

含有 TiO₂ 刺球散射中心光阳极的设计及其 在染料敏化太阳能电池的应用

杨亚辉^{*1} 吕玉霞² 黎 航¹ 占发琦²

(¹ 湖南农业大学资源与环境学院, 长沙 410083)

(² 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用水热法制备了一种刺球状 TiO₂(NT), 将其作为光散射中心, 与纳米晶 TiO₂ 混合, 制备成一种底层为 P25 薄膜(作为染料吸收层), 上层为添加 NT 散射层的混合结构的薄膜光阳极。探讨了 NT 添加量对薄膜性能的影响, 实验结果表明, 当 NT 与 P25 粉体的质量比为 35% 时电池光电性能最优, 电池短路光电流密度为 14.30 mA·cm⁻², 其光电转换效率达到 7.38%。质量比继续增大, 当达到 50% 时电池性能有所下降, 光电转换效率降为 5.99%, 同时染料吸附量也由 73.2 μmol·cm⁻² 降到 70.1 μmol·cm⁻²。这表明过量的大颗粒 TiO₂ 刺球散射中心会减少光阳极的比表面积从而降低染料的有效吸附量, 并且还会引起不必要的反向散射, 只有适量的散射中心才能得到最佳性能的太阳能电池器件。

关键词: 二氧化钛; 染料敏化太阳能电池; 散射中心; 光阳极

中图分类号: O614; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1802-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.235

Design of Photoanodes with TiO₂ Bulb Scattering Center and Their Application in Dye Sensitized Solar Cells

YANG Ya-Hui^{*1} LÜ Yu-Xia² LI Hang¹ ZHAN Fa-Qi²

(¹ College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The thorny TiO₂ (NT) is synthesized as light scattering centers, which is then mixed with nanocrystalline TiO₂ as the upper layer and P25 film as the dye-absorbing layer located at the bottom. In this approach, the photoanode film with a mixed scattering layer is prepared. The effect of NT addition on film properties is explored. The results show that when the mass ratio of NT powder is 35%, the highest efficiency (7.38%) was obtained, with photocurrent density 14.30 mA·cm⁻². When NT addition increased to 50%, the conversion efficiency of the DSSC declines to 5.99%, meanwhile the dye adsorption decreases from 73.2 μmol·cm⁻² to 70.1 μmol·cm⁻². This demonstrates that excessive addition of the NT leads to a greater reduction of the surface area of the photoanode which affects the dye adsorption. Moreover, large particles will cause further unnecessary reverse scattering, only the moderate scattering centers can generate the optimum solar cell device.

Keywords: TiO₂; dye sensitized solar cells; scattering center; photoanode

收稿日期: 2016-06-24。收修改稿日期: 2016-09-04。

国家自然科学基金(No.21171175)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yangyahui2002@sina.com

1991 年 Michael Graetzel 发明纳米晶染料敏化太阳能电池(DSSC)^[1],获得 7.1%的光电转换效率,这种光伏电池的制作成本仅为硅太阳能电池的 1/5~1/10,使用寿命能够达到 20 年以上。由于其制造工艺简单,成本低廉,原材料环保清洁等特性,DSSC 近几年引起了科研工作者的浓厚兴趣。然而,目前 DSSC 和主流硅基太阳能电池在性能方面还有不小的差距,还未能实现大规模工业化的生产。因此,对染料敏化太阳能电池的还进一步深入的研究。在染料敏化电池中,光阳极是重要的组成部分之一,纳米多孔薄膜作为染料吸附和传输电子的载体,对染料敏化电池的效率影响很大。提高染料分子对太阳光的吸收效率,增加太阳光的利用率是提升电池光电转化效率的有效途径之一^[2-3]。在光阳极增加散射中心,延长光在电池光阳极的路程,可以使染料更有效的吸收太阳光,从而提高 DSSC 的性能。通常是利用大颗粒 TiO_2 作为散射中心改善纳米晶 TiO_2 薄膜的光吸收能力^[4-5]。然而,大颗粒尺寸的 TiO_2 的引入一方面会造成光阳极比表面积的减小,从而影响光阳极的染料吸附量,另一方面会增大电池的内部电阻,影响光生电子的传输,进而影响电池的光电转换效率^[6-7]。近年来在研究 DSSCs 当中,利用一种由氧化物纳米晶集成球形聚合体的三维纳米材料作为散射中心,该种散射中心在起到光散射作用的同时增加薄膜比表面积,避免传统光散射粒子的缺陷^[8-11]。Park 等制备了一种双层结构的薄膜,利用介孔 TiO_2 聚集体作为光散射层,光电转换效率达到了 12.3%,比传统利用 400 nm TiO_2 颗粒作为散射层高很多,这表明这种介孔聚集体可以得到良好的染料吸附情况和有效的光散射效应^[12]。

