

## 碳掺杂 $\text{TiO}_2$ 纳米管电极的简易制备及其光电化学性能

赵 鹏, 李 忠, 崔晓莉

(复旦大学 材料科学系, 上海 200433)

**摘 要:** 通过阳极氧化方法制备了  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜, 在  $\text{NaHCO}_3$  存在下对该薄膜进行热处理得到碳掺杂  $\text{TiO}_2(\text{C-TiO}_2)$  纳米管薄膜, 通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射光谱、电化学阻抗谱(EIS)和 Mott-Schottky 等方法对得到的薄膜进行表征。XRD 结果表明  $\text{C-TiO}_2$  纳米管薄膜中的  $\text{TiO}_2$  主要为锐钛矿晶型; SEM 结果显示薄膜存在纳米管结构; XPS 分析表明  $\text{C-TiO}_2$  纳米管薄膜中的 C 以替代型掺杂形式进入到  $\text{TiO}_2$  晶格中; 光电化学性能测试显示, 相对于  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜,  $\text{C-TiO}_2$  阻抗减小, 平带电位由  $-0.28\text{ V}$  负移至  $-0.38\text{ V}$ , 具有更好的紫外-可见光和可见光响应, 紫外-可见光下的光电流是未掺杂的 1.7 倍。利用阳极氧化的 Ti 丝作为光阳极和 Pt 丝作为对电极组装了染料敏化太阳能电池并进行了性能测试, 结果表明, 经过碳掺杂的 Ti/ $\text{TiO}_2$  丝为光阳极电池的短路电流密度和电池效率分别达到  $0.17\text{ mA/cm}^2$  和 3.8%, 较未掺杂的 Ti/ $\text{TiO}_2$  丝为光阳极的电池的短路电流密度和电池效率均增大, 表明适量的碳掺杂有利于提高电池效率。

**关 键 词:**  $\text{TiO}_2$ ; 阳极氧化; C 掺杂; 光电化学

中图分类号: O644 文献标识码: A

## Facile Preparation Carbon-Doped $\text{TiO}_2$ Nanotube Electrodes and Its Enhanced Photoelectrochemical Response

ZHAO Peng, LI Zhong, CUI Xiao-Li

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Nanostructured carbon-doped titanium dioxide were fabricated by thermal treatment of anodized titanium dioxide nanotube with the presence of  $\text{NaHCO}_3$ . The resulted samples were characterized *via* X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectra, electrochemical impedance spectroscopy and photoelectrochemistry methods. Anatase type  $\text{TiO}_2$  nanotubes and almost no influence from C doping were observed from XRD and SEM results. XPS spectra showed that the O was partly replaced by C in the resulted carbon-doped titanium dioxide nanotubes. Enhanced photocurrents were identified for the  $\text{C-TiO}_2$  nanotube and 1.7 times was observed in comparison to the  $\text{TiO}_2$ . Electrochemical impedance spectroscopy indicates the decrease of charge transfer resistance and flat band potential also negative shift from  $-0.28\text{ V}$  to  $-0.38\text{ V}$ . Needle-shaped dye sensitized solar cells were developed by using anodized Ti and Pt wire. Improved photovoltaic performance was demonstrated by the photocurrent density-photovoltage curves for DSSCs when the anodized Ti wire was thermal treated with the presence of  $\text{NaHCO}_3$ . The short-circuit current and energy conversion efficiency were up to  $0.17\text{ mA/cm}^2$  and 3.8%, respectively.

收稿日期: 2014-11-13; 收到修改稿日期: 2015-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(21273047); 国家“973”计划项目(2011CB933300)

National Natural Science Foundation of China (21273047); 973 Programm (2011CB933300)

作者简介: 赵 鹏(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: 12210300053@fudan.edu.cn

通讯作者: 崔晓莉, 教授. E-mail: xiaolicui@fudan.edu.cn

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; anodic oxidation; carbon doping; photoelectrochemistry

二氧化钛半导体具有化学性质稳定、光催化氧化活性高、无毒和价格低廉等优点,在染料敏化太阳能电池、光解水产氢气和光催化降解有机污染物等领域有着广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。但它的禁带宽度较大(3.0~3.2 eV),只能吸收占太阳光中能量的3%~5%的紫外光,对太阳能的利用率较低<sup>[3]</sup>,因此开发具有高活性的可见光响应的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂十分必要。提高二氧化钛光催化性能的主要途径有金属、非金属离子的掺杂,元素共掺杂等。已有的研究表明,通过向二氧化钛掺入非金属元素,例如碳<sup>[4-5]</sup>、氮<sup>[6]</sup>或碳氮共掺杂<sup>[7]</sup>等可以提高二氧化钛的光催化效率。

