

表面活性剂对染料敏化太阳能电池光电性能的提高

徐 波 吴季怀* 范乐庆 黄妙良 林建明

(福建省高校功能材料重点实验室, 华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362021)

摘要: 在硝酸/醋酸(HNO_3/HAc)的水溶液中分别加入十二烷基苯磺酸钠(DBS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、吐温 20 等不同类型的表面活性剂来水解钛酸四正丁酯制得前驱体溶液, 通过水热法制备纳晶 TiO_2 , 并组装成染料敏化太阳能电池(DSSC)。通过 XRD、SEM 和 UV-Vis 对纳晶 TiO_2 薄膜进行表征, 并对 DSSC 进行光电流-光电压(I - V)曲线的测试, 研究了不同类型的表面活性剂和不同浓度的 CTAB 对 DSSC 光电性能的影响。结果表明: 加入阳离子表面活性剂 CTAB 时提高了 DSSC 的光电性能, 而加入阴离子表面活性剂 DBS 和非离子表面活性剂吐温 20 时, DSSC 的光电性能反而降低。随着 CTAB 浓度的增加, 电池的光电性能先提高后下降, 当 $c_{\text{CTAB}}=0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DSSC 的光电转化效率最高为 5.76%, 比不添加表面活性剂制备的纳晶 TiO_2 所组装的 DSSC 的光电转化效率提高了约 18%。

关键词: 染料敏化太阳能电池; TiO_2 ; 表面活性剂; 水热法

中图分类号: O614.41+1; TM914.42

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1900-07

Effect of Surfactant on Photoelectric Properties of Dye-sensitized Solar Cell

XU Bo WU Ji-Huai* FAN Le-Qing HUANG Miao-Liang LIN Jian-Ming

(The Key Laboratory for Functional Materials of Fujian Higher Education, Institute of Materials Physical Chemistry,
Huaqiao University, Quanzhou, Fujian 362021)

Abstract: Three different TiO_2 precursors were obtained by hydrolyzing tetrabutyl titanate in nitric acid/acetic acid (HNO_3/HAc) solutions containing sodium dodecyl benzene sulfonate(DBS), cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) or Tween20, and then nano-crystal TiO_2 were prepared from the precursors by hydrothermal method and characterized by XRD, UV-Vis and SEM. The nano-crystal TiO_2 films covered with dye N3($\text{cis}-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$) were assembled with electrolyte and the counter electrode to form dye-sensitized solar cells(DSSC). The influences of surfactants and concentration of CTAB on the photoelectric properties of the DSSC were investigated by testing the I - V curves of the DSSC. The results show that the photoelectric performance of the DSSC is improved by adding cationic surfactant of CTAB, however, it becomes poorer by adding anionic surfactant of DBS and nonionic surfactant of Tween 20. With the increase of the concentration of CTAB, the photoelectric performance of the DSSC is improved at first, and then decreased. The highest photoelectric conversion efficiency of 5.76% with the concentration of CTAB of $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ is 18% higher than that of DSSC without adding any surfactant.

Key words: dye-sensitized solar cell; TiO_2 ; surfactant; hydrothermal method

Grätzel 等^[1]于 1991 年报道了基于染料敏化纳晶多孔 TiO_2 薄膜太阳能电池的光电转化效率达到

7.1%, 引起了世界各国科学家的极大兴趣与关注。由于 DSSC 具有成本低廉, 理论转化效率高, 制备工

收稿日期: 2008-07-18。收修改稿日期: 2008-09-10。

国家自然科学基金(No.50572022, No.50372030); 教育部科学技术研究重点项目(No.206074); 福建省自然科学基金(E0640003, E0210023, E0110026)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jhwu@hqu.edu.cn