本论文合成了一种刺球状 $\text{TiO}_2(\text{NT})$,将其作为光散射中心,与纳米晶 TiO_2 混合,制备成一种底层为 P25 薄膜(作为染料吸收层),上层为添加 NT 的散射层的混合双层结构的光阳极薄膜。通过紫外可见漫反射、电化学阻抗和入射单色光光电转换等一系列方法,研究了 NT 对电池性能的具体影响,并探讨了 NT 添加量对薄膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 化学试剂与仪器

钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, CP, 上海凌峰化学试剂有限公司),无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR, 长沙市有机试剂厂),导电玻璃(FTO, 武汉格奥科教仪器有限公

司),四氯化钛(TiCl_4 , AR, 国药集团化学试剂公司),聚乙二醇(20000)($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, AR, 天津市光复精细化工研究所),曲拉通(X-100)($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司),乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, AR, 上海强顺化学试剂有限公司),乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, AR, 国药集团化学试剂有限公司),N719 染料($\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_8\text{RuS}_2$, 武汉格奥科教仪器有限公司),碘离子氧化还原对电解质溶液(I_2 , KI, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)(武汉格奥科教仪器有限公司),铂电极(Pt, 武汉格奥科教仪器有限公司)。所有试剂均直接使用没有进一步纯化。

使用全自动转靶 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司, D-Max Ra 12 kW)对材料进行晶体结构分析。采用波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,工作电压为 40 kV,工作电流为 300 mA,以石墨烯单色器滤波,扫描速度为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用场发射扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司, JSM6700F 型)对薄膜表面形貌进行表征。使用紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司, TU-1901 型)测试光阳极薄膜材料的紫外可见漫反射光谱,以 BaSO_4 标准白板为参比,测试范围为 360~700 nm。采用德国 ZAHNER 公司电化学工作站, XQ150 型太阳光模拟器 (AM 1.5) 模拟太阳光对电池样品进行测试。利用太阳能电池量子效率测试系统测试不同波长光照下电池的光电转换效率。

1.2 TiO_2 刺球粉体的制备

2 mL 钛酸四丁酯和 10 mL 甘油分别溶于 30 mL 乙醇溶液中,磁力搅拌 5 min,然后将上述两溶液混合,磁力搅拌 10 min。得到的澄清溶液置于高压反应釜中,于 180 $^\circ\text{C}$ 条件下反应 12 h。得到的产物先进行离心分离,再用乙醇清洗,再离心分离,清洗 3 次,得到最终产物。最终产物放在 80 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 6 h,然后在 500 $^\circ\text{C}$ 的马弗炉中烧结 3 h,马弗炉的升温速率为 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,得到 TiO_2 纳米刺球。

1.3 光阳极的制备

在制备薄膜之前,先将导电玻璃 FTO 进行 TiCl_4 处理,形成一层致密的 TiO_2 阻挡层,用来防止电解质与 FTO 导电基底直接接触。 TiCl_4 处理的条件是:在 100 mL 冰水中加入 425 mL TiCl_4 溶液,将 FTO 置于其中,于 70 $^\circ\text{C}$ 的条件下反应 30 min,取出,用去离子水冲洗,干燥,转入马弗炉中,在 450 $^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 30 min,升温速率为 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用刮涂法制备多孔薄膜光阳极,分 2 次涂敷完成。首先在经过 TiCl_4 处理的导电玻璃上涂敷一

