

一步水热法制备 TiO_2 复合结构及光伏性能

许 杨¹ 付 饶^{*,1} 刘 洋¹ 张海洋¹ 王 钊²

(¹ 长春聚明光电材料有限公司研发部, 长春 130103)

(² 湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

摘要: 采用一步水热法制备 TiO_2 纳米棒阵列, 研究了无水乙醇作为前驱物替换去离子水对纳米棒阵列的形貌的影响。实验发现, 当无水乙醇的含量达到 100% 的时候, 在生长的 TiO_2 纳米棒阵列的上面获得一层以 TiO_2 纳米棒为基本单元的微米球, 从而制备出 TiO_2 复合纳米阵列薄膜。通过 XRD 和 TEM 发现, 样品为单晶四方金红石结构 TiO_2 构成的阵列薄膜, 将样品组装成染料敏化太阳能电池后, 电池的开路电压和短路电流分别为 $V_{oc}=0.63\text{ V}$, $J_{sc}=10.9\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子 $\text{FF}=56.3\%$, 转换效率达到 $\eta=4.1\%$ 。

关键词: TiO_2 纳米棒; 复合结构; 水热合成; 染料敏化太阳能电池; 转换效率

中图分类号: TG115.22+1.2; TG113.26; TQ013

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2126-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.251

One-Step Hydrothermal Synthesis and Research on the Photovoltaic Properties of the Complex TiO_2

XU Yang¹ FU Rao^{*,1} LIU Yang¹ ZHANG Hai-Yang¹ WANG Zhao²

(¹Development Department of Chang Chun Ju Ming Optoelectronic Materials Company, Changchun 130103, China)

(²Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: TiO_2 nanorod arrays were synthesized through the one-step hydrothermal process. The influence of deionized water to the morphology of nanorod arrays instead of absolute ethyl alcohol as precursor was also investigated. The results showed that a layer of TiO_2 microsphere can be synthesized on the top of the nanorod arrays, which serve as the basic unit for the growth of microsphere and finally result in complex TiO_2 nanorod arrays film. The XRD and TEM results suggest that the nanorod arrays film is consisted of single-crystalline TiO_2 with tetragonal rutile phase structures. After the assembling of dye sensitized solar cells with the as-synthesized samples, the open-circuit voltage and short-circuit current density and fill factor were measured out as $V_{oc}=0.63\text{ V}$, $J_{sc}=10.9\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $\text{FF}=56.3\%$, respectively. The energy conversion efficiency (η) is approximately 4.1%.

Key words: TiO_2 nanorod; complex structure; hydrothermal; DSSC; conversion efficiency

0 引 言

随着资源危机的紧张局势越发严重, 太阳能作为一种新型能源, 具有非常多的优点, 如: 清洁性、

安全性、长寿命、实用性和资源的丰富性及潜在的经济性等^[1]。该染料敏化太阳能电池(简称为 DSSC)还具有成本低、制作工艺简单等潜在的优势^[2-4], 在 World 范围内掀起一股研究热潮。1991 年 Gratzel 小组首

收稿日期: 2013-01-06。收修改稿日期: 2013-03-21。

国家自然科学基金(No.51173038); 科技型中小企业技术创新基金(No.12C26212201382) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fulgentfr@163.com

次将纳米多孔电极应用到 DSSC 上,将 DSSC 的转换效率一举提升到了 7.9%,取得了巨大的突破^[5-6]。通过这些年的对电池的优化,电池的效率已经提高到了 12%^[7]。纳米 TiO_2 多孔薄膜电极是 DSSC 主要结构之一,在 DSSC 中扮演着重要的角色^[8-9],纳米 TiO_2 具有多孔特性,相比于其他的单晶材料有更大的比表面积和更高的染料分子吸附量,促使纳米多孔薄膜组成的 DSSC 半导体光阳极有很大的光吸收系数和光电转换效率^[10-13]。因此表征 TiO_2 孔薄膜微结构的性能参数(包括晶相、比表面积、孔径分布、界面复合率及其电子的传输速率等)与 DSSC 性能密切相关^[14]。研究不同 TiO_2 薄膜微结构对于电池性能的影响,优化薄膜光阳极是提高 DSSC 性能的有效途径。

