

## 骨架结构多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜增强染料敏化太阳能电池性能

贺凤龙 王 苹\* 黄彦民

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 武汉 430070)

**摘要:** 以空心球状 TiO<sub>2</sub> 为基体、以片状 TiO<sub>2</sub> 为骨架, 采用刮刀法制备了染料敏化太阳能电池的多孔 TiO<sub>2</sub> 光阳极薄膜。光电转化效率测试结果表明, 当作为骨架支撑材料的片状 TiO<sub>2</sub> 含量为 20wt% 时, 光阳极薄膜组装成太阳能电池的光电转化效率达到最高值 4.53%, 比商业 P25 制备的无孔无骨架 TiO<sub>2</sub> 薄膜电池(4.06%)及无骨架结构的多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜电池(4.17%)的性能均有显著提高。当片状 TiO<sub>2</sub> 的最佳含量为 20wt% 电池薄膜厚度为 33 μm 时, 太阳能电池光电转化效率进一步提升为 7.06%。光电性能增强的原因是骨架结构有利于快速传输电子并增大染料吸附量。本研究通过设计制备具有骨架结构的多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜为提高染料敏化太阳能电池性能提供了新的思路。

**关键词:** 染料敏化太阳能电池; 空心球 TiO<sub>2</sub>; 片状 TiO<sub>2</sub>; 骨架结构; 光电转化效率

中图分类号: O611.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)11-2174-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.298

## Porous TiO<sub>2</sub> Film with Scaffold Structure for Enhanced Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells

HE Feng-Long WANG Ping\* HUANG Yan-Min

(School of Chemistry, Chemical Engineering & Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The porous TiO<sub>2</sub> film photoanodes were prepared based on TiO<sub>2</sub> hollow spheres as the main substrate and TiO<sub>2</sub> nanosheets as the scaffold in dye sensitized solar cell by doctor blade method. The results indicated that the highest photoelectric conversion efficiency reached 4.53% when the amount of TiO<sub>2</sub> nanosheets as scaffold was 20wt% in film, which was higher than that of nonporous TiO<sub>2</sub> film (4.06%) and that of no scaffold TiO<sub>2</sub> film (4.17%). Furthermore, the photoelectric conversion efficiency improved to 7.06% when the thickness of the porous TiO<sub>2</sub> film with 20wt% nanosheets was controlled 33 μm. The enhanced photoelectric conversion efficiency can be attributed the cooperation effect of the effective electron transmission and the large adsorption amount of dye molecules in scaffold structure. This research designed scaffold structure provides a new idea for the preparation of porous TiO<sub>2</sub> film to enhance performance of dye sensitized solar cell.

**Key words:** dye sensitized solar cell; TiO<sub>2</sub> hollow spheres; TiO<sub>2</sub> nanosheet; scaffold structure; photoelectric conversion efficiency

染料敏化太阳能电池(DSSC)制作过程简单、价格低廉、性能稳定等特点作为可再生绿色能源装置越来越受到人们的关注<sup>[1-2]</sup>。然而,在实际应用中染料敏化太阳能电池的光电转化效率比较低,如何提高电池性能成为研究的重点。研究者们主要致力于

以下 3 个方面的研究:光阳极薄膜结构的优化<sup>[3]</sup>、高效敏化剂的合成<sup>[4]</sup>和新型电解质的合成<sup>[5]</sup>,其中制备二氧化钛多孔光阳极薄膜是提高电池性能的重要方法之一,原因是多孔薄膜不仅是染料分子的支撑和吸附载体,同时也是载流子的传输和分离的载

收稿日期:2015-04-21。收修改稿日期:2015-09-10。

国家自然科学基金(No.61274129)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: wangping0904@whut.edu.cn

体<sup>[6,7]</sup>。近年来,对于二氧化钛薄膜的多孔结构设计及其优化的研究主要有以下几个方面:(1) 单层多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜的合成。采用溶胶-凝胶法、水热法、模板法等方法合成了不同孔径的 TiO<sub>2</sub> 微球<sup>[8-11]</sup>,例如,Michael Grtzel 课题组<sup>[10]</sup>以 P123 为模板通过沉积生长的方法制备了介孔二氧化钛薄膜,并使用新开发的 N945 染料为敏化剂,最高效率达到了 4.04%,比无孔的二氧化钛薄膜提高了 50%;(2) 单层多孔二氧化钛混合薄膜结构的设计。以特殊形貌 TiO<sub>2</sub> 为框架结构与颗粒 TiO<sub>2</sub> 混合,及将纳米线、纳米管、纳米片等不同形貌的 TiO<sub>2</sub> 与颗粒 TiO<sub>2</sub> 混合以加快电子传输的同时可以吸附更多的染料光敏化剂<sup>[12-15]</sup>,例如:Lin 等<sup>[16]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 纳米管与纳米颗粒混合其光电转换效率达到 6.06%,比单纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电性能提升了 33%;(3) 不同形貌二氧化钛层层组装多孔层状薄膜结构的设计,提高光电转化效率<sup>[17-20]</sup>。例如,Yang 等<sup>[21]</sup>合成由小及大的单晶锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纺锤体构成的双层光阳极染料敏化太阳能电池,其效率达到了 8.3%,比均匀粒径的单晶锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纺锤体为光阳极薄膜的电池性能 4.30%有较大的提升。