层 P25, 作为染料吸收层, 在吸收层的基础上再涂敷一层含有 TiO_2 刺球的散射层, 增强光吸收。具体浆料制备如下:

(1) 吸收层浆料: 0.35 g P25, 0.15 g 聚乙二醇 (20000), 0.7 mL 去离子水, 0.5 mL 乙酰丙酮, 0.35 mL 曲拉通, 0.35 mL 乙酸。

(2) 散射层浆料: TiO_2 刺球所占 P25 的质量比分别为 20%, 35%, 50%, 后加入 0.15 g 聚乙二醇 (20000), 0.7 mL 去离子水, 0.5 mL 乙酰丙酮, 0.35 mL 曲拉通, 0.35 mL 乙酸。

利用行星式球磨机充分球磨上述浆料后, 制得稳定分散的浆料, 然后刮涂成膜, 干燥后转入马弗炉中, 450 $^{\circ}\text{C}$ 高温下煅烧 30 min。之后自然冷却至 70 $^{\circ}\text{C}$, 将薄膜放入 N719 染料中浸泡 24 h, 得到染料敏化的光阳极。

1.4 DSSC 的组装

将已制得的光阳极 (5 mm $\times$ 5 mm) 和 Pt 电极用 Surlyn 1702 热封薄膜封起来, 用夹子夹紧组装成半封装的“三明治”结构 DSSC。测试时, 用注射器向两电极之间预留缝隙注入 I^-/I_3^- 电解质溶液。最后, 用热封膜将缝隙封住。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 刺球的晶型和物理形貌表征

对制备的 TiO_2 刺球粉体进行了 XRD 和 SEM 表征。图 1 给出了 TiO_2 刺球粉体的 X 射线衍射图, 图中衍射峰的位置分别与锐钛矿结构的标准图 (JCPDS No.21-1272) 的 (101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116) 晶面对应, 说明 TiO_2 刺球是结晶良好的锐钛矿。从图中可以看出, 界限

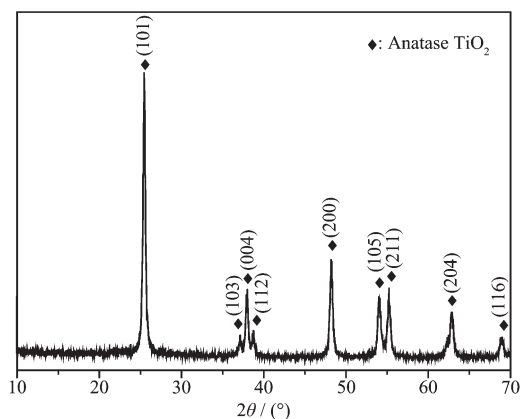


图 1 刺球 TiO_2 颗粒的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of thorny TiO_2

清楚且尖锐的布拉格峰说明刺球 TiO_2 具有很好的结晶性, 图 2 是所制备的 TiO_2 纳米刺球粉体的 SEM 图, 从图中可以看出, TiO_2 刺球粉体分散较均匀, 其直径约为 1.5 μm 。