碳掺杂能减小 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度,从而提高它的光催化性能。Khan 等<sup>[8]</sup>利用钛片在天然气火焰中热解合成了化学改性的碳掺杂的 TiO<sub>2</sub>,实验表明改性 TiO<sub>2</sub> 膜的组成可表达为 TiO<sub>1.83</sub>C<sub>0.15</sub>,主要是由于 C 进入 TiO<sub>2</sub> 薄膜,置换了其中的 O 原子,进而 C 的 2p 轨道与 O 的 2p 轨道进行杂化使 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度减小。同时 UV-Vis 谱图表明掺杂后的 TiO<sub>2</sub> 具有明显的可见光活性。但对于 C 原子在 TiO<sub>2</sub> 中的掺杂形式有不同的看法,Sakthivel 等<sup>[9]</sup>以 TiCl<sub>4</sub> 和氢氧化四丁基铵为原料,通过水解,陈化,在 550℃ 下焙烧处理得到 TiO<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub>,显示出良好的可见光活性,XPS 及 IR 结果表明 C 以碳酸盐的形式存在,即是 C 取代了部分 Ti 阳离子,而不是碳原子置换了其中的 O 原子。朱蕾等<sup>[10]</sup>通过直流反应磁控溅射方法制备了碳掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜,由透射光谱曲线计算得到的禁带宽度,发现适量的碳掺杂使 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度由 3.4 eV 减小到 3.1 eV。李向清等<sup>[11]</sup>以尿素作为碳元素前驱体对 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行掺杂,发现碳掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管相对于未掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的可见光催化活性明显提高,可见光照射 3 h,罗丹明 B 的降解率可达到 91%,比 P25 的降解率提高了约 62%。

目前二氧化钛制备方法主要有阳极氧化法<sup>[12]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[13]</sup>和水热法<sup>[14]</sup>等。其中阳极氧化法是以纯钛片为阳极,石墨为阴极,在含 F<sup>-</sup>的溶液中,在一定电压下经阳极氧化得到 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜。纳米管具有较大的比表面积,较高的光催化氧化活性和较快的电子传递速度,有利于提高光催化性能。本工作采用阳极氧化 Ti 片(Ti 丝)法制备出 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极,并在热处理过程中加入 NaHCO<sub>3</sub> 来制备 C-TiO<sub>2</sub> 半导体纳米薄膜。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

Ti 片(Ti 丝)(宝钛集团有限公司);硝酸(江苏强盛功能化学股份有限公司);氢氟酸(江苏彤晟化学试剂);硫酸钠(上海大合化学制品有限公司)。

使用 Bruker D/8 高级衍射仪进行晶型的表征,以 Cu 靶(40 kV, 40 mA)为入射线,扫描角度范围为 20°~80°。采用荷兰 Philips 公司生产的 XL30 扫描电镜观测样品的形貌,工作电压为 20 kV。利用 X 射线光电子能谱分析样品表面的各元素相对含量比例。采用铝靶,高压 14.0 kV,功率 300 W,通能 93.9 eV,并以 C1s=284.6 eV 为基准进行结合能校正。分别采集样品在 0~1200 eV 的全扫描谱,而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱。光电性能测试以北京畅拓科技有限公司生产的 500 W 的短弧氙灯为光源,经过石英水槽滤掉红外光得到紫外-可见光,通过滤光片滤去紫外光(<420 nm),得到可见光,利用 CHI660a 化学工作站测试光电流时间曲线。采用 PARSTAT 4000(Princeton Applied Research, 美国)测试电极的交流阻抗谱(100 kHz~10 mHz,开路电位,10 mV 微扰)和 Mott-Schottky 曲线(测试电压范围为 -1~1.2 V,频率为 100 Hz)。

### 1.2 实验过程

采用阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管。将钛片剪成 3 cm×9 cm 大小,使其尽量平整,然后在体积比为 5(去离子水):4(HNO<sub>3</sub>):1(HF)的抛光液清洗至钛片表面发亮为止,再用去离子水冲洗干净。将抛光后的钛片作为阳极,以石墨作为阴极,取 250 mL 的 0.5% HF 水溶液作为电解液放入 300 mL 烧杯中,将烧杯放入冰水浴中,直流稳压电源 20 V,打开恒温磁力搅拌器,阳极氧化 40 min,得到的 Ti 片用去离子水反复冲洗。