对于 TiO_2 光电极,存在着许多影响电池效率的因素,其中两个最主要的因素是光捕获效率和电子传输速率。首先,光捕获效率的改善与纳米颗粒的比表面积以及它们的光散射能力相关。尺寸小的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒有大的比表面积,染料吸附量大,但是光散射能力差;而大的 TiO_2 纳米颗粒有好的光散射能力^[15,16],但是比表面积小而使得染料吸附量下降。其次,对于电子传输速率的改善, TiO_2 纳米材料一维的结构更具优势^[17-21]。一维的 TiO_2 纳米材料既具有大颗粒的特性,即有好的光散射能力,同时又具有快的电子传输速率,但是与光捕获效率相关的染料吸附量下降。因此,纳米颗粒和纳米棒混合起来必能有效提高染料敏化纳米晶太阳能电池的效率, TiO_2 纳米颗粒能提供大的表面积来吸附大量的染料,而 TiO_2 纳米棒能提高光的散射、增加电子传输速率、增加 TiO_2 膜的孔体积,从而有利于电解液在膜内的扩散,同时 TiO_2 纳米棒的加入能有效地防止纳米晶膜在烧结过程中开裂^[22]。

2005 年,据报道在导电玻璃为衬底表面生长了金红石相的沿 $\langle 001 \rangle$ 取向生长的 TiO_2 ^[23]。2009 年,Liu 等^[24]通过水热合成方法直接在导电玻璃表面生长了长约 3 μm 的金红石的 TiO_2 纳米棒,测定的 DSSC 效率达到了 3%。Marco 等^[25]通过一次水热法合成了棒形的锐钛矿 TiO_2 纳米晶,这种棒形的纳米晶能够将一维纳米材料好的电子传输性能和纳米颗粒大的比表面积很好地结合在一起,其光电转换效率较 P25 提高了 43.6%。目前 TiO_2 纳米棒阵列作为太阳能电池的光阳极仍然存在着的不足, TiO_2 纳米棒阵列虽然能够提供高的电子传输速率,可是 TiO_2 纳米

棒阵列比表面积相比于 TiO_2 纳米颗粒而言,还是有一定差距。而且如何生长的长径比大的 TiO_2 纳米棒阵列还存在着许多问题。这将成为以后主要研究的课题^[26-28]。

本文在水热制备 TiO_2 纳米棒的时,以无水乙醇替换前驱物中的去离子水,成功合成了一种的 TiO_2 纳米复合阵列结构,研究了不同乙醇含量对复合结构的形貌及太阳能电池转换效率的影响。并初步探讨了形成机理。

1 实验部分

1.1 实验主要材料

透明导电($\text{F}:\text{SnO}_2$)玻璃:中国武汉;钛酸四丁酯:中国成都;浓盐酸(浓度 40%):中国开封;无水乙醇:中国国药;染料(N719):澳大利亚;高压反应釜(50 mL):上海一凯仪器设备有限公司。

1.2 TiO_2 纳米棒及电池的制备

将导电玻璃用去离子水浸泡 20 min 后,再分别用乙醇和丙酮超声清洗 10 min 清除表面有机物,烘干备用。在高压反应釜(50 mL)中加入钛酸四丁酯(浓度 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、盐酸(浓度 20%)和水作为前驱物,前驱物总体积为 30 mL,搅拌 2 h,使溶液搅拌均匀,无沉淀,将导电玻璃的导电面向上放入反应釜中。放入烘箱中 150 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 h,反应结束后自然冷却。将得到的样品放入马弗炉中,450 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2 h,冷却后放入燃料中浸泡 12 h,封装制备成太阳能电池。

