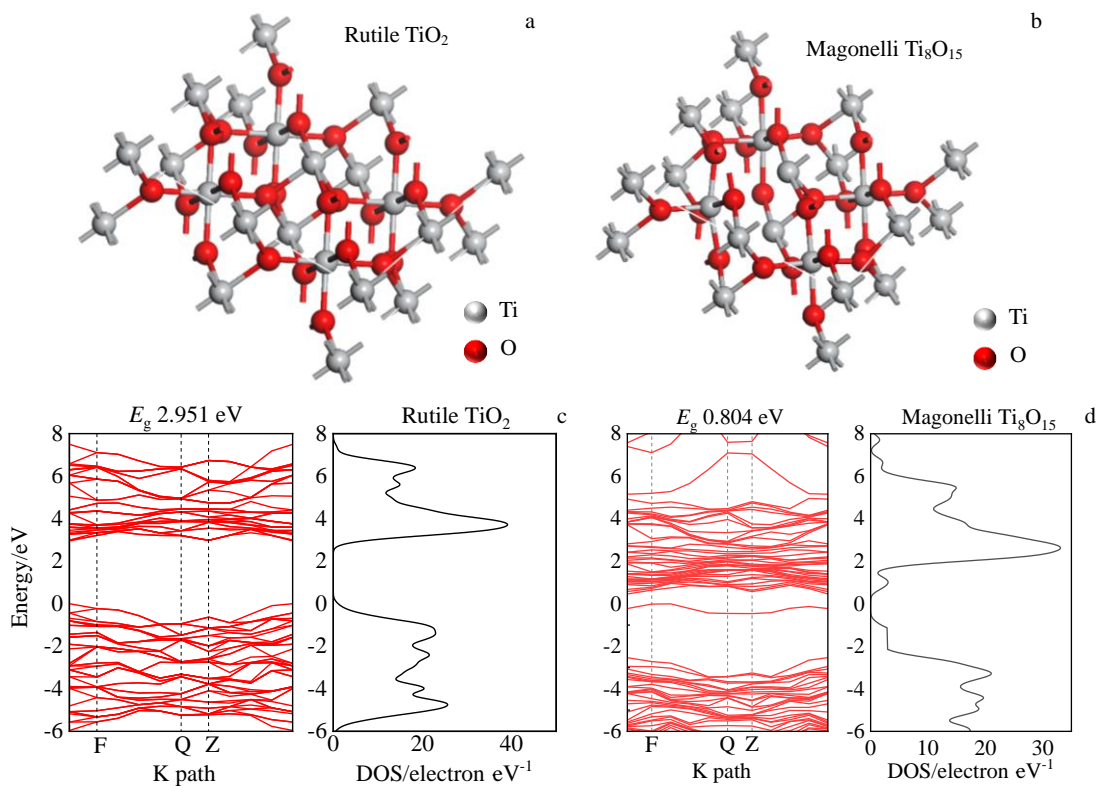


图 5 不同试样的模型示意图与第一性原理计算的能带与态密度图谱

Fig.5 Schematic diagram of the rutile TiO_2 (a) and Magonelli Ti_8O_{15} model (b); energy band and density of states maps of rutile TiO_2 (c) and Magonelli Ti_8O_{15} (d) calculated from first principles

以观察到导带底与价带顶的带尾向禁带延伸。其次, 氧空位还会引起晶格畸变, 这种畸变会导致晶体中原子之间的距离和键角改变, 进而影响到禁带带隙的大小。通常情况下, 氧空位可以抑制晶体结构的正常重组, 因此该材料具有的空穴浓度和晶格畸变程度决定了带隙缩小的程度。

综合以上 2 种机理, 氧空位导致黑色 TiO₂ 带隙收缩的过程主要包括禁带内的新能级的形成和晶格畸变。这种过程的结果是使得带隙缩小, 从而提高了该材料在光电化学等方面的应用潜力。这个现象与实验中 Magonelli Ti₈O₁₅ 的吸收光谱范围扩大, 阻抗降低吻合。也与其他黑色 TiO₂ 的相关研究结果类似^[29-30]。

3 结 论

1) 使用工业化生产黑色 TiO₂ 制备了 QDSSCs, 并与常用的 Anatase TiO₂, Rutile TiO₂ 进行了全方位的表征与比对。

2) 其吸收光谱范围由紫外光扩展至可见光与近红外, 而且吸光度也极大提高。其阻抗也随之减小, 明显低于 Anatase TiO₂, Rutile TiO₂。最终这种 Magonelli Ti₈O₁₅ 组装的 QDSSCs 取得了开路电压 (V_{oc}) 0.629 V, 短路电流密度 (J_{sc}) 14.996 mA/cm², 填充因子 (FF) 56.2%, PCE 5.301% 的优异成绩。