采用热处理方法制备 C-TiO<sub>2</sub> 纳米管。室温下将制备好的 TiO<sub>2</sub> 纳米管悬空放于盛有适量 NaHCO<sub>3</sub> 的小瓷舟上,放入管式炉中密封,升温至 450℃,保持 120 min。在热处理过程中,NaHCO<sub>3</sub> 分解产生 CO<sub>2</sub>,在 CO<sub>2</sub> 气氛中得到碳掺杂二氧化钛纳米管阵列薄膜,标记为 C-TiO<sub>2</sub>。与不加 NaHCO<sub>3</sub> 直接热处理得到 TiO<sub>2</sub> 作为对比。

染料敏化太阳能电池的制备过程如下:利用阳极氧化 Ti 丝的方法制备丝状 Ti/TiO<sub>2</sub>,利用相同的方

法制备未掺杂和碳掺杂的Ti/TiO<sub>2</sub>丝。待TiO<sub>2</sub>丝冷却至室温后,用0.2 mol/L的TiCl<sub>4</sub>在60℃下水浴处理1 h,然后在450℃下热处理30 min,自然冷却至80℃,放入0.5 mmol/L N719染料的无水乙醇溶液中敏化12 h,即可得到染料敏化的丝状TiO<sub>2</sub>纳米管光阳极。将得到的染料敏化TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜丝状光阳极和铂丝( $\phi$ 0.5 mm)对电极放入毛细玻璃管中,然后利用绝缘胶将两端密封。注入含有0.1 mol/L的LiI, 0.05 mol/L的I<sub>2</sub>和0.5 mol/L的4-叔丁基吡啶,0.1 mol/L的N-甲基苯并咪唑,0.1 mol/L的硫氰酸胍的3-甲基丙腈溶液,就可以得到立体采光结构的TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜针状光阳极的染料敏化太阳能电池<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图1是TiO<sub>2</sub>(a)和C-TiO<sub>2</sub>(b)纳米管薄膜的SEM照片,从图中可以看到,在Ti片上生长了一层孔排列规则的纳米管,管径约100 nm,与文献报道相符合<sup>[10]</sup>,C-TiO<sub>2</sub>纳米管也具有较好的规则性,呈现出纳米管的特征形貌,这为光生电子提供了传输通道,并且延长了光生电子的寿命,可以看出C掺杂不影响TiO<sub>2</sub>纳米管的形貌。

### 2.2 XRD 分析

图2为TiO<sub>2</sub>纳米薄膜的XRD图谱,图谱中存在明显的Ti特征衍射峰,这来源于Ti基底。图2(a)中可以看到锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的特征衍射峰,说明阳极氧化制备的TiO<sub>2</sub>纳米管经450℃热处理120 min后形成了锐钛矿型的TiO<sub>2</sub>。图2(b)是经过NaHCO<sub>3</sub>处理得到的纳米薄膜,从图中可以看出,C-TiO<sub>2</sub>纳米薄膜也形成了锐钛矿型的TiO<sub>2</sub>,在25.3°处锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的衍射峰强度增强,强度是未掺杂的1.25倍,表明锐钛矿型TiO<sub>2</sub>晶相增多,结晶程度更高<sup>[16]</sup>,较高的结晶度有利于内部载流子的传输,促进电子-空穴的分离<sup>[17]</sup>。

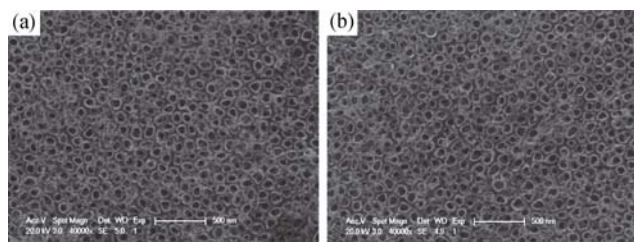


图1 TiO<sub>2</sub>纳米管(a)和C-TiO<sub>2</sub>纳米管(b)的SEM照片  
Fig. 1 SEM images of TiO<sub>2</sub> (a) and C-TiO<sub>2</sub> nanotubes (b)

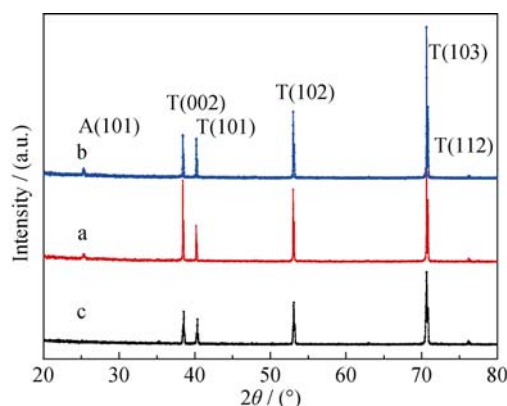


图2 TiO<sub>2</sub> (a)和C-TiO<sub>2</sub>(b)和Ti基底(c)的XRD图谱  
Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> (a), C-TiO<sub>2</sub> (b) and titanium substrate (c)