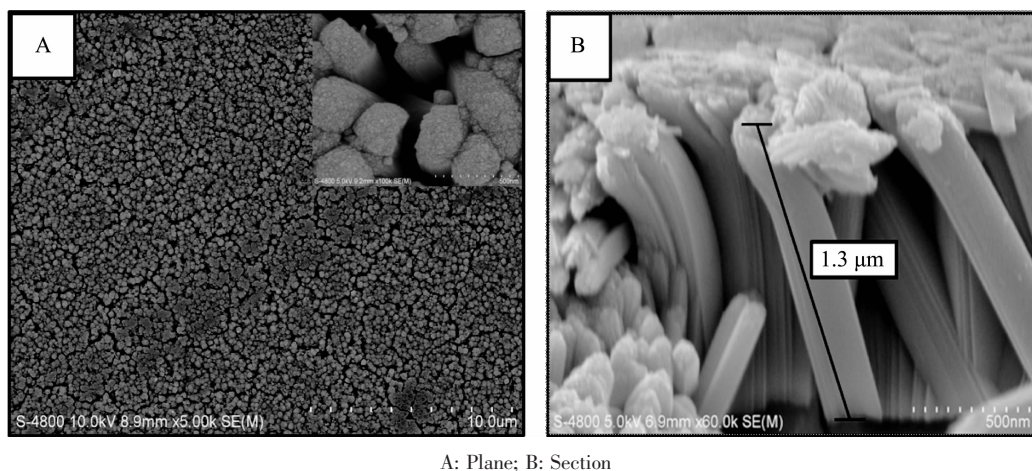
1.3 TiO_2 与电池的性能表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品的晶向进行分析和鉴定。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, HITACHI S-4800)表征合成的 TiO_2 纳米结构的微观形貌。采用 Philips Tecnai-20 型(加速电压 200 kV)透射电子显微镜(TEM)测试产物的形貌和微结构。采用 450 W 的氙气源来产生 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM1.5 光照)的光强对电池转换效率进行测试,其中电池的有效面积为 0.8 cm^2 。由于光源的长期使用,实际光强只有 90%。采用紫外-可见分光光度计(UV23600),测试染料吸附量。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米棒表征

通过图 1(A)明显的发现生成了 TiO_2 纳米结构。低倍 SEM 图显示,FTO 衬底形成多空的网络结构,通过高倍 SEM 图可以看出,网状结构是通过相邻的

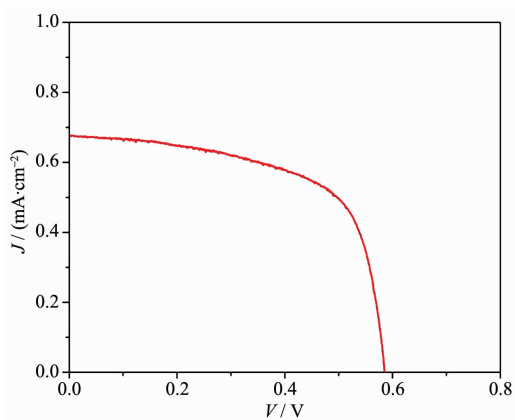


A: Plane; B: Section

图 1 TiO_2 纳米棒阵列的 SEM 图Fig.1 SEM images of TiO_2 nanorod arrays

纳米棒簇组成的, 纳米棒簇是由更小的纳米棒团聚而成。从图 1(B)中, 可以看出, TiO_2 纳米棒的长度大约为 $1.3 \mu\text{m}$ 。

将样品制备成太阳能电池, 测试电池性能参数。图 2 可以看到, 电池的短路电流 $J_{\text{sc}}=0.68 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开路电压 $V_{\text{oc}}=0.57 \text{ V}$, 填充因子 $\text{FF}=50.9\%$, 转换效率 $\eta=0.26\%$ 。

图 2 样品的 J - V 曲线图Fig.2 J - V curves of sample

2.2 TiO_2 复合结构的表征

实验中使用无水乙醇替换去离子水, 替换比例为: A 为 25%, B 为 50%, C 为 75%, D 为 100%。图 3 是制备样品的 SEM 图。当乙醇含量为 25% 时(图 A), 依然可以生成单纯的 TiO_2 纳米棒阵列薄膜, 但是在阵列薄膜的表面或生成一些多出的 TiO_2 纳米棒, 这些 TiO_2 纳米棒杂乱无章的倒在阵列薄膜的表面。当乙醇含量为 50% 和 75% (图 B 和图 C) 时, 在阵列薄膜的表面生成了一层微米球, 这些微米球平铺在阵列薄膜的表面, 但是仍然可以看到这些球并不是均