为进一步提高多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电性能,本研究设计了以空心球 TiO<sub>2</sub> 为基体、片状 TiO<sub>2</sub> 为骨架,采用刮刀法制备了骨架结构多孔光阳极薄膜。利用片状 TiO<sub>2</sub> 对太阳光的折射、散射,以及作为电子的快速转移体,而空心球 TiO<sub>2</sub> 能增强染料吸附量以及太阳光的利用率,结合这两种结构的优点。同时进行了相结构、微观形貌、光谱特性的分析,测试了光电性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

钛酸丁酯、氢氟酸、乙醇和乙酰丙酮,分析纯,购于国药化学试剂有限公司;曲拉通 X-100 和草酸,分析纯,购于上海化学试剂有限公司;硫酸氧钛,分析纯,购于上海晶纯生化科技股份有限公司;N719 染料,购于瑞士 Solaronk 公司;FTO 导电玻璃和 I/I<sub>3</sub><sup>+</sup> 电解质 (1.0 mol·L<sup>-1</sup> DMPH、0.1 mol·L<sup>-1</sup> LiI、0.12 mol·L<sup>-1</sup> I<sub>2</sub> 和 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 4-TBP 溶于 3-MPN 溶液中),购于武汉格奥化学技术有限公司。

### 1.2 空心球 TiO<sub>2</sub> 的制备

参照文献<sup>[22]</sup>的方法以钛酸丁酯为原料并对其进行改进制备了空心球 TiO<sub>2</sub>。具体制备过程如下:8 g

草酸溶于 25 mL 无水乙醇,搅拌 15 min,待其完全溶解后再加入 1 mL 钛酸丁酯,混合均匀后转移至水热釜中于 140 °C 反应 12 h,自然冷却后,将所得固体分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,于 70 °C 干燥 2 h 得到空心球 TiO<sub>2</sub>,样品编号为 TiO<sub>2</sub>-HS。

### 1.3 片状 TiO<sub>2</sub> 的制备

根据 Pan 等<sup>[23]</sup>的方法以硫酸氧钛为原料并对其进行改进合成片状 TiO<sub>2</sub>。具体步骤如下:称取 64 mg 硫酸氧钛粉末溶解在 40 mmol·L<sup>-1</sup> 的氢氟酸水溶液中,超声使其分散均匀后转移至水热釜中,180 °C 反应 12 h,自然冷却,离心分离后将所得固体分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在 60 °C 干燥 2 h 得到片状 TiO<sub>2</sub>,样品编号为 TiO<sub>2</sub>-NS。

### 1.4 光阳极薄膜的制备及其电池组装

光阳极薄膜的制备采用刮刀法在 FTO 导电玻璃上刮涂薄膜。称取一定量的空心球 TiO<sub>2</sub> 与片状 TiO<sub>2</sub>,分别加入 1.5 mL 无水乙醇、0.5 mL 蒸馏水、0.3 mL 乙酰丙酮和 0.6 mL 曲拉通 X-100 于研钵中研磨 40 min 形成均匀分散的浆料,制备了骨架结构多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜。室温干燥后,在 450 °C 下煅烧 3 h,样品编号为 TiO<sub>2</sub>-HS-NS(Xwt%),X 表示片状 TiO<sub>2</sub> 在多孔薄膜中的含量。为了与多孔骨架结构的 TiO<sub>2</sub> 薄膜进行对比,分别以商业 P25、空心球 TiO<sub>2</sub>、片状 TiO<sub>2</sub> 制备了光阳极薄膜,对应编号为 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>-HS 和 TiO<sub>2</sub>-NS。

将上述制备好的光阳极薄膜浸泡于 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> N719 染料的乙醇溶液中,室温密封避光 24 h,使 N719 染料充分吸附到光阳极薄膜内。敏化后的薄膜用乙醇冲洗 2 次,于室温条件下自然晾干。以铂电极为对电极,完成一个三明治型电池的组装,将 I/I<sub>3</sub><sup>+</sup> 电解质注入,进行光电性能测试。