第一作者: 徐 波, 男, 26 岁, 在读硕士; 研究方向: 光电功能材料。

艺简单,对环境友好等优点,成为了新一代太阳能电池的研究热点与重点。目前,其光电转化效率已达到 11%^[2]。

DSSC 主要由纳晶 TiO_2 薄膜光阳极、电解质和光阴极三部分组成。纳晶 TiO_2 薄膜光阳极是 DSSC 的关键部分,是连接染料和光阴极的中间桥梁,可以吸收染料中的光生电子并传送到光阴极,起到分离电子-空穴的作用,其性能好坏直接关系到 DSSC 的光电效率^[3,4]。水热法^[5-8]制备的纳晶 TiO_2 具有非常好的特性:晶粒生长完整,粒度分布集中,晶相结构单一,颗粒团聚少,比表面积大等,是制备纳晶 TiO_2 的常用方法之一。由其制得的纳晶 TiO_2 颗粒大小易于控制,制备的薄膜透光性能好,吸附染料多。

在传统的水热法中,常在氨水、 HNO_3 水溶液、 HAc 水溶液^[5-11]中水解钛酸四正丁酯制得水热前驱体溶液,而在水解液中加入表面活性剂的研究尚未见报道。本工作通过在 HNO_3/HAc 的水溶液中分别加入阴离子表面活性剂 DBS、阳离子表面活性剂 CTAB、非离子表面活性剂吐温 20 等不同类型的表面活性剂和不同浓度的 CTAB 来水解钛酸四正丁酯制备前驱体溶液,通过水热法制备纳晶 TiO_2 。研究了不同类型的表面活性剂和不同浓度的 CTAB 对纳晶 TiO_2 的影响,以及对所组装的 DSSC 光电性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

钛酸四正丁酯、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(DBS)、吐温 20、正丁醇、乙酰丙酮、聚乙二醇 20 000、OP 乳化剂(Triton X-100)(AR,均购于中国医药集团上海化学试剂公司);敏化染料 N3(*cis*-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂], SOLARONIX SA);P25(德国,TPN24P25);碘、碘化锂、4-叔丁基吡啶(TBP);可控温磁力搅拌器(C-MAG HS4,德国 IKA);马弗炉(上海实验电炉厂);100 W 氙灯(XQ-100 W,上海电光器件有限公司);导电玻璃基片(FTO, 15 Ω/cm^2 , 北京建筑材料研究院);匀胶机(KW-4A, 美国 SIGMA-ALDRICH 公司)。

1.2 TiO_2 胶体的制备

以钛酸四正丁酯为原料,采用水热法制备纳晶 TiO_2 胶体^[12]。在 60 mL 蒸馏水中加入 6 mL 冰醋酸和 0.6 mL 硝酸后再分别加入不同类型的表面活性剂和不同浓度的 CTAB 配置溶液作为钛酸四正丁酯的

水解液,强烈搅拌下将 6 mL 钛酸四正丁酯缓慢滴加到上述溶液中让其水解,滴加完成后得到乳白色溶液,80 $^{\circ}\text{C}$ 加热下继续搅拌 12 h 得到半透明(加入 DBS 的不透明)的水热前驱体溶液。在前驱体溶液中加入 0.35 g 的 P25,搅拌均匀后超声 30 min,将前驱体溶液加入到水热反应釜中,填充度不大于 80%,200 $^{\circ}\text{C}$ 水热处理 12 h。倒出上层清液,将高压釜处理后得到的胶体倒入烧杯,经 80 $^{\circ}\text{C}$ 浓缩,并加入 TiO_2 质量 25% 的聚乙二醇 20,000 及 3-5 滴 Triton X-100^[13],搅拌至需要粘度,最终制得纳晶 TiO_2 胶体。本实验中,不同类型指固定表面活性剂浓度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,分别加入阳离子表面活性剂 CTAB、阴离子表面活性剂 DBS 和非离子表面活性剂吐温 20。不同浓度指前驱体溶液中 CTAB 的浓度分别为 0.01、0.05、0.08、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 染料敏化纳晶多孔 TiO_2 电极的制备

通过旋转涂覆法在导电玻璃基底上涂敷一层致密的 TiO_2 薄膜做为阻挡层后用胶带覆盖,留出 $1\times 1\text{ cm}^2$ 的空隙,取几滴 1.2 中制备的 TiO_2 胶体置于胶带凹槽中,并使之均匀平铺。室温下自然晾干后除去胶带,80 $^{\circ}\text{C}$ 预热 10 min 后,于 450 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中烧结 30 min,使 TiO_2 固化并烧去薄膜中残留的有机物,缓慢冷却至 80 $^{\circ}\text{C}$ 即得纳晶 TiO_2 膜。随即将薄膜浸泡于 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ N3 染料溶液中 24 h,由于敏化剂与半导体的化学键合,使染料充分并牢固地吸附在纳晶多孔 TiO_2 膜上^[14],取出后用乙醇浸泡,自然晾干,即得到染料敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极。