### 2.3 XPS 成分分析

图3是C-TiO<sub>2</sub>(b)和TiO<sub>2</sub>(a)纳米管的XPS图谱。从图3A中可以看出,C-TiO<sub>2</sub>纳米管的O1s峰位于529.8 eV, Ti2p峰位于458.5和464.2 eV, Ti2s峰位于565.5 eV, C1s峰出现在284.6 eV,说明样品中含有C、Ti和O三种元素。

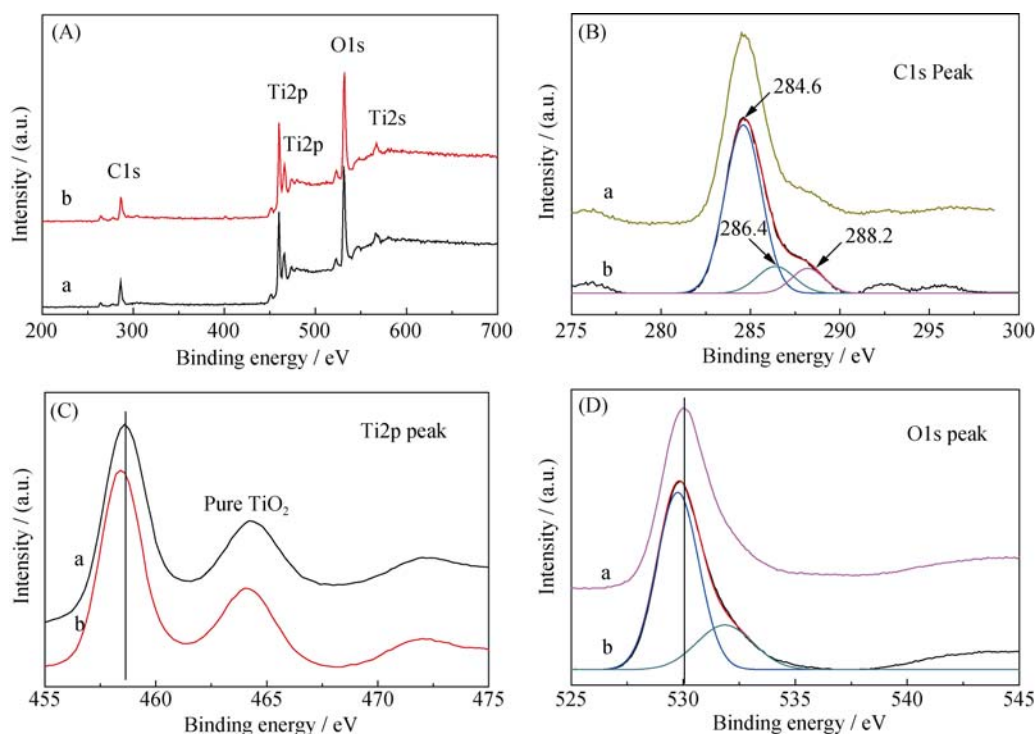
图3B是C-TiO<sub>2</sub>(b)和TiO<sub>2</sub>(a)纳米管的纳米管薄膜的C1s特征峰,从图中可以观察到三个位于284.6、286.4、288.2 eV的峰,根据文献<sup>[18]</sup>,位于284.6 eV的峰主要来自于样品表面的固溶态C污染,而位于286.4和288.2 eV的特征峰分别属于C-O键和C=O键,主要由表面吸附的杂质引起的<sup>[19]</sup>。

图3C是C-TiO<sub>2</sub>(b)和TiO<sub>2</sub>(a)纳米管薄膜的Ti2p特征峰,其中Ti2p<sub>3/2</sub>特征峰位于458.4 eV,纯TiO<sub>2</sub>的Ti2p特征峰应该位于458.9 eV,与特征峰位置吻合,说明碳掺杂TiO<sub>2</sub>以后,样品的主要产物仍是TiO<sub>2</sub>。另外,可以看到样品的Ti2p<sub>3/2</sub>特征峰为458.4 eV,相对于纯TiO<sub>2</sub>的Ti2p特征峰向低能方向移动,这说明样品中存在Ti-C键,在Ti-C键的共价作用下,Ti原子周围的电子结构得到了修饰。