### 1.5 样品表征与性能测定

采用 S4800 扫描电镜(SEM,日本 Hitachi 公司)对样品形貌进行分析;利用日本 Rigaku 公司的 D/Max-RB 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行相组成的分析辐射源为 Cu Kα(λ=0.154 06 nm),扫描速度为 10°·min<sup>-1</sup>;利用日本 Shimadzu 公司产的 UV-2550 紫外-可见分光光度计测定紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),测试标样为 BaSO<sub>4</sub>;采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660C 电化学工作站测试染料敏化太阳能电池的光电流密度-电压特性曲线(J-V 曲线)以及电化学阻抗谱(EIS),以美国 Newport 公司的 91160 型太阳光模拟器为光源(光强为 100 mW·

$\text{cm}^{-2}$ ), 电极的光照面积为  $0.4 \text{ cm} \times 0.4 \text{ cm}$ 。样品的光电转换效率( $\eta$ )由式(1)确定:

$$\eta = \frac{V_{\text{oc}} I_{\text{sc}} \text{FF}}{P_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $\eta$ 为光电转换效率, $V_{\text{oc}}$ 为开路电压, $I_{\text{sc}}$ 为短路电流密度, $P_{\text{in}}$ 为入射光的功率,FF为填充因子。样品的测试重复3次,实验误差不超过5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的相结构和形貌分析

图1为样品的XRD图,图1a、b和c分别为片状 $\text{TiO}_2$ 、空心球状 $\text{TiO}_2$ 和商业P25 $\text{TiO}_2$ 前驱体粉末材料的XRD图。图1a和1b中,当衍射角 $2\theta$ 为 $25.3^\circ$ 、 $36.9^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $48.0^\circ$ 和 $53.9^\circ$ 分别对应的晶面是锐钛矿 $\text{TiO}_2$ (JCPDS No.21-1272)的(101)、(103)、(004)、(200)和(105)。从图中可以看出不同钛源、不同方法合成的空心球状和片状 $\text{TiO}_2$ 的晶型皆为锐钛矿,其中片状 $\text{TiO}_2$ 晶化程度更好。从图1c可知,商业P25 $\text{TiO}_2$ 除了有锐钛矿的衍射峰,同时在衍射角 $2\theta$ 为 $27.5^\circ$ 和 $36.2^\circ$ 分别对应的是金红石 $\text{TiO}_2$ 的(110)和(101)晶面,说明商业P25 $\text{TiO}_2$ 具有锐钛矿和金红石两种晶型。

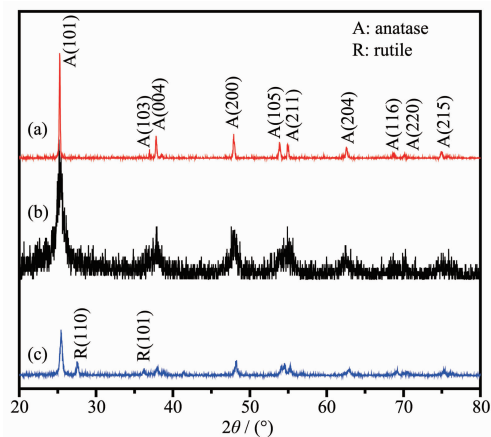


图1 粉末样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the powder samples (a)  $\text{TiO}_2$ -NS, (b)  $\text{TiO}_2$ -HS and (c)  $\text{TiO}_2$

图2为样品的扫描电镜图。从图2a可以看出合成的空心球状 $\text{TiO}_2$ 平均粒径为 $2\sim 3 \mu\text{m}$ ,壁厚为 $300 \text{ nm}$ ,较大的内部空心结构和粗糙的表面将有利于染料的充分吸附和光的折射。图2b为片状 $\text{TiO}_2$ 的扫描电镜图,其片层长宽约为 $2 \mu\text{m}$ ,薄片厚度约为 $500 \text{ nm}$ ,片状结构可以作为支撑材料及光的反射中心。通过图2a、2b粉末样品说明本实验成功合成

了具有空心球状和片状结构的 $\text{TiO}_2$ ,为光阳极薄膜的制备提供了良好的前驱体材料。图2c为 $\text{TiO}_2$ 光阳极薄膜,其薄膜表面很均匀,颗粒较小同时颗粒之间结合较好,表面有细小的孔洞。图2d为 $\text{TiO}_2$ -HS-NS(20wt%)光阳极薄膜,表面有空心球状 $\text{TiO}_2$ ,结构比较疏松呈多孔状,内部含有片状的 $\text{TiO}_2$ (d图中红色方框),表明合成的多孔 $\text{TiO}_2$ 薄膜中片状 $\text{TiO}_2$ 起到骨架支撑作用。