1.4 DSSC 的组装

以染料敏化的纳晶 TiO_2 薄膜电极作为光阳极,以镀铂电极为光阴极^[15],电解液体系为:以乙腈为溶剂、以 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiI+0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ I₂+0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBP 为溶质的液态电解质溶液。封装后即得染料敏化纳晶 TiO_2 薄膜太阳能电池。

1.5 DSSC 光电性能的测量

染料敏化纳晶 TiO_2 薄膜太阳能电池的光电性能通过在 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的光强下测定电池的 $I-V$ 曲线来获得。DSSC 的性能指标主要包括:短路电流(J_{sc}),开路电压(V_{oc}),填充因子(FF)和总光电转化效率(η)等 4 个方面。 J_{sc} 和 V_{oc} 可以由 $I-V$ 曲线直接读出,填充因子 FF 和总光电转化效率(η)可以用下式计算得到:

$$FF = \frac{V_{\max} \times J_{\max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{\max} \times J_{\max}}{P_{\text{in}}} \times 100\%$$

$$= \frac{V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}} \times \text{FF}}{P_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

式(1)及(2)中 $V_{\max}$ 和 $J_{\max}$ 为最大输出功率时对应的电压和电流, V_{OC} 和 J_{SC} 为电池的开路电压和短路电流, P_{in} 为入射光强。

1.6 表征与分析

采用 D8-ADVANCE(Bruker 公司)型 X 射线粉末衍射仪测定 TiO_2 的晶体结构, 以导电玻璃为基底, 测试条件为: 工作电压: 40 kV, 工作电流: 40 mA, 用 $\text{Cu K}\alpha$ 作为靶材, 波长 λ 为 0.154 06 nm。扫描速度: $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围: $20^\circ \sim 70^\circ$ 。采用 JSM-6700F(日本电子)型扫描电子显微镜(SEM)观察纳晶 TiO_2 薄膜的表面形貌及微结构, TiO_2 采用镀金处理。将吸附染料的纳晶 TiO_2 薄膜($1 \times 1 \text{ cm}^2$)电极用 5 mL 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液进行脱附, 用 UV-3100 型紫外-可见分光光度计测试脱附液中染料的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 不同类型的表面活性剂对 DSSC 光电性能的影响

2.1.1 不同类型的表面活性剂对纳晶 TiO_2 晶型的影响

图 1 中, 表面活性剂浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。位于 $2\theta=30^\circ$ 和 35° 的峰是导电玻璃基底的衍射峰。纳晶 TiO_2 的晶型中, 锐钛矿相和金红石相的特征衍射峰分别是 $2\theta=25.3^\circ$ 和 $2\theta=27.4^\circ$ 。从图中可以看出, 不加表面活性剂制得的纳晶 TiO_2 (a)以锐钛矿为主相, 伴有少量的金红石相, 该金红石相由实验过程中加入

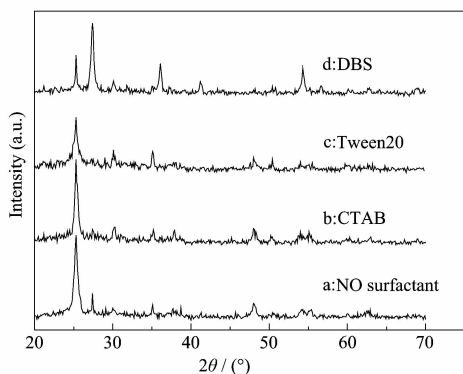


图 1 不同类型表面活性剂制备的纳晶 TiO_2 的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of nano-crystal TiO_2 prepared with different surfactants