3) 最后使用第一性原理计算阐释了 Magonelli Ti₈O₁₅ 的带隙与态密度的变化规律, 解释了 Magonelli Ti₈O₁₅ 优异性能表现的内部机理。

参考文献 References

- [1] Akash S, Shwetharani R, Kusuma J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 897: 162740
- [2] Akash S, Shwetharani R, Kusuma J. *Solar Energy*[J], 2021, 224: 650
- [3] Akhil S, Kusuma J, Akash S. *Solar Energy*[J], 2021, 224: 355
- [4] Akman E, Altintas Y, Gulen M. *Renewable Energy*[J], 2020, 145: 2192
- [5] Archana T, Sreelekshmi S, Subashini G. *International Journal of Energy Research*[J], 2021, 45: 15879
- [6] Rasal A S, Wu M H, Ghule A V. *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 446: 137293
- [7] Rasal A S, Chen Y H, Dehvari K. *Materials Today Energy*[J], 2021, 19: 100615
- [8] Monika S, Mahalakshmi M, Subha N. *Diamond and Related Materials*[J], 2022, 125: 109033
- [9] Arriaza E C, Campo G J L, Quezada C P. *Arabian Journal of Chemistry*[J], 2021, 14: 102973
- [10] Rao H, Zhou M, Pan Z. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8: 10233
- [11] Basit M A, Abbas M A, Naeem H M. *Materials Research Bulletin*[J], 2020, 127: 110858
- [12] Yang Liangwei, Chen Haoran, Jin Xin *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(3): 821
- [13] Carrasco V, Amarelle V, Lagos-Moraga S. *Microb Cell Fact*[J], 2021, 20: 41
- [14] Deng Y L, Lu S Q, Xu Z Y. *Science China Materials*[J], 2020, 63: 516
- [15] Du N, Cui Y Q, Zhang L. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2021, 125: 15785
- [16] Elibol E. *Solar Energy*[J], 2020, 197: 519
- [17] Liu J X, Yan J J, Shi Q W. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123: 4094
- [18] Zhang B, Xiao J S, Jiao S Q. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2022, 29: 787
- [19] Lin Y, Song H, Zhang J X. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2021, 9: 997
- [20] Li Z, Yu L B, Wang H. *Nanomaterials (Basel)*[J], 2020, 10(4): 631
- [21] Tyagi J, Gupta L H, Purohit P. *Solid State Sciences*[J], 2020, 19: 102
- [22] Cao Xinyue(曹馨月), Tang Xiaoning(唐晓宁), Ma Hao(马浩) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(8): 3012
- [23] Ding Y, Wu Y Z, Zhang T. *Catalysis Today*[J], 2019, 335: 550
- [24] Dong J Y, Han J, Liu Y S. *JACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6: 1385
- [25] Zhang S L, Cao S, Zhang T R. *Adv Mater*[J], 2020, 32: e2004686
- [26] Zhang W C, Gu J, Li K. *Materials Science & Engineering C-Materials For Biological Applications*[J], 2019, 102: 458
- [27] Hamad H, Bailón-García E, Maldonado-Hódar F J. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 241: 385
- [28] He M, Ji J, Liu B Y. *Applied Surface Science*[J], 2019, 473: 934
- [29] Li H Z, Shen L Y, Zhang K F. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 220: 111

Research on the Performance of Magonelli Phase Titanium Dioxide Photoanode in Quantum Dot Sensitized Solar Cells

Jiang Yi^{1,3}, Dai Yile², Wang Qing², Xie Xianfei¹, Dai Jianfeng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. School of Science, Changchun Institute of Technology, Changchun 130000, China)

Abstract: Utilizing industrially produced black TiO₂ with stable yields and performance to fabricate photoanodes for quantum dot sensitized solar cells (QDSSCs), comprehensive comparisons were conducted with commonly used Anatase TiO₂ and Rutile TiO₂ by performance characterization and theoretical calculations. The results indicate that the introduction of oxygen vacancies leads to a reduction in the conduction band minimum and a narrowing of the bandgap in Magonelli Ti₈O₁₅, extending the absorption spectrum from ultraviolet to visible and near-infrared regions, accompanied by a significant enhancement in absorbance. Moreover, its impedance decreases markedly, notably lower than that of Anatase TiO₂ and Rutile TiO₂. Consequently, QDSSCs assembled with this material exhibit greatly improved performance, particularly in terms of fill factor (FF) and short-circuit current density (J_{sc}), ultimately achieving an outstanding power conversion efficiency (PCE) of 5.301%. This study contributes to the further understanding of black TiO₂ and marks a significant advancement in the industrial application of black TiO₂ in assembling solar cells, offering new possibilities for solar cell production.

Key words: titanium dioxide; quantum dots; solar cells; Magonelli Ti₈O₁₅

Corresponding author: Dai Jianfeng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973780, E-mail: daijf@lut.edu.cn