匀的, 没有完全覆盖阵列薄膜的表面, 而且在球与球之间还有一些物质连接。当乙醇含量为 100% (图 D) 时, 这些微米球表面的变得光滑干净, 且微米球平铺在阵列薄膜表面。

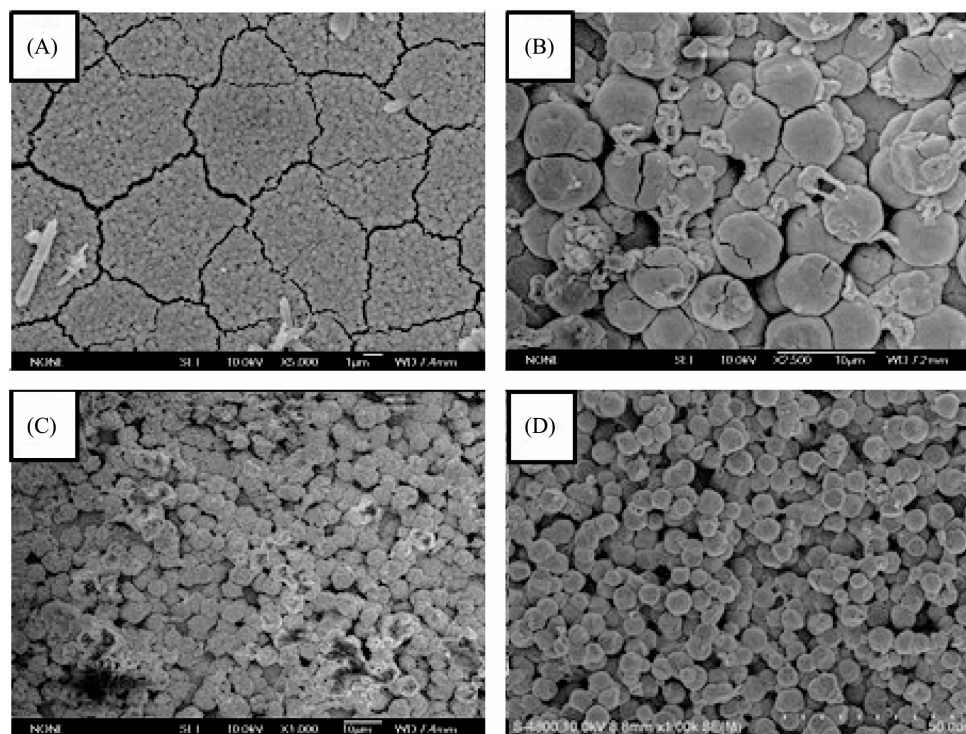
通过图 3 和图 4 可以知道薄膜阵列的厚度和生成微米球的直径与厚度。随着乙醇含量的增加, 阵列的厚度和微米球的厚度不断增加。

从图 5 中可以看到, 组成微米球的基本单元是纳米棒, 纳米棒团聚在一起组成了纳米棒簇, 由纳米棒簇组成了微米球。

从不同乙醇含量样品的 XRD 图 6 中可以发现, TiO_2 纳米棒的结构是标准的四方金红石结构(PDF No.21-1276), 当乙醇含量为 25% 时, 可以发现 TiO_2 的 $\langle 002 \rangle$ 方向的峰最强, 随着乙醇含量的不断增加, 而 $\langle 002 \rangle$ 方向的峰不断减弱, 其他方向的峰不断增强, 当乙醇含量为 100% 的时候, TiO_2 的 $\langle 110 \rangle$ 方向的峰达到最强(“*”为导电玻璃上面的 F:SnO_2 的峰)。乙醇的加入能够促进 $\langle 110 \rangle$ 取向生长, 抑制 $\langle 102 \rangle$ 取向的生长。