的 P25 引入。添加阳离子表面活性剂 CTAB (b) 和非离子表面活性剂吐温 20(c) 后制备的纳晶 TiO_2 仍以锐钛矿为主相, 基本不存在金红石相, 说明这两种表面活性剂可以抑制纳晶 TiO_2 金红石相的生长。同时, 添加 CTAB 制备的纳晶 TiO_2 的锐钛矿相的特征衍射峰比加吐温 20 制得的纳晶 TiO_2 的锐钛矿相的特征衍射峰要高和尖锐, 说明前者的晶体生长较好。而添加了阴离子表面活性剂 DBS(d) 后, 制备的纳晶 TiO_2 以金红石为主相, 同时存在锐钛矿相, 由于锐钛矿型 TiO_2 转变成金红石型 TiO_2 的温度一般为 $600 \sim 800^\circ \text{C}$ ^[13,16], 因而在 450°C 对 TiO_2 进行热处理并不会改变其晶型, 这说明 DBS 的加入可以促进锐钛矿向金红石的转变。

2.1.2 染料吸附对比

图 2 是染料敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极在碱液中脱附的染料的吸光度曲线。从图 2 中我们可以看出, 染料 N3 的吸收峰位于 495 nm 和 368 nm, 而文献^[17]报道(染料溶于乙醇)的吸收峰位于 532 nm 和 392.5 nm, 原因是染料溶于不同溶剂产生的溶剂效应所致。在相同的吸收峰波长下, b 比 a 吸光度的值要大。由朗伯-比尔定律可知吸光度随浓度的增加而增大, 所以碱液中染料的浓度 b 比 a 大, 表明加入 CTAB 制备的纳晶 TiO_2 薄膜电极单位面积吸附的染料要多于不加 CTAB 制备的电极。未敏化的纳晶 TiO_2 只可以吸收波段很小的紫外光, 通过吸附跃迁能量与太阳光谱和 TiO_2 能级匹配的有机染料使纳晶 TiO_2 敏化, 将体系的光谱响应拓宽到可见光区, 染料吸收太阳光产生电子并且把光生电子迅速注入到纳晶 TiO_2 导带, 实现有效的电荷分离^[18]。同时, DSSC 的光电流与光生电子数成正比, 因此, 通过增

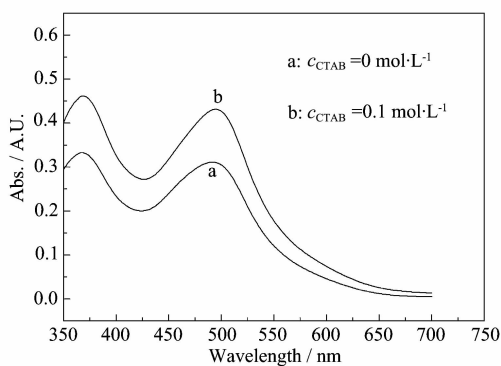


图 2 染料敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极所脱附染料的吸光度

Fig.2 Absorption spectra of dye sensitized nano-crystalline TiO_2 films electrodes

加纳晶 TiO_2 薄膜对染料的吸附, 可以提高光电流, 提高 DSSC 的光电性能。

2.1.3 不同类型的表面活性剂对 DSSC 光电性能的影响

图 3 和表 1 中 a、b、c 和 d 分别为添加阴离子表面活性剂 DBS、非离子表面活性剂吐温 20、未添加表面活性剂以及添加阳离子表面活性剂 CTAB 制备的纳晶 TiO_2 薄膜制成的 DSSC 的 I - V 曲线和性能参数, 表面活性剂的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从表中可看出, 是否添加表面活性剂, 电池的开路电压和填充因子基本不变, 分别为 0.74 V 和 0.55 左右, 而短路电流和光电转化效率依次增高, 短路电流值从 a 至 d, 分别为 9.53 、 11.33 、 12.53 和 $13.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光电转化效率分别为 3.57% 、 4.85% 、 5.10% 和 5.51% 。锐钛矿型 TiO_2 较金红石型 TiO_2 有更高的光电转化效率^[19], 这是因为在锐钛矿型 TiO_2 中, 电子的传输速率比在金红石型 TiO_2 中快, 载流子密度比金红石 TiO_2 大, 所以锐钛矿型 TiO_2 更适合作为 DSSC 的光电材料。从图 1 中可以看到, 当在水解液中加入 DBS 后, 制备的纳晶 TiO_2 主要是金红石晶型, 电子传输的速率和效率降低, 所以短路电流下降, 难以获得较高的光电转化效率^[20], 导致了 DSSC 光电性能的降低。当在