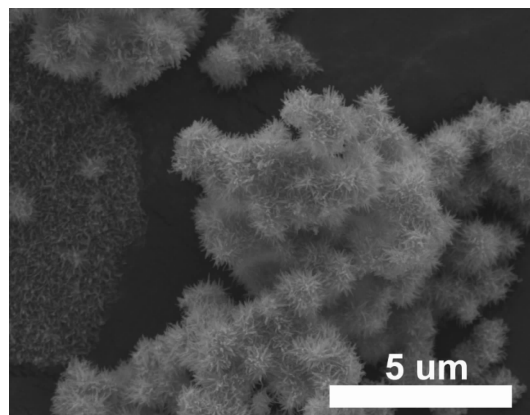


图 2 刺球 TiO_2 颗粒的 SEM 图

Fig.2 SEM image of thorny TiO_2

2.2 光阳极的结构与形貌表征

图 3 是不同光阳极薄膜及 TiO_2 刺球粉体的 XRD 图。从图中可以看出, 在 2θ 约为 25.3 $^{\circ}$, 37.8 $^{\circ}$, 47.9 $^{\circ}$, 53.8 $^{\circ}$, 27.4 $^{\circ}$, 41.2 $^{\circ}$ 均出现衍射峰, 分别与锐钛矿型 TiO_2 标准图 (JCPDS No.21-1272) 的 (101), (004), (200), (105) 以及金红石型 TiO_2 标准图 (JCPDS No.21-1276) 的 (110), (111) 晶面对应。锐钛矿型和金红石型 TiO_2 同时存在的原因是, 作为制备薄膜浆料的 P25 是由 75% 的锐钛矿型和 25% 的金红石型 TiO_2 组成。图中所有薄膜的主要晶型均为锐钛矿型, 锐钛矿型的 TiO_2 所制备的 DSSC 性能优于金红石型 TiO_2 [13]。

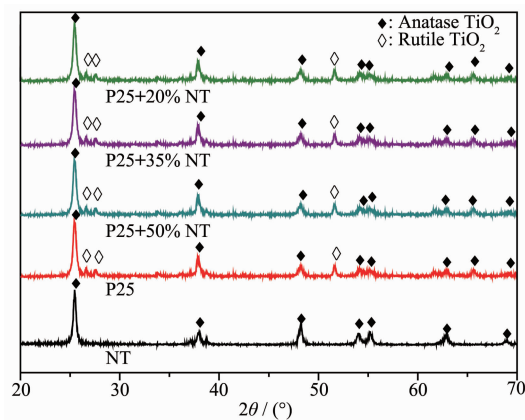


图 3 3D 刺球 $\text{TiO}_2(\text{NT})$ 以及 P25/NT 复合薄膜的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of 3D thorny $\text{TiO}_2(\text{NT})$ and P25/NT hybrid films