图 7 为乙醇量为 100% 的 TEM 图。从图中可以看出制备出来的纳米棒单体的直径大约为 22 nm , 纳米棒为单晶结构, 符合四方金红石相晶胞结构。

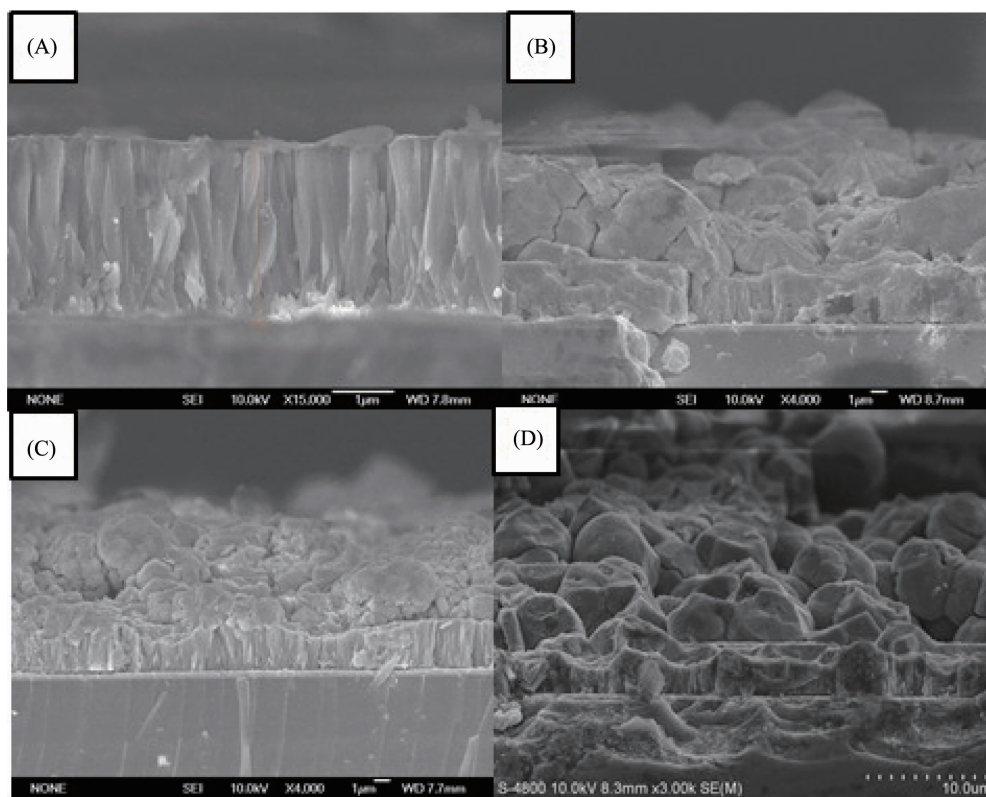
在水热反应时, 前驱物能够在反应系统中得到充分的分解, 形成了以原子或者分子为单位的生长基元, 即成核结晶^[29-30]。无水乙醇加入影响了生成的样品形貌, 增加了 TiO_2 阵列薄膜的厚度, 提高了纳米棒的长径比。乙醇的存在改变了反应釜内的气压环境, 使反应向反应剧烈的方向移动, 加快了化学反应速率。无水乙醇不但起到了去离子水的作用, 还能



A 25%; B 50%; C 75%; D 100%

图 3 不同乙醇含量样品的平面 SEM 图

Fig.3 SEM plane images of different ethanol content samples



A 25%; B 50%; C 75%; D 100%

图 4 不同无水乙醇含量样品的截面 SEM 图

Fig.4 SEM section images of different ethanol content samples

表 1 不同乙醇含量样品数据对比表

Table 1 Comparative table of different ethanol content samples

Ethanol content	Thickness of the array / μm	Diameter of the microsphere / μm	Thickness of the microsphere layer / μm
25%	2.8	0	0
50%	3.07	4.12~5.41	6.35
75%	3.19	4.91~6.11	8.35
100%	3.51	5.98~7.15	10.22