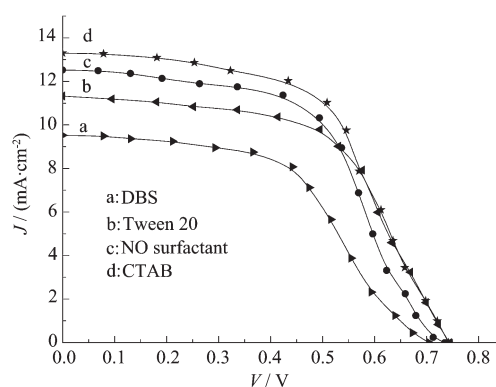


图 3 不同类型的表面活性剂对 DSSC 光电性能的影响

Fig.3 Influence of the surfactant on the photoelectric properties of DSSC

前驱体溶液中加入 CTAB 后, 抑制了纳晶 TiO_2 中金红石晶型的生长, 增加了对染料的吸收, 所制备的 DSSC 具有较好的光电性能。加入吐温 20 后, 虽然也抑制了金红石型的生长, 但得到的纳晶 TiO_2 在 $2\theta=25.3^\circ$ 的锐钛矿特征衍射峰比不添加表面活性剂制备的纳晶 TiO_2 的有所宽化且峰高降低, 说明此时的纳晶 TiO_2 生长不够完整, 导致了电子在纳晶 TiO_2 薄膜中的传输受阻, 从而制备的 DSSC 的光电性能反而降低。

表 1 不同表面活性剂对 DSSC 光电性能的影响

Table 1 Effect of the surfactant on the photoelectric performance of DSSC

Surfactant	V_{oc} / V	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$\eta / \%$
DBS(a)	0.71	9.53	0.53	3.57
Tween20(b)	0.74	11.33	0.57	4.85
None(c)	0.74	12.53	0.55	5.10
CTAB(d)	0.74	13.30	0.56	5.51

2.2 CTAB 浓度对 DSSC 光电性能的影响

2.2.1 CTAB 浓度对纳晶 TiO_2 晶型的影响

图 4 中, 位于 $2\theta=30^\circ$ 和 35° 的峰是导电玻璃基底的衍射峰。根据图 4 中各样品的衍射图谱, 纳晶 TiO_2 中都含有锐钛矿和金红石两种晶型。结合 Spurr-Myers 公式^[21]:

$$X_A = \frac{1}{1 + 1.25(I_R/I_A)}, X_R = 1 - \frac{1}{1 + 1.25(I_R/I_A)} \quad (3)$$

其中, I_R 和 I_A 是金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的 $[110]$ 和 $[101]$ 衍射峰的强度, 可以计算出锐钛矿型与金红石型的含量, 各数值列于表 2。从表 2 中可以看出, 随着 CTAB 加入量的增加, 制备的纳晶 TiO_2 中锐钛矿型的含量依次增加, 而金红石型的含量依次减少。所以 CTAB 的加入抑制了金红石相的生长^[22]。

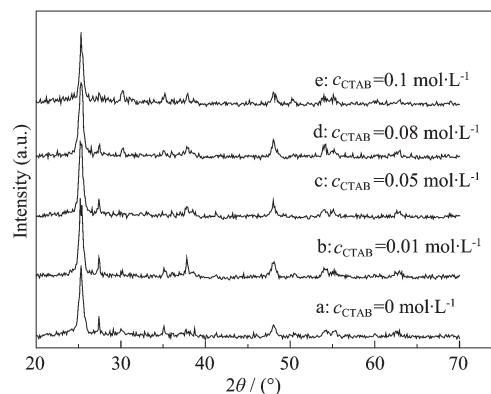


图 4 不同浓度的 CTAB 制得的纳晶 TiO_2 的 XRD 衍射图

Fig.4 XRD patterns of nano-crystal TiO_2 prepared with different concentrations of CTAB