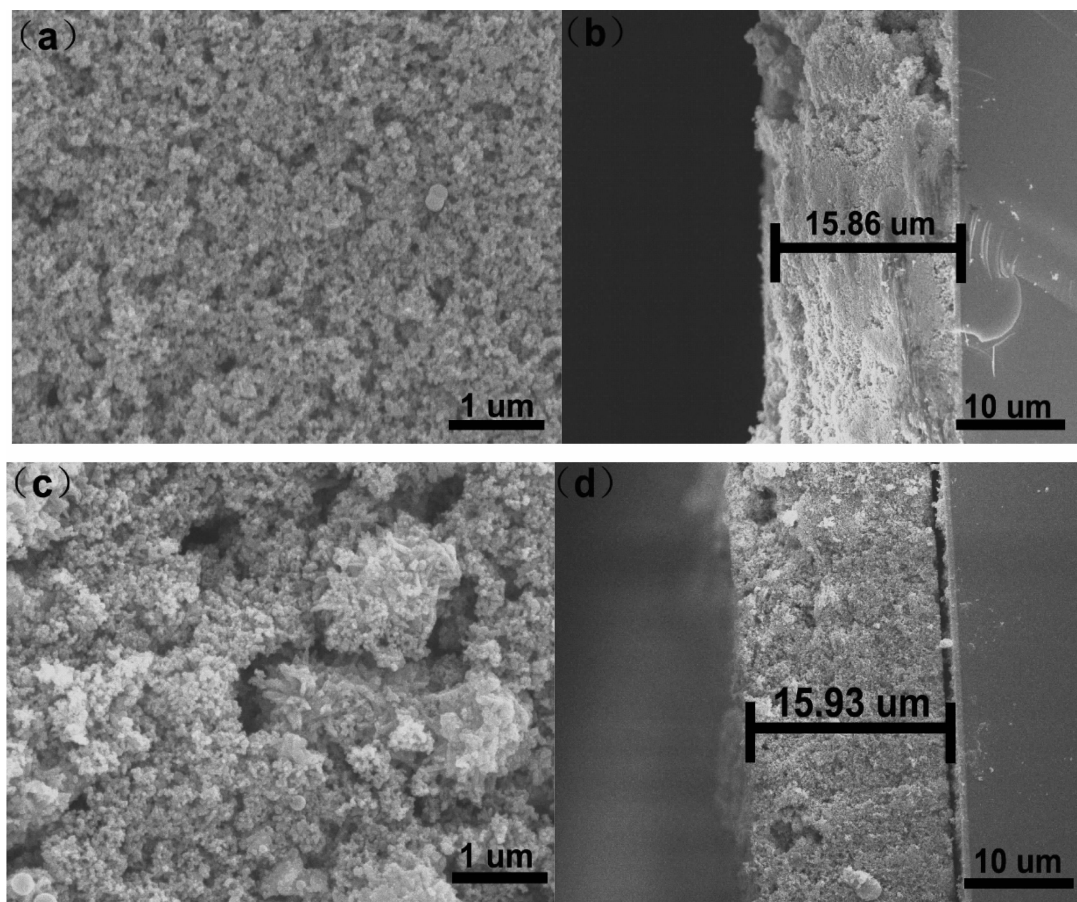


图 4 不同薄膜的 SEM 图: (a) P25; (b) P25(截面图); (c) P25+35% NT; (d) P25+35% NT(截面)

Fig.4 SEM images of various photoanode films: (a) P25, (b) P25 (cross-sectional image), (c) P25+35% NT, (d) P25+35% NT (cross-sectional image)

图 4(a)为 P25 光阳极的形貌,从图中可以看出, P25 的表面形貌均整。图 4(b)为 P25 薄膜的切面图,从侧面图可以看出膜厚为 $\sim 15.86 \mu\text{m}$ 。图 4(c)为加入 35%(w/w)刺球 TiO_2 光阳极的形貌,从图中可以明显观察到刺球 TiO_2 的存在,并且刺球上覆盖了一层纳米 TiO_2 颗粒,这是 TiCl_4 处理后的效果。图 4(d)为图 4(c)的切面图,可以得出膜厚接近 $16 \mu\text{m}$ 。

2.3 光阳极的光散射效果

为了考察 TiO_2 刺球的添加对薄膜光散射能力的影响,测试了薄膜的紫外可见漫反射光谱。如图 5 所示为给薄膜光阳极的漫反射光谱图,分别为质量混合比(TiO_2 刺球:P25)为 20%、35%和 50%制成的光阳极,以及对比的未添加该种散射颗粒的纯 P25 光阳极。对比于 P25 光阳极,添加了散射颗粒的光阳极其反射率都有一定的提高,说明 TiO_2 刺球具有一定的光散射作用,而且添加量越大,光散射效果越好,从图中可以看出 450~700 nm 范围内,添加了 50%的 NT 的光阳极其反射率远远大于其它光阳

极。图 6 为吸附了染料光阳极薄膜的紫外可见吸收光谱图。从图中可以看出,添加了 TiO_2 刺球光散射粒子的光阳极的吸收系数在 400~700 nm 范围内高于未添加散射颗粒的光阳极,进一步证明 TiO_2 刺球粒子的确有一定的光散射效果。而 TiO_2 刺球添加量