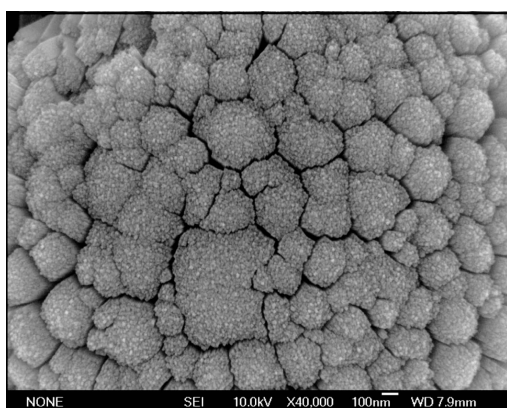


图 5 100%乙醇含量微米球的 SEM 图

Fig.5 SEM image of 100% ethanol content microspheres

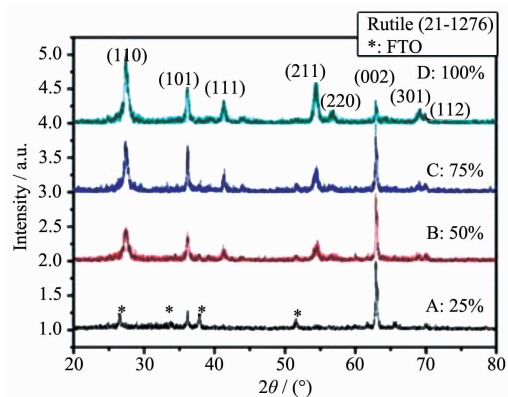


图 6 不同无水乙醇含量样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of different ethanol content samples

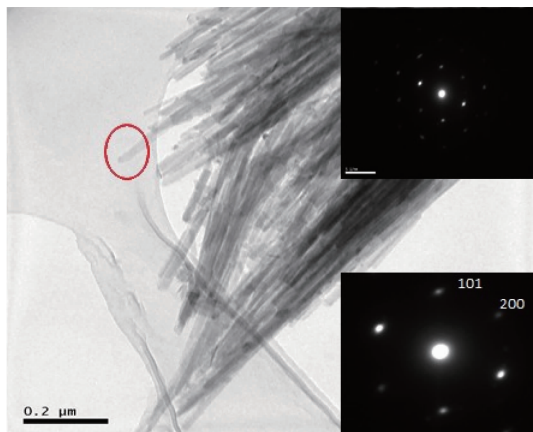


图 7 无水乙醇含量为 100%的 TEM 图

Fig.7 TEM image of ethanol content is 100 percent

够使纳米棒生长速度加快,并达到饱和。当纳米棒达到一定长度以后,纳米棒的生长脱离了沿导电玻璃表面定向生长的约束,开始以一点为中心,向各个方向定向生长,最后生长成为以纳米棒为基本单元的微米球。这样得到了纳米棒阵列薄膜为基底,表面覆盖以纳米棒为基元的微米球的复合 TiO_2 阵列薄膜。以纳米棒为单元的微米球的形成主要分两步:第一步,主要特点是高指数晶面的显露,晶粒的表面能增大,容易出现团聚和取向连生现象。晶粒的团聚主要是以高能面联结的方式降低表面能,而晶粒的取向连生通常是以生长速率快的晶面互相联结的方式进行生长。因此在生长过程中晶粒的团聚和取向连生同时进行着,并且共同决定了产物的最终形貌;第二步,在晶粒取向连生逐步形成纳米棒的同时,二氧化钛纳米棒因其尖端的高能晶面族相互联结,导致了二氧化钛纳米棒的团聚,使其逐步形成球型,在逐步形成球型的过程中,相邻的二氧化钛纳米棒是以高能晶面簇配向附生的,晶粒的配向附生是晶粒之间按一定的几何结晶学取向相互联结在一起^[31-32]。在这两个过程的影响下,最终形成了这种具有狭缝状孔道的球状结构。