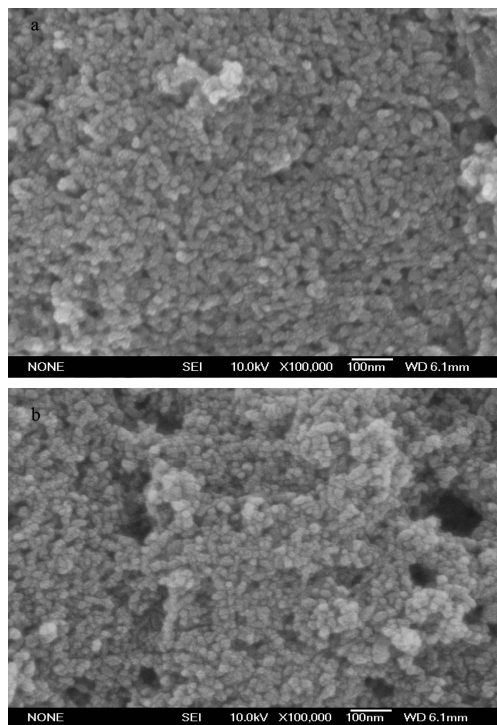
表 2 CTAB 浓度对锐钛矿和金红石含量的影响

Table 2 Effect of CTAB concentration on the content of anatase and rutile

$c_{\text{CTAB}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.01	0.05	0.08	0.1
XA	0.722	0.752	0.768	0.816	0.836
XR	0.278	0.248	0.232	0.184	0.164

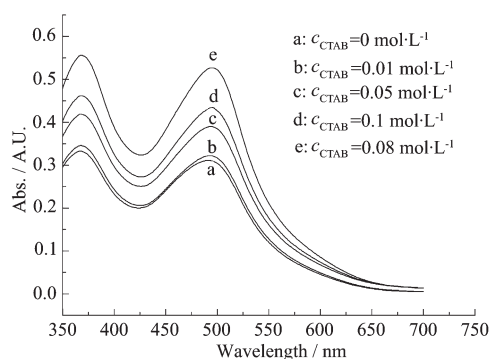
2.2.2 薄膜形貌分析

图 5 中, a、b 样品分别是不添加表面活性剂和加入阳离子表面活性剂 CTAB($c_{\text{CTAB}}=0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时制得的纳晶 TiO_2 薄膜的表面形貌。从图中可以看出, 加入 CTAB 后, 纳晶 TiO_2 粒子的形貌与大小基本没有变化, 而纳晶 TiO_2 薄膜变得多孔。其原因是在 450°C 烧结时, 残存的 CTAB 挥发所致。文献^[23]报道, 纳晶 TiO_2 薄膜的孔隙率对 I_3^- 和 I^- 在电极中的扩散和 DSSC 的光电性能有较大影响。一方面, 薄膜变得多孔会使 I_3^- 和 I^- 在电极中的扩散速率加快。另一方面, 孔隙的存在使得太阳光在薄膜内部形成多次反射, 增长了光线在纳晶 TiO_2 薄膜中的传播路径, 增强了纳晶 TiO_2 薄膜对光的吸收, 进而提高了光子光电转换效率^[24], 提高了 DSSC 的光电性能。

图 5 纳晶 TiO_2 的 SEM 图Fig.5 SEM microphotographs of nano-crystal TiO_2 2.2.3 CTAB 浓度对纳晶 TiO_2 薄膜吸附染料的影响

CTAB 的加入不仅对 TiO_2 晶型和薄膜形貌产生影响, 也影响到纳晶 TiO_2 薄膜电极的染料吸附量。

图 6 是染料敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极在碱液中脱附的染料的吸光度曲线。从图中可以看出, 在相同的吸收峰波长下, 从 a 到 e 吸光度的值依次增大。另外, 由朗伯-比尔定律可知吸光度随浓度增加而增大, 所以碱液中染料的浓度由 a 至 e 逐渐增大, 表明加入 CTAB 制备的纳晶 TiO_2 薄膜电极单位面积吸附的染料要多于不加 CTAB 制备的电极, 且 $c_{\text{CTAB}}=0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时制备的纳晶 TiO_2 薄膜电极吸附染料最多, 继续增加 CTAB 的加入量, 制备的纳晶 TiO_2 薄膜会变得疏松, 孔隙过大, 反而对染料的吸收有所下降。