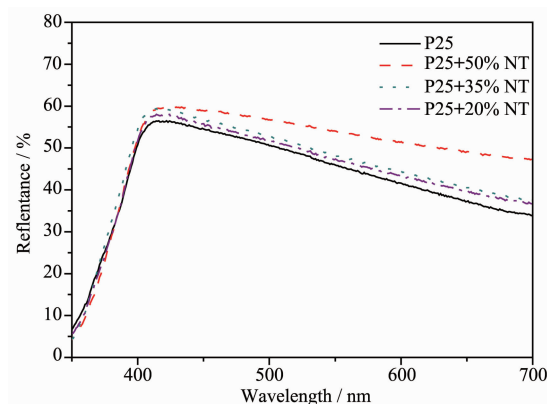


图 5 薄膜的漫反射图谱

Fig.5 Diffuse-reflectance spectra of all the as-prepared films

的不同也会导致吸收率的差别。当 TiO_2 刺球的添加质量比例为 35% 时, 对光的吸收率值最大, 说明其对电池光电转换的影响最大。

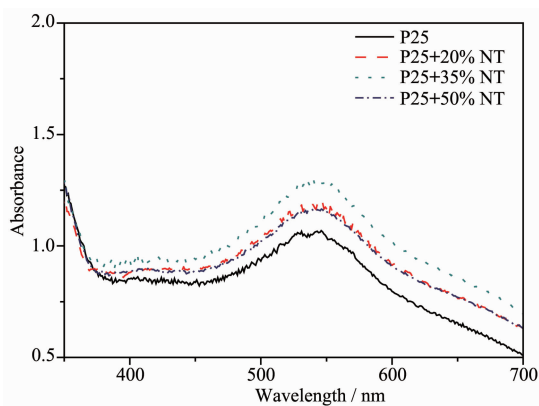


图 6 薄膜电极经 N719 染料敏化后的吸收光谱

Fig.6 Absorption spectra of all the as-prepared films after sensitized with dye N719

2.4 DSSC 的性能表征

图 7 为 DSSC 光阳极 TiO_2 刺球粉体与 P25 粉体不同质量比例混合组装成电池进行测试的 $J-V$ 曲线图, 其光电性能参数列于表 1。从图中可以看出, 当 TiO_2 刺球粉体质量比为 20% 时电池效率 (4.87%) 高于 P25 粉体制备的电池性能 (4.56%)。而当 TiO_2 刺球粉体 (NT) 与 P25 粉体的质量比继续增加到 35% 时电池光电性能最优, 电池短路光电流密度为 $14.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 其光电转换效率达到 7.38%。随后继续增多时, 当质量比增加到 50% 时电池性能有所下降, 光电转换效率为 5.99%。这是因为大颗粒 TiO_2 刺球的过量添加, 一方面导致光阳极的内表面积减小, 吸附的染料随之减小, 另一方面, 大颗粒会引起更多的反向散射, 导致更多的不必要的反向散射, 而不是光阳极薄膜吸光度的增加^[9,12,14]。从表 1 染料吸附量值那一列可以看出, P25 薄膜电极的染料吸附量值最大, 达到了 $80.2 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, 当加入 20% 的 TiO_2 刺球时, 吸附量没有很大的变化, 而当加入 35% 和 50% 时, 染料吸附量有了一定程度的降低,