2.3 性能表征

将样品制备成太阳能电池并测试电池性能参数。从 $J-V$ 曲线(图 8)可以看到,随着乙醇含量的增加,电池的短路电流不断地变大,当乙醇含量为 100% 的时候,获得了最大的短路电流为 $10.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,这与乙醇含量 25% 的时候得到的短路电流相比,有了较大的提高,而且转换效率从 0.3% 提高到了 4.1%。

电池的性能为什么会有如此大的提高,原因可能是这样的:首先,当只生长了 TiO_2 纳米棒阵列薄膜的时候,作为染料敏化电池光阳极的,电池比表面积较小,而在 TiO_2 纳米棒阵列薄膜上面生长一层微米球的时候,无形中提高了光阳极的比表面积,这样光阳极可以吸附更多的染料分子,这使电池的短路电流和效率得到了提高;其次,生长的以 TiO_2 纳米

表 2 不同乙醇含量的电池参数对比表

Table 2 Comparative table of different ethanol content Solar cells parameters

Ethanol content	Open-Circuit voltage V_{oc} / V	Short-Circuit current J_{sc} / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Fill Factor (FF)	Conversion efficiency (η)
25%	0.67	0.79	49.1%	0.3%
50%	0.78	2.33	50.5%	1.1%
75%	0.64	8.54	56.7%	3.6%
100%	0.63	10.9	56.3%	4.1%

棒为基本单元的微米球,平铺在薄膜阵列表面上,这层微米球起到了光散射的作用,当太阳光照射进来的时候可以更长时间的留在电池中间,就会产生更大的与染料分子发生反应的几率,生成更多的光生电子,从而大大提高电池的短路电流和光电转换效率。最后,生成的微米球是以纳米棒为基本单元的,纳米棒作为电池光阳极的优势是具有高的电子传输速率,这对电池性能的提高有较大的作用。

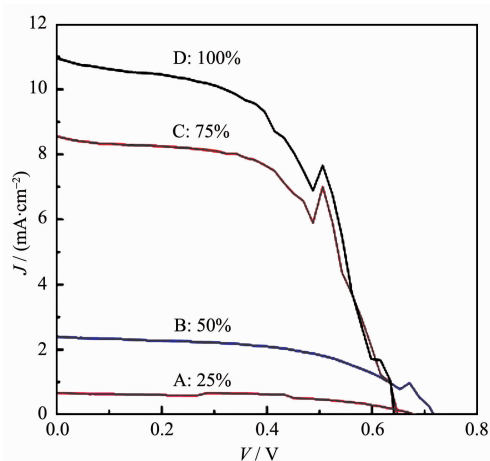
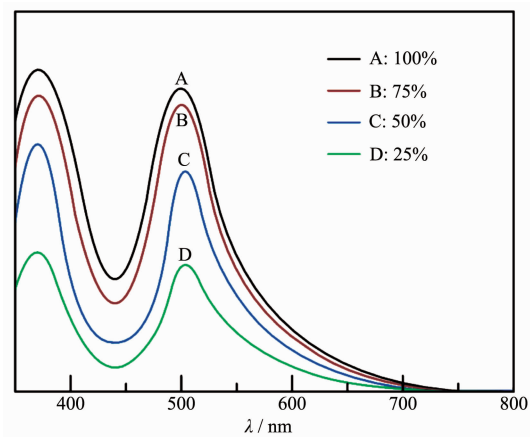
图 8 不同乙醇含量的电池的 J - V 曲线图Fig.8 J - V curves of different ethanol content samples

图 9 不同乙醇含量脱附染料吸收光谱图

Fig.9 Absorption spectra of dye desorbed from different ethanol content samples

图 9 为不同乙醇含量脱附染料吸收光谱图,从图中可以看出,随着乙醇含量的增加,染料的吸附量逐渐变大,这正好证明了微米球的产生,增大了光阳极的比表面积,从而提高了电池的性能。