图 6 染料敏化纳晶 TiO_2 薄膜电极所脱附染料的吸光度Fig.6 Absorption spectra of dye-sensitized nano-crystalline TiO_2 films electrodes

2.2.4 CTAB 浓度对 DSSC 光电性能的影响

从表 3 可以看到, 加入阳离子表面活性剂 CTAB 制备的纳晶 TiO_2 所组装的 DSSC 的光电性能有了明显的提高。随着 CTAB 浓度的增加, 电池的开路电压和填充因子基本不变, 分别为 0.74 V 和 0.55 V 左右, 而电池的短路电流和光电转化效率均是先升高后降低。原因归结为以下两个方面: 第一, 金红石型纳晶 TiO_2 的折射率比锐钛矿型的高(锐钛矿为 2.5, 金红石为 2.7), 含有一定量的金红石型纳晶 TiO_2 可以增加太阳光在薄膜中的传播路程, 提高薄膜对太阳光的吸收和光子的捕获效率, 获得好的光电性能。从表 2 可知, 当 CTAB 的浓度不同时, 制备的纳晶 TiO_2 金红石型的含量也有所不同。结合表 3 可以看出, 金红石型的含量过多与过少, 都不利于 DSSC 光电性能的提高。当 $c_{\text{CTAB}} > 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 制备的纳

表 3 CTAB 的浓度对 DSSC 光电性能的影响

Table 3 Effect of CTAB concentration on the photoelectric performance of DSSC

$c_{\text{CTAB}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	V_{oc} / V	$J_{\text{sc}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$\eta / \%$
0	0.74	12.53	0.55	5.10
0.01	0.74	13.23	0.55	5.37
0.05	0.75	13.55	0.56	5.64
0.08	0.75	13.85	0.56	5.76
0.10	0.74	13.30	0.56	5.51

晶 TiO_2 的金红石型含量过低,光在薄膜中的折射有所减少,降低了薄膜对太阳光的吸收,导致 DSSC 光电性能的下降。而 $c_{\text{CTAB}}=0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 即不加表面活性剂时,制备的纳晶 TiO_2 存在过多的金红石型^[20],不利于电子在薄膜中的传输,所组装的 DSSC 的光电性能最差。第二,由图 5 可知,加入 CTAB 后纳晶 TiO_2 薄膜变得多孔,增强了光的吸收,提高了光子的光电转换几率^[24],进而提高了 DSSC 的光电性能。同时,多孔的纳晶 TiO_2 薄膜有利于染料的吸附,图 6 所示。所以,当 CTAB 的浓度为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,DSSC 的光电性能达到最优,如图 7 所示,短路电流为 $13.85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,光电转化效率为 5.76%。但如果继续增加 CTAB 的加入量,会使制得的纳晶 TiO_2 薄膜变得疏松,反而使光电性能有所下降。

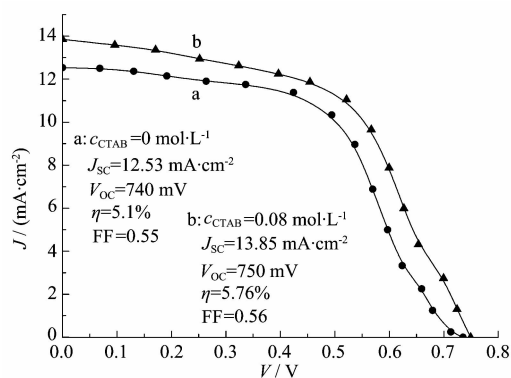


图 7 DSSC 的光电压-光电流曲线

Fig.7 I-V curve of DSSC

3 结 论

研究了不同类型的表面活性剂和不同浓度的 CTAB 对纳晶 TiO_2 的晶型及相应的 DSSC 光电性能的影响,添加阳离子表面活性剂 CTAB 时,所制备的纳晶 TiO_2 主要为锐钛矿型,DSSC 光电性能提高;添加非离子表面活性剂吐温 20 时,虽然得到的纳晶 TiO_2 也主要为锐钛矿型,但其晶体生长的不够完好,导致电池性能降低;添加阴离子表面活性剂 DBS