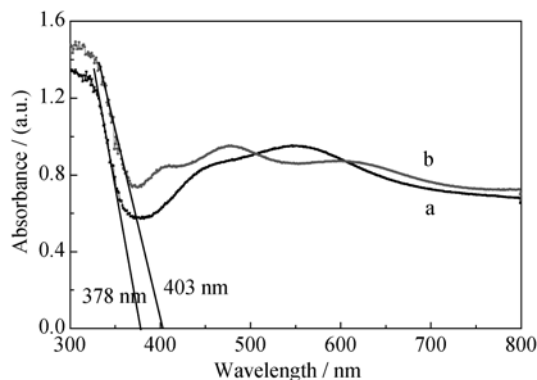
图3D是C-TiO<sub>2</sub>(b)和TiO<sub>2</sub>(a)纳米管薄膜的O1s特征峰,主峰能量位于529.8 eV左右,对应于TiO<sub>2</sub>中晶格的能量位置,在主峰右侧高能位置又有一拓展峰,位于531.8 eV,该峰对应于C原子替代了TiO<sub>2</sub>中O原子后O-Ti-C键的能量位置<sup>[20]</sup>,该峰的出现同样表明C原子在TiO<sub>2</sub>晶格中是替代型掺杂。

### 2.4 样品的紫外-可见漫反射光谱

图4为TiO<sub>2</sub>和C-TiO<sub>2</sub>纳米薄膜电极的紫外-可见漫反射光谱图。从图中可以看出,C-TiO<sub>2</sub>纳米薄膜相对于TiO<sub>2</sub>纳米薄膜在紫外和可见区域都有较大的吸收,并且吸收带边红移,与TiO<sub>2</sub>相比,C-TiO<sub>2</sub>的禁带宽度变窄,可以提高对太阳光的利用率,预示着C-TiO<sub>2</sub>具有更好的光电催化活性。

图 3 TiO<sub>2</sub>(a)及 C-TiO<sub>2</sub>(b)纳米管的 XPS 分析结果Fig. 3 XPS spectra of TiO<sub>2</sub> (a) and C-TiO<sub>2</sub>(b)

The full-scale XPS spectra (A); high resolution XPS spectra of C1s (B), Ti2p (C), O1s(D)

图 4 TiO<sub>2</sub> (a)和 C-TiO<sub>2</sub>(b)纳米管的 UV-Vis 漫反射光谱图Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of TiO<sub>2</sub> (a) and C-TiO<sub>2</sub>(b) nanotube

## 2.5 EIS 谱和 Mott-Schottky 分析

图 5 分别为 450℃ 热处理 120 min 得到的 TiO<sub>2</sub>(a)和 C-TiO<sub>2</sub>(b)纳米薄膜电极的 EIS 曲线 Nyquist 图(A)和 Bode 图(B)。测试在无光照、室温下进行。从图 5A 中可以看出: C-TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极的阻抗圆弧半径小于 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极。同时从图 5(B)中可以看出在相同频率条件下, C-TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极的阻抗小于 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极。不同电极 EIS 图上的圆弧半径相对大小同相应 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的光催化反应速率的相对大小相反<sup>[21]</sup>, 即阻抗谱圆弧半径越小, 阻抗值越小, 光催化反应进行得越快。因此 C 掺杂可提高 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的光催化活性。

对 TiO<sub>2</sub> 和 C-TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极进行了 Mott-Schottky 测试, 测试结果如图 6 所示, 根据 Mott-Schottky 关系式:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} (E - E_{fb} - \frac{kT}{e})$$

其中  $\epsilon$  为介电常数, 本文取 80 F/m<sup>[22]</sup>,  $\epsilon_0$  为真空介电常数, 其值为  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m;  $e$  为电子电荷数,  $1.6 \times 10^{-19}$  C;  $T$  为绝对温度;  $k$  为波尔兹曼常数,  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K;  $E_{fb}$  为半导体平带电位,  $N_D$  为半导体载流子浓度。室温下  $kT/e$  可忽略不计。

图 6 为 TiO<sub>2</sub>(a)和 C-TiO<sub>2</sub>(b)纳米薄膜电极在 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 Mott-Schottky 曲线。根据直线部分的截距, 可以得出 TiO<sub>2</sub> 和 C-TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极平带电位分别是 -0.28 V 和 -0.38 V, 说明碳掺杂对 TiO<sub>2</sub> 的费米能级有较大的影响, 相对于 TiO<sub>2</sub> 薄膜, C-TiO<sub>2</sub> 薄膜的费米能级位置负移, 光生电子的还原能力增强<sup>[23]</sup>。TiO<sub>2</sub> 和 C-TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极载流子浓度分别是  $8.2 \times 10^{23}$  和  $1.2 \times 10^{24}$  m<sup>-3</sup>, C-TiO<sub>2</sub> 纳米管薄膜具有更高的载流子浓度。更负的平带电位以及更高的载流子浓度, 有利于光电化学性能的提高<sup>[24]</sup>。