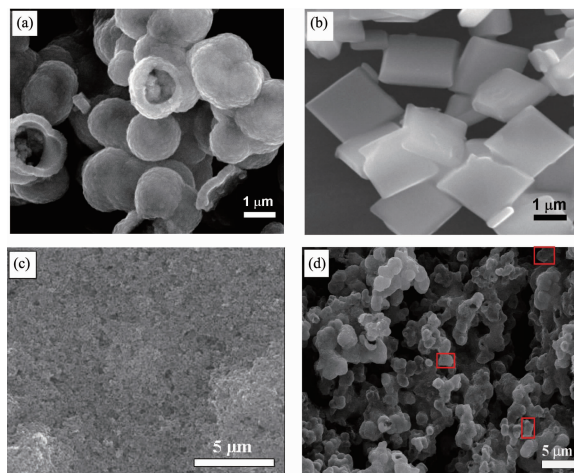


图2 样品的表面扫描图片

Fig.2 Surface SEM images of (a)  $\text{TiO}_2$ -HS (powder), (b)  $\text{TiO}_2$ -NS (powder), (c)  $\text{TiO}_2$  (film), (d)  $\text{TiO}_2$ -HS-NS (20wt%) (film)

### 2.2 样品的氮气等温吸-脱附曲线分析

图3为样品的吸附脱附等温线和孔径分布曲线(插图)。表1为相关样品的BET和孔体积数据。由IUPAC分类可知 $\text{TiO}_2$ 样品的吸附等温线为IV型,迟

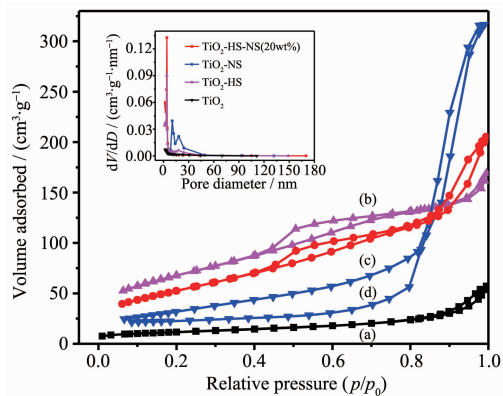


图3 样品的 $\text{N}_2$ 吸脱附曲线与孔径分布图

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curves (inset) of the paste samples after calcination (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$ -HS, (c)  $\text{TiO}_2$ -HS-NS (20wt%) and (d)  $\text{TiO}_2$ -NS

表 1 样品的比表面积与孔体积参数

Table 1 Sample important characteristics, including BET and pore volume

| Photoanode                     | BET surface area / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore volume / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| TiO <sub>2</sub>               | 41                                                    | 0.068                                             |
| TiO <sub>2</sub> -HS           | 244                                                   | 0.262                                             |
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(20wt%) | 193                                                   | 0.318                                             |
| TiO <sub>2</sub> -NS           | 117                                                   | 0.490                                             |

滞环为 H<sub>1</sub> 型(图 3a)。从图可知在  $p/p_0=0.8\sim 1.0$  时吸附量增加较快,通过迟滞环分析可知,形成了大小均一的球形粒子堆积而成的微孔,其比表面积和孔体积分别为  $41.17\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.068\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。TiO<sub>2</sub>-HS 样品的吸附等温线为 IV 型,迟滞环为 H<sub>2</sub> 型(图 3b)。从图中可以看出,在低压区吸附量逐渐增加,在  $p/p_0=0.8\sim 1.0$  吸附量增加较快。从孔径分布图可以看出孔的分布范围较宽,主要为集中于 20 nm 左右的介孔和部分大孔,对应的比表面积和孔体积分别为  $244\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.262\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 3c 为 TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%)样品的吸附等温线,类型与 3b 的相同,比表面积与孔体积为  $193\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.318\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 3d 对应 TiO<sub>2</sub>-NS 样品的吸附等温线为 V 型,迟滞环为 H<sub>3</sub> 型,比表面积与孔体积为  $117\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.490\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。由上可知,样品 TiO<sub>2</sub>-HS 的比表面积高于 TiO<sub>2</sub>-NS 的比表面积,说明空心球 TiO<sub>2</sub> 更加利于染料的吸附;而对应的孔体积低于片状 TiO<sub>2</sub>,说明片状 TiO<sub>2</sub> 构建的骨架结构具有更大的孔体积,利于电解质的流通从而减少了电子传输阻力。所以, TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%)样品的比表面积和孔体积介于 TiO<sub>2</sub>-HS 和 TiO<sub>2</sub>-NS 之间,说明骨架结构既结合了空心球 TiO<sub>2</sub> 大的比表面积,又利用了片状 TiO<sub>2</sub> 骨架支撑的作用,从而保证了染料的吸附量,同时增加了电解质的扩散速率和电子的传输速率。