3 结 论

研究了使用无水乙醇替换去离子水对 TiO_2 形貌等的影响。实验发现,通过一次水热合成法将无水乙醇的全部替换去离子水,制备出了一种 TiO_2 复合纳米阵列薄膜,即在 TiO_2 纳米棒阵列的表面成长一层微米球,微米球是以 TiO_2 纳米棒为基本单元,通过 XRD 和 TEM 发现,样品是四方金红石结构的单晶 TiO_2 ,将样品制备成太阳能电池,获得了 $V_{oc}=0.63$ V, $J_{sc}=10.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{FF}=56.3\%$, $\eta=4.1\%$ 。

参考文献:

- [1] CUI Rong-Qiang(崔容强), HUANG Yan(黄燕), SUN Tie-Guo(孙铁国). *Energy Eng.(Nengyuan Gongcheng)*, **1999**,**1**:1-3
- [2] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**,**24**:353-737
- [3] Hegfeldt A, Gratzel M. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:49-68
- [4] Meng Q B, Lin Y, Dai S. Y. *Physics*, **2004**,**3**:177-180
- [5] Desilvestro J, Graetzel M, Kavan L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**,**10**:2988-2990
- [6] Seigo L, Murakami T N, Comte P, et al. *Thin Solid Films*, **2008**,**30**:4613-4619
- [7] Daenke T, Kwon T H, Holmes A B, et al. *Nature Chem.*, **2011**,**3**:211-215
- [8] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, et al. *Acta Phys. Sin.*, **2005**,**4**: 1919-1926
- [9] Kong F T, Dai S Y. *Prog. Chem.*, **2004**,**18**:1410-1422
- [10] Hu L H, Dai S Y. *Chin. Phys. Lett.*, **2005**,**22**:493-499
- [11] Oskam G, Meyer G J. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**:17021-17027
- [12] Hao Y Z, Yang M Z, Cai S M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1998**, **14**:309-314
- [13] Vlachopoulos N, Liska P, Augustynski. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**,**4**:1216-1220

- [14]Gopal K M, Karthik S, Maggie P, et al. *Nano Lett.*, **2006**,**2**: 215-218
- [15]Ferber J, Luther J. *Solar Energy Mater. Solar Cells.*, **1998**, **54**:265-275
- [16]Barbe C, Arendse F, Comte P, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**,**80**:3157-3171
- [17]Koo B, Park J, Kim Y, et al. *J. Phys. Chem.*, **2006**,**110**: 24318-24323
- [18]Adachi M, Murata Y, Takao J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:14943-14949
- [19]Liu B, Aydil E S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**11**:3985-3990
- [20]Kang S H, Choi S H, Kang M S, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**:54-58
- [21]Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. *Nat. Mater.*, **2005**, **4**:455-459
- [22]Tan B, Wu Y Y. *J. Phys. Chem.*, **2006**,**110**:15932-19538
- [23]Karthik S, Gopal K M, Haripriya E P, et al. *Iopsci. Nanotechnol.*, **2007**,**18**:707-714
- [24]Liu B, Aydil E S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**11**:3985-3990
- [25]Marco L D, Manca M, Giannuzzi R, et al. *J. Phys. Chem.*, **2010**,**114**:4228-4236
- [26]Manuela J, Haim L. *Nano Lett.*, **2003**,**3**:353-358
- [27]Jong H P, Sungwook K, Allen J. E. *Nano Lett.*, **2006**,**1**:24-28
- [28]Marian N, Joop S, Albert G. *Nano Lett.*, **2005**,**9**:1716-1719
- [29]ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), HUA Su-Kun(华素坤). *Shanghai Chem. Ind.(Shanghai Huagong)*, **1998**,**11**:25-27
- [30]LI Jing-Xian(李竞先), WU Jin-Qiu(吴基球). *China Ceram. (Zhongguo Taoci)*, **2002**,**38**:72-76
- [31]Huang X P, Pan C X. *J. Cryst. Growth*, **2007**,**306**:117-122
- [32]LI Jing-Xian(李竞先), WU Jin-Qiu(吴基球). *China Ceram. Ind.(Zhongguo Taoci Gongye)*, **2001**,**8**:29-33