## 2.6 光电化学测试

图 7 是 TiO<sub>2</sub>(a)和 C-TiO<sub>2</sub>(b)纳米薄膜电极在紫外-可见光(A)及可见光(B)照射下的瞬时光电流曲线, 从图中可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极和 C-TiO<sub>2</sub>



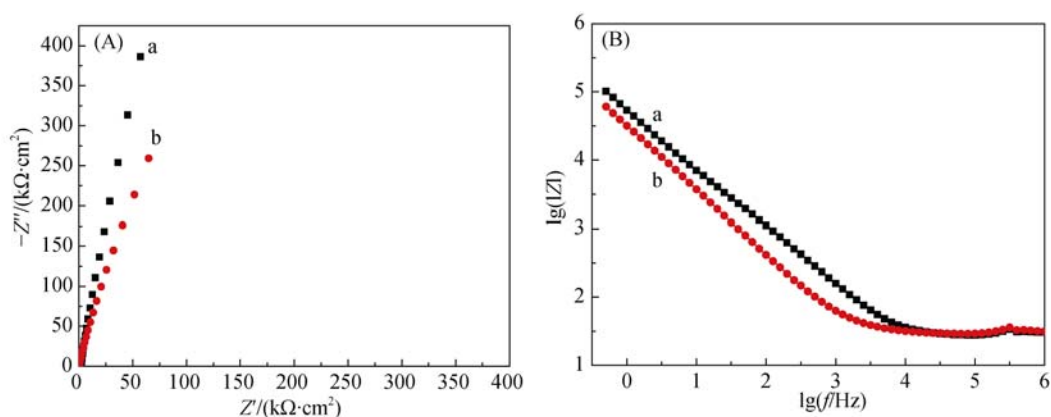


图5 TiO<sub>2</sub>(a)和C-TiO<sub>2</sub>(b)薄膜电极在开路电压下的EIS的Nyquist(A)和Bode曲线(B)

Fig. 5 EIS Nyquist (A) and Bode (B) plots for TiO<sub>2</sub> (a) and C-TiO<sub>2</sub> (b) thin film electrodes at open circuit potential

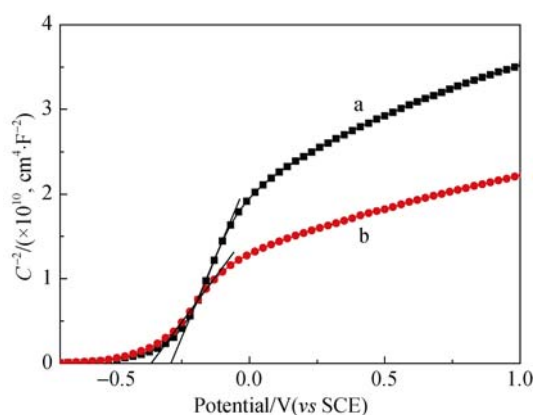


图6 TiO<sub>2</sub> (a)和C-TiO<sub>2</sub> (b)纳米管电极的Mott-Schottky曲线  
Fig. 6 Mott-Schottky plots for TiO<sub>2</sub> (a) and C-TiO<sub>2</sub> (b) nano-tube electrodes

纳米薄膜电极在紫外-可见光的照射下光电流强度分别为 75.86、131.55  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , C-TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极具有更强的光电流, 光电流强度是未掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 1.73 倍。图 7(B)显示了 TiO<sub>2</sub>(a)和 C-TiO<sub>2</sub>(b)在可见

光照射下的瞬时光电流曲线, 从图中可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极和 C-TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极在可见光照射下光电流强度分别为 0.42、0.50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , C-TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜电极具有更强的光电流, 光电流强度是未掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 1.20 倍。

## 2.7 针状染料敏化太阳能电池的 $J-V$ 曲线

利用 TiO<sub>2</sub> 和 C-TiO<sub>2</sub> 丝状光阳极和 Pt 丝对电极组装了染料敏化太阳能电池, 并在 AM1.5 100 mW/  $\text{cm}^2$  标准光照条件下, 测量了电池的  $J-V$  曲线(图 8)。表 1 是染料敏化太阳能电池的性能参数。从图 8 可以看出, 利用阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 和 Pt 丝对电极组装的染料敏化太阳能电池的短路电流密度和电池效率分别为 0.078  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 1.4%; 利用 NaHCO<sub>3</sub> 处理得到碳掺杂后的 C-TiO<sub>2</sub> 和 Pt 丝对电极组装的染料敏化太阳能电池短路电流密度和电池效率分别为 0.17  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 3.8%, 短路电流密度和电池效率均有所提高, 说明适量的碳掺杂有利于提高电池效率(表 1)。