### 2.3 样品的紫外-可见漫反射分析

图 4 为不同光阳极薄膜吸附染料 24 h 后的紫外-可见漫反射光谱图。图 4a 为 TiO<sub>2</sub> 薄膜紫外-可见漫反射光谱图,其在可见光区有一定吸收,主要是由于 TiO<sub>2</sub> 颗粒小,有细小的微孔,容易吸附染料。图 4b 的片状 TiO<sub>2</sub> 薄膜吸收峰比 TiO<sub>2</sub> 薄膜低,这是因为 TiO<sub>2</sub> 片层较大、结构无孔造成的。图 4c 的空心球状的 TiO<sub>2</sub> 吸收峰很高,说明其内部孔多,能吸附大量染料,与 BET 结果相符。图 4d 为 TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%), 结构中不仅存在空心球状还有片状 TiO<sub>2</sub>

作为骨架,所以在可见光区均显示最强吸收。由于 4c 和 4d 在紫外和可见光区的吸收都强于 4a 和 4b,说明具有多孔结构的 TiO<sub>2</sub>-HS 和 TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%)薄膜利于染料的吸附。同时从图可知 4d 的吸收峰强于 4c,说明 TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%)薄膜吸附染料能力更强。主要是由于片状 TiO<sub>2</sub> 在多孔薄膜中起到骨架结构的作用。插图中 a、b、c 和 d 分别为对应的光阳极薄膜在敏化后的光学图片,从样品吸附染料的颜色由 a 到 b 变浅、b 到 c 和 d 颜色逐渐加深进一步辅助说明薄膜吸附染料能力的强弱,与紫外-可见光谱表征结果一致。通过上述分析,说明当以 20wt%片状 TiO<sub>2</sub> 为骨架结构的多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜其

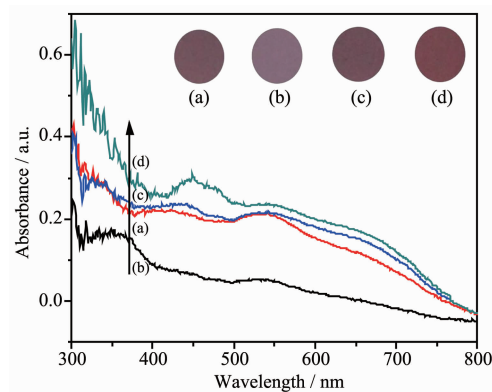


图 4 样品的紫外可见漫反射光谱图

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of (a) TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>-NS, (c) TiO<sub>2</sub>-HS and (d) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%)

吸附染料达到最佳。

### 2.4 多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜光阳极的光电性能研究

图 5 是以不同光阳极薄膜组装成的染料敏化

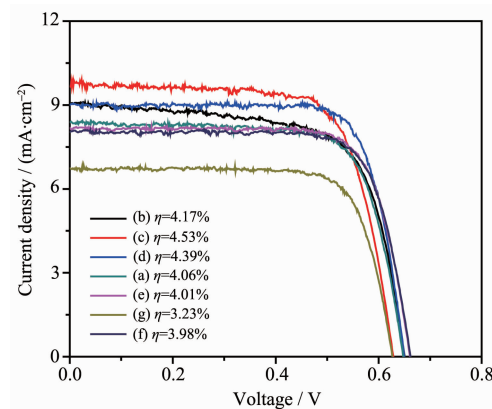


图 5 光阳极 J-V 曲线图

Fig.5 Comparison of the J-V characteristics of photoanode film (a) TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>-HS, (c) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%), (d) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (40wt%), (e) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (60wt%), (f) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (80wt%) and (g) TiO<sub>2</sub>-NS

表 2 电池重要参数:短路电流密度( $J_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )、填充因子(FF)和光电转换效率( $\eta$ )Table 2 Important cell characteristics, including short-circuit current density ( $J_{sc}$ ), open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), fill factor (FF), and light to electricity conversion efficiency ( $\eta$ )

| Photoanode                     | $J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $V_{oc} / \text{V}$ | FF    | $\eta / \%$ |
|--------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|-------|-------------|
| TiO <sub>2</sub>               | 7.84                                        | 0.66                | 0.780 | 4.06        |
| TiO <sub>2</sub> -HS           | 9.05                                        | 0.65                | 0.709 | 4.17        |
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(20wt%) | 9.74                                        | 0.63                | 0.738 | 4.53        |
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(40wt%) | 9.00                                        | 0.65                | 0.750 | 4.39        |
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(60wt%) | 8.38                                        | 0.65                | 0.736 | 4.01        |
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(80wt%) | 8.16                                        | 0.66                | 0.739 | 3.98        |
| TiO <sub>2</sub> -NS           | 6.73                                        | 0.63                | 0.762 | 3.23        |