时,制得的纳晶 TiO_2 中金红石为主相,降低了电子的传输效率,电池性能反而降低。随着阳离子表面活性剂 CTAB 的浓度的增加,DSSC 的光电性能先升高后降低,当 CTAB 的浓度为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其光电性能达到最优,开路电压为 0.75 V,短路电流为 $13.85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,填充因子为 0.56,光电转化效率为 5.76%。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**,**53**:737~740
- [2] Barbe C J, Arendse F, Gratzel M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**,**80**(12):3157~3171
- [3] McConnell R D. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2002**,**6**:273~295
- [4] Fernando C, Kumarawadu I, Takahshi K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1999**,**58**:337~347
- [5] Oekermann T, Zhang D S, Yoshida T. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:2227~2235
- [6] HUANG Hui (黄 辉), LUO Hong-Jie (罗宏杰), YAO Xi (姚 熹). *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2002**,**51**(08): 1881~1886
- [7] Kolenko Y V, Churagulov B R, Kunst M, et al. *Appl. Catal. B*, **2004**,**54**(1):51~58
- [8] Juan Y, Sen M, José M F Ferreir. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**,**24**: 335~339
- [9] CHEN Dai-Rong(陈代荣), MENG Xiang-Jian(孟祥建), LI Bo (李 博), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **1997**,**12**(1):110~114
- [10] WU Meng-Qiang(吴孟强), ZHANG Qi-Yi(张其翼), CHEN Ai (陈 艾), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2002**,**30**(1):108~111
- [11] WANG Dong-Bo(王东波), WU Ji-Huai(吴季怀), HAO San-Cun(郝三存), et al. *Photographic Science and Photochemistry (Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue)*, **2006**,**24**(3):173~179
- [12] Nazeruddin M K, Kay A, Radicio I, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**,**115**(14):6382~6390

- [13] FAN Le-Qing(范乐庆), WU Ji-Huai(吴季怀), HUANG Yun-Fang(黄昀昉), et al. *Photographic Science and Photochemistry (Guangang Kexue Yu Guanghuaxue)*, **2003**, **21**(3):231~237
- [14] Barb C J, Arendse F, Comte P, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, **80**(12):3157~3171
- [15] HAO San-Cun(郝三存), WU Ji-Huai(吴季怀), LIN Jian-Ming(林建明), et al. *Photographic Science and Photochemistry (Guangang Kexue Yu Guanghuaxue)*, **2004**, **22**:175~181
- [16] Kumar K N P, Keizer K, Burggraaf A J, et al. *Nature*, **1992**, **358**:48~51
- [17] FAN Le-Qing(范乐庆), WU Ji-Huai(吴季怀), HUANG Yun-Fang(黄昀昉), et al. *Acta Energiæ Solaris Sinica(Taiyangneng Xuebao)*, **2005**, **26**:35~38
- [18] WU Di(吴迪), SHEN Zhen(沈珍), XUE Zhao-Li(薛兆历), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(1):1~14
- [19] Park N G, van.de Lagemaat J, Frank A J. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:8989~8994
- [20] Youngmin cho, Wonyong choi, Chung-Hak Lee, et al. *Environ. sci. Technol*, **2001**, **35**(5):966~970
- [21] Spun R A, Myers H, *Anal. Chem.*, **1957**, **29**:760~762
- [22] Byun Hyun-Yong, Vittal R, Kim Kang-Jin, et al. *Langmuir*, **2004**, **20**(16):6853~6857
- [23] LI Sheng-Jun(李胜军), LIN Yuan(林原), YANG Shi-Wei(杨世伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1965~1969
- [24] Ma Y T, Lin Y, Xiao X R, et al. *Chinese Sci. Bull.*, **2005**, **50**(18):1985~1990