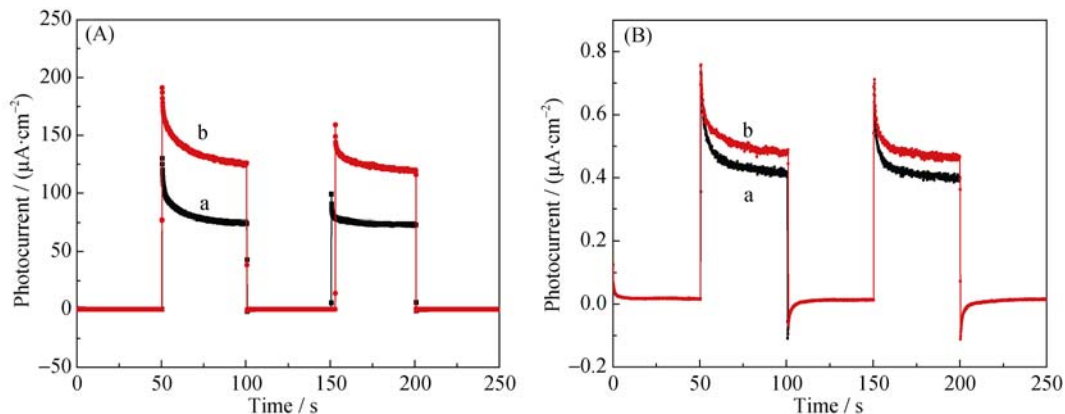


图7 TiO<sub>2</sub>(a)和C-TiO<sub>2</sub>(b)在紫外-可见光(A)和可见光(B)下的光电流曲线

Fig. 7 Photocurrent-transient curves of TiO<sub>2</sub> (a) and C-TiO<sub>2</sub> (b) electrodes under UV-Vis (A) and visible light (B) illumination

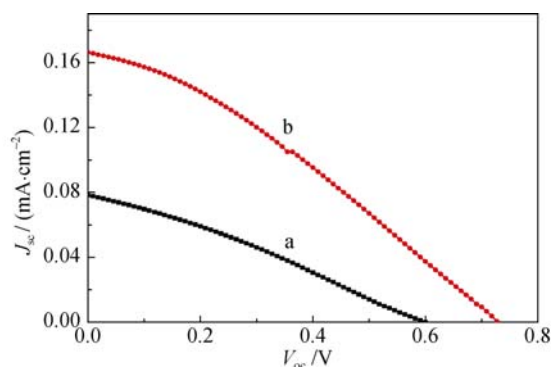


图 8  $\text{TiO}_2$ (a)和  $\text{C-TiO}_2$ (b)针状光电池的光电流密度和光电压关系曲线

Fig. 8 Photocurrent density-photovoltage ( $J$ - $V$ ) curves for needle-shaped DSSCs of  $\text{TiO}_2$  (a) and  $\text{C-TiO}_2$  (b) thin film electrodes

表 1  $\text{TiO}_2$  (a)和  $\text{C-TiO}_2$  (b)针状光电池的光伏性能参数  
Table1 Photovoltaic performances for needle-shaped DSSCs of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{C-TiO}_2$  thin film electrodes

Cell	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$FF$	$\eta/\%$
$\text{TiO}_2$	0.60	0.08	0.29	1.38%
$\text{C-TiO}_2$	0.72	0.17	0.32	3.82%

### 3 结论

利用  $\text{NaHCO}_3$  热分解生成的  $\text{CO}_2$  一步热处理制备了具有光电响应特性的  $\text{C-TiO}_2$  半导体。结果表明： $\text{C-TiO}_2$  纳米薄膜电极在紫外-可见光和可见光区域都有较大吸收，并且吸收带从  $\text{TiO}_2$  电极的 360 nm 红移到  $\text{C-TiO}_2$  380 nm，平带电位从 -0.28 V 负移到 -0.38 V， $\text{C-TiO}_2$  纳米薄膜在紫外-可见光下的光电流强度是未掺杂  $\text{TiO}_2$  的 1.73 倍，在可见光下是未掺杂  $\text{TiO}_2$  的 1.20 倍。实验发现，经过  $\text{NaHCO}_3$  处理后，利用 Ti 制作染料敏化太阳能电池的效率提高。该方法操作简便，无毒，环保，有望在染料敏化太阳能电池领域得到应用。

### 参考文献:

- [1] LIU ZHAO-YUE, MISRA MANO. Dye-sensitized photovoltaic wires using highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 2196–2200.
- [2] AHMED M A, EL-KATORI EMAD E, GHARNI ZARHA H. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared by Sol-Gel method. *J. Alloys Compd.*, 2013, **553**: 19–29.
- [3] CHEN QI-FENG, SHI WEI-MEI, JIANG DONG, *et al.* Visible-light-activated Ni-Si co-doped  $\text{TiO}_2$  with photocatalytic performance. *Acta Chimica Sinica*, 2010, **68**(4): 301–308.
- [4] CUI XIAO-LI, GU HAI-JIE, LU JUN, *et al.* Nanostructured carbon-doping anodic  $\text{TiO}_2$  from TiC and Its photoelectrochemical