太阳能电池的  $J$ - $V$  特性曲线, 表 2 对应  $J$ - $V$  曲线的性能参数, 即开路光电压( $V_{oc}$ )、短路光电流密度( $J_{sc}$ )、填充因子(FF)和转换效率( $\eta$ )。从表 2 和图 5 可知, 所有样品的开路电压稳定在 0.65 V 左右。商业 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-HS 太阳能电池的短路电流密度为 7.84  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和 9.05  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。当片状 TiO<sub>2</sub> 含量为 20wt% 时, 短路电流密度达到最高值 9.74  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。片状 TiO<sub>2</sub> 含量由 40wt% 增加到 80wt% 时, 电流密度由 9.05  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  逐渐下降到 8.16  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。单纯片状 TiO<sub>2</sub> 薄膜太阳能电池电流密度为最低值 6.73  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对应染料敏化太阳能电池的光电转化效率由 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-HS 的 4.06% 和 4.17% 逐渐增加到 TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%) 的 4.53%。当片状含量由 40wt% 逐渐增加到 80wt% 时, 效率由 4.39% 下降到 3.98%。当片状含量为 100wt% 时效率达到最低值 3.23%。由 TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%) 太阳能电池的性能高于空心球 TiO<sub>2</sub>-HS 薄膜组成电池的结果可以看出, 具有一定量的片状 TiO<sub>2</sub> 作为骨架结构的支撑可以成为太阳光的折射、散射中心和电子的快速转移体, 并能吸附大量染料, 从而提高光电转换效率。然而, 随着片状 TiO<sub>2</sub> 含量的进一步增加, 空心球状 TiO<sub>2</sub> 的含量相对减少, 其吸附染料的能力逐渐下降, 导致其性能下降。通过以上分析表明, 作为骨架结构的片状 TiO<sub>2</sub> 含量为 20wt% 时, 多孔薄膜 TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%) 的性能最好。

图 6 是不同光阳极薄膜组装成太阳能电池的电化学阻抗谱图(EIS)。EIS 测试时染料敏化太阳能电池维持在光照和开路电压状态( $V_{oc}$ ), 交流电压的频率范围为 0.01~10<sup>5</sup> Hz, 振幅大小为 5 mV。尼奎斯特曲线(Nyquist 图)表现为在中频率下是大半圆而高频率和低频率下是小半圆, 这与图 6 插图的等效电路图相匹配的。在等效电路图中,  $R_1$  代表电子在

Pt 对电极的传输电阻;  $R_2$  为中频区电子在二氧化钛膜内、二氧化钛与氧化还原电解质界面的传输电阻;  $R_3$  为低频区氧化还原电解质的能斯特扩散电阻;  $R_h$  为 FTO 的膜层电阻。  $C_1$  和  $C_2$  代表相应的电容<sup>[24]</sup>。通常, 阻抗谱中大的圆弧直径对应较大的界面阻力和较高的界面电荷复合<sup>[25]</sup>。从图可知在低频区和高频区不同光阳极薄膜染料敏化太阳能电池阻抗谱图中圆弧不明显, 说明电阻  $R_1$ 、 $R_3$  和  $R_h$  不是电子传输的主要影响因素, 而在中频区有较明显的圆弧, 说明  $R_2$  为电子传输主要影响因素。图中在中频区 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-HS 太阳能电池阻抗谱图圆弧直径依次减小, 当片状 TiO<sub>2</sub> 含量为 20wt% 时太阳能电池在中频区圆弧的直径最小。随着片状含量的逐渐增加中频区圆弧直径逐渐增大。单纯片状 TiO<sub>2</sub> 薄膜太阳能电池在中频区表现为最大的半圆弧直径。通过与 TiO<sub>2</sub> 太阳能电池相比, TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%) 和

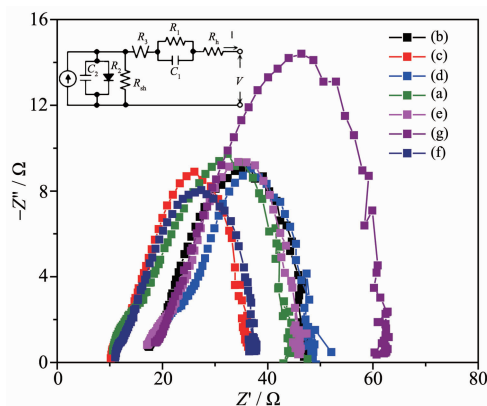


图 6 光阳极薄膜电极阻抗谱图

Fig.6 EIS spectra of DSSCs based on photoanode film electrodes (a) TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>-HS, (c) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%), (d) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (40wt%), (e) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (60wt%), (f) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (80wt%) and (g) TiO<sub>2</sub>-NS

表 3 电池重要参数:薄膜厚度、短路电流密度( $J_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )、填充因子(FF)和光电转换效率( $\eta$ )Table 3 Important cell characteristics, including film thickness, short-circuit current density ( $J_{sc}$ ), open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), fill factor (FF), and light to electricity conversion efficiency ( $\eta$ )

| Photoanode                        | Thickness / $\mu\text{m}$ | $J_{sc}$ / ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | $V_{oc}$ / V | FF    | $\eta$ / % |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------|--------------|-------|------------|
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(20wt%)-h1 | 10                        | 9.10                                            | 0.68         | 0.747 | 4.62       |
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(20wt%)-h2 | 20                        | 11.70                                           | 0.65         | 0.703 | 5.38       |
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(20wt%)-h3 | 33                        | 15.10                                           | 0.66         | 0.706 | 7.06       |
| TiO <sub>2</sub> -HS-NS(20wt%)-h4 | 50                        | 11.90                                           | 0.63         | 0.633 | 4.77       |

TiO<sub>2</sub>-HS 电池的电荷在 TiO<sub>2</sub>/染料/电解液界面的传输电阻有明显下降,说明多孔 TiO<sub>2</sub> 结构有利于光生电子的转移。而 TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%)染料敏化太阳能电池具有最小的界面电阻主要是由于片状 TiO<sub>2</sub> 作为骨架结构的支撑材料,同时提高了电解质的流动性和电子的转移速率。上述阻抗谱图的结果与  $J$ - $V$  特性曲线一致,进一步说明有骨架结构的 TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%)光阳极薄膜性能最好。

图 7 是以最佳含量片状 TiO<sub>2</sub>(20wt%)制备的不同厚度光阳极薄膜太阳能电池的  $J$ - $V$  特性曲线,表 3 是图 7 太阳能电池  $J$ - $V$  特性曲线的性能参数,即薄膜厚度、开路光电压( $V_{oc}$ )、短路光电流密度( $J_{sc}$ )、填充因子(FF)和转换效率( $\eta$ )。从表 3 和图 7 可知所有样品的开路电压稳定在 0.65 V 左右。薄膜样品 TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%)-h1 的薄膜厚度为 10  $\mu\text{m}$ ,短路电流密度为 9.10  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。当薄膜厚度由 10  $\mu\text{m}$  增加到 20  $\mu\text{m}$  时,电流密度增加到 11.70  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。薄膜厚度为 33  $\mu\text{m}$  时,电流密度达到最大值 15.10  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。随着薄膜厚度的继续增加,电流密度降低为 11.90  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对应染料敏化太阳能电池的光电转化效率的 4.62% 和 5.38% 逐渐增加到 7.06%,

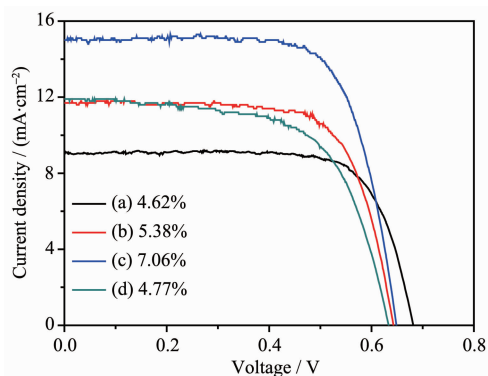
图 7 不同厚度薄膜光阳极  $J$ - $V$  曲线图

Fig.7 Comparison of the  $J$ - $V$  characteristics of photoanode film with different thickness (a) TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%)-h1, (b) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%)-h2, (c) TiO<sub>2</sub>-HS-NS (20wt%)-h3, (d) TiO<sub>2</sub>-HS-NS(20wt%)-h4

最后下降为 4.77%。以上数据表明薄膜厚度是影响性能的重要因素,当薄膜厚度由 10  $\mu\text{m}$  增加到 33  $\mu\text{m}$ ,染料的吸附量逐渐增加,性能逐渐增加。但是随着薄膜厚度的继续增加,电子传输距离以及相应的界面电阻逐渐增加,导致性能下降。通过以上分析可知,作为骨架结构的片状 TiO<sub>2</sub> 含量为 20wt% 时,骨架结构薄膜厚度为 33  $\mu\text{m}$  时电池的性能最高。

## 2.5 骨架结构多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜原理

图 8 为 TiO<sub>2</sub>-HS-NS 骨架多孔光阳极薄膜电极原理图。从图示中可以看出,以片状 TiO<sub>2</sub> 为骨架结构、空心球 TiO<sub>2</sub> 为基体的多孔薄膜具有以下优势:(1) 空心球 TiO<sub>2</sub> 结构由于其比表面大,可以吸附更多的染料分子,而且太阳光可以在空心球内部经多次反射和折射为染料分子提供了更多的机会来吸收光子;(2) 片状 TiO<sub>2</sub> 作为骨架结构的支撑材料,同时可以作为太阳光的折射、散射中心、以及电子的快速转移体;(3) 片状 TiO<sub>2</sub> 与空心球 TiO<sub>2</sub> 形成的多孔结构利于电解质在电极材料中的快速扩散和迁移。综上所述片状 TiO<sub>2</sub> 与空心球 TiO<sub>2</sub> 的结合较单