- properties. *Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, **7**(9): 3140–3145.
- [5] LI HAI-YAN, WANG DE-JUN, FAN HAI-MEI, *et al.* Synthesis of highly efficient C-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties. *Colloid Interface Sci.*, 2011, **354**: 175–180.
- [6] LI YAN-HONG, CAO WEN-BIN, WEI YI, *et al.* Preparation of nitrogen-doped nano- $\text{TiO}_2$  powders. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(5): 1067–1072.
- [7] SUN MING-XUAN, SONG PENG, LI JING, *et al.* Preparation, characterization and applications of novel carbon and nitrogen codoped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles from annealing TiN under CO atmosphere. *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**(10): 4271–4276.
- [8] KHAN SHAHED U M, AL-SHAHRY MOFAREH, INGLER WILLIAM B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- $\text{TiO}_2$ . *Science*, 2002, **297**(5590): 2243–2245.
- [9] SAKTHIVELS, KISCH HORST. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(40): 4908–4911.
- [10] ZHU LEI, CUI XIAO-LI, SHEN JIE, *et al.* Visible Light Photoelectrochemical response of carbon-doped  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, **23**(11): 1662–1666.
- [11] LI XIANG-QING, KANG SHI-ZHAO, TANG YUN-QIU, *et al.* Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon doped titanium dioxide nanotubes. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013, **30**(2): 178–184.
- [12] BABU K FIROZ, MARXE K, KULANDAINTHAN M ANBU. Anodically fabricated  $\text{TiO}_2$  nanopores for electrocatalytic reduction of aldehydes. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **663**(2): 79–83.
- [13] LIN XIAO-XIA, JI XIANG, FU DE-GANG, *et al.* Photocatalytic properties of magnetic activated carbon supported F-doped  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(9): 997–1002.
- [14] WU JIN-MING, SONG XIAO-MEI, YAN MI. Alkaline hydrothermal synthesis of homogeneous titania microspheres with urchin-like nanoarchitectures for dye effluent treatments. *J. Hazard. Mater.*, 2011, **194**: 338–344.
- [15] SUN MING-XUAN, CUI XIAO-LI. Needle-shaped 3D dye-sensitized solar cells using anodized Ti wire and Pt nanoparticles/carbon fiber electrodes. *J. Power Sources*, 2013, **223**: 74–78.
- [16] LIN XIAO-XIA, RONG FEI, JI XIANG, *et al.* Carbon-doped mesoporous  $\text{TiO}_2$  film and its photocatalytic activity. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **142**(1): 276–281.
- [17] SHEN JING-JING, LIU CHANG, ZHU YU-DAN, *et al.* Photocatalytic properties of mesoporous  $\text{TiO}_2$  prepared by hydrothermal method. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, **25**(5): 1013–1018.
- [18] SHI Z M, YE X Y, LIANG K M, *et al.* XPS analysis of light elements (C, N) remaining in Sol-Gel derived  $\text{TiO}_2$  films. *Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**(18): 1255–1258.
- [19] CHU DAO-BAO, YUAN XI-MEI, QIN GUO-XU, *et al.* Efficient carbon-doped nanostructured  $\text{TiO}_2$  (anatase) film for photoelectrochemical solar cells. *J. Nanopart. Res.*, 2008, **10**(2): 357–363.
- [20] SANTERRE F, EL KHAKANI M A, CHAKER M, *et al.* Properties of TiC thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. surf. sci.*, 1999, **148**(1/2): 24–33.
- [21] HUO LI, DING KE-QIANG, WANG QING-FEI, *et al.* Electrochemistry studies on  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  films electrode. *Nanomaterial and Structure*, 2005, **42**(2): 69–77.
- [22] GAO JIA-CHENG, XIE FENG-YU, ZHANG MIN. Influence of heat treatment on the photoelectron-chemical performance of  $\text{Zn}^{2+}$ -doping  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Functional Materials*, 2013, **44**(6): 826–830.
- [23] WANG BAO-HUI, WANG DE-JUN, LI TIE-JIN. Studies on photoelectrochemical properties of porous silicon. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1997, **18**(4): 621–624.
- [24] SUN MING-XUAN, CUI XIAO-LI. Anodically grown Si-W codoped  $\text{TiO}_2$  nanotubes and its enhanced visible light photoelectrochemical response. *Electrochem. Commun.*, 2012, **20**: 133–136.