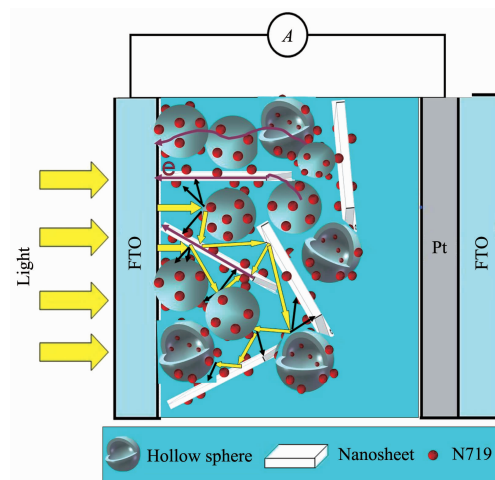


图 8 骨架结构薄膜电极示意图

Fig.8 Schematic diagram of scaffold structure of the porous TiO<sub>2</sub> film

一形貌的薄膜或无孔  $\text{TiO}_2$  薄膜增大了染料的吸附量和光的利用率,从而提高了光电性能。

### 3 结 论

以空心球状  $\text{TiO}_2$  为基体、片状  $\text{TiO}_2$  为骨架结构,采用刮刀法制备了骨架结构多孔  $\text{TiO}_2$  光阳极薄膜。光电转化性能表明当片状  $\text{TiO}_2$  含量为 20wt% 时效率达到最高值 4.53%,比商业 P25 制备的无孔薄膜性能提升了 10%,比无骨架结构的多孔薄膜性能提高了 8%。当薄膜厚度为 33  $\mu\text{m}$  时 20wt% 片状  $\text{TiO}_2$  太阳能电池的性能提升到了 7.06%。以片状  $\text{TiO}_2$  为骨架结构的空心球  $\text{TiO}_2$  薄膜光阳极由于具有染料吸附量大和快速传输电子等优势而增强了光电性能。

#### 参考文献:

- [1] Iwasaki T, Sawada T, Kamada H, et al. *J. Phys. Chem.*, **1979**,**83**(16):2142-2145
- [2] O'regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**,**353**(6346):737-740
- [3] Chandiran A K, Sauvage F, Casas-Cabanas M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(37):15849-15856
- [4] WU Di(吴迪), SHEN Zhen(沈珍), XUE Zhao-Li(薛兆历), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(1): 1-14
- [5] Wang P, Dai Q, Zakeeruddin S M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(42):13590-13591
- [6] LI Sheng-Jun(李胜军), LIN Yuan(林原), YANG Shi-Wei(杨世伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, **23**(11):1965-1969
- [7] Adachi M, Murata Y, Takao J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(45):14943-14949
- [8] Kim Y J, Lee M H, Kim H J, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21** (36):3668-3673
- [9] Cheng P, Du S, Cai Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117** (46):24150-24156
- [10] Zúkalova M, Zúkal A, Kavan L, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**(9): 1789-1792
- [11] Wang J, Liu L. *Electrochem. Lett.*, **2014**,**3**(4):H5-H7
- [12] Roy P, Kim D, Paramasivam I, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**,**11**(5):1001-1004
- [13] Lei B X, Liao J Y, Zhang R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(35):15228-15233
- [14] Yu J, Fan J, Zhao L. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**(3):597-602
- [15] Sauvage F, Chen D, Comte P, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**(8): 4420-4425
- [16] Lin J, Liu X, Guo M, et al. *Nanoscale*, **2012**,**4**(16):5148-5153
- [17] Shang G, Wu J, Huang M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1** (34):9869-9874
- [18] Zhu L, Zhao Y L, Lin X P, et al. *Superlattices Microstruct.*, **2014**,**65**:152-160
- [19] Sun X, Liu Y, Tai Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(22): 11859-11866
- [20] Cao L, Wu C, Hu Q, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2013**,**96**(2): 549-554
- [21] Qiu Y, Chen W, Yang S. *Angew. Chem.*, **2010**,**122**(21):3757-3761
- [22] Ke G J, Chen H Y, Su C Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(42):13274-13282
- [23] Pan J, Liu G, Lu G Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**(9):2133-2137
- [24] Han L, Koide N, Chiba Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86** (21):213501-213503
- [25] Fan J, Liu S, Yu J. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(33):17027-17036