这主要是由于随着 TiO_2 刺球的添加量的增加, 光阳极薄膜的内表面积减少所造成的。

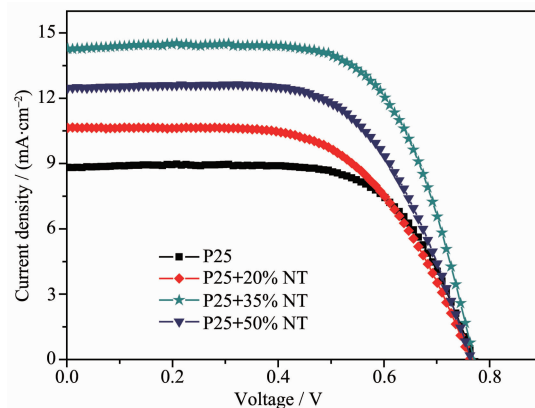


图 7 P25 以及 P25/NT 复合薄膜电极组装电池后的 $J-V$ 曲线

Fig.7 $J-V$ curves of DSSCs based on P25 and P25/NT hybrid films

图 8 为 TiO_2 刺球粉体与 P25 粉体不同质量比例混合组装成电池进行测试的 EIS 曲线图, 其中高频弧对应着对电极|电解液界面的载流子传输情况, 中频弧对应着光阳极|电解液界面的载流子传输情况^[15-16]。奈奎斯特图中从左到右有界限明显的 2 个圆弧, 分别代表对电极和电解质界面间电荷传输电

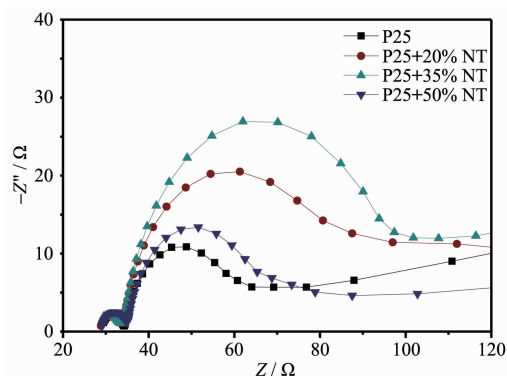


图 8 P25 以及 P25/NT 复合薄膜电极组装电池后的 EIS 曲线

Fig.8 EIS spectra of DSSCs based on P25 films and P25/NT hybrid films

表 1 不同电池的各性能参数 (J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、 η 以及染料吸附量) 的比较
Table 1 Comparison of J_{sc} , V_{oc} , FF, η , and dye loading amount for DSSCs

Cells	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	FF	$\eta / \%$	Dye-uptake / $(\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$
P25	8.82	0.772	0.67	4.56	80.2
P25+20% NT	10.60	0.763	0.60	4.87	79.8
P25+35% NT	14.30	0.772	0.67	7.38	73.2
P25+50% NT	12.47	0.763	0.63	5.99	70.1

阻(R_{ct1}), TiO_2 /染料/电解质溶液界面的电荷传输电阻(R_{ct2}), 半圆的直径代表了 DSSC 的电荷转移能力。本实验着重研究 R_{ct2} , 即 TiO_2 /染料/电解质溶液界面的电荷传输和界面电阻, 利用 ZSimpWin 软件, 采用图 9 所示电路对数据进行拟合计算, 拟合计算结果如表 2 所示, 4 个电池样品的 R_{ct2} 分别为 21.38, 32.87, 34.65 和 22.93 Ω , 说明加入适当的 TiO_2 刺球粉体可提高电池空穴复合电阻, 也即电池内部的光生电子空穴复合的几率小, 提高了电子扩散和收集效率^[17], 从而有效提高了电池的光电转换效率。

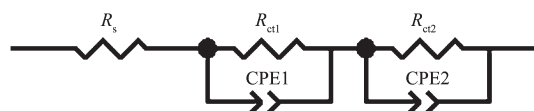


图 9 DSSC 的等效电路图

Fig.9 Equivalent circuit of DSSC

表 2 交流阻抗分析拟合后的数据

Table 2 Fitting results derived from EIS analysis

Cells	R_s / Ω	R_{ct1} / Ω	R_{ct2} / Ω
P25	30.78	52.84	21.38
P25+20% NT	29.15	59.61	32.87
P25+35% NT	29.54	52.44	34.65
P25+50% NT	29.75	50.35	22.93

图 10 为不同添加量 TiO_2 刺球组装的 DSSC 的 IPCE 值与光波长构成函数关系的谱图, 从图中可以看出所有电池的 IPCE 曲线趋势相同, 均为 525 nm 处单色光效率最大, 这是由于染料 N719 在 520 nm 处有一个强吸收峰。其中当添加了质量比例为 20% 的 TiO_2 刺球时, 其 IPCE 峰值最大达到 77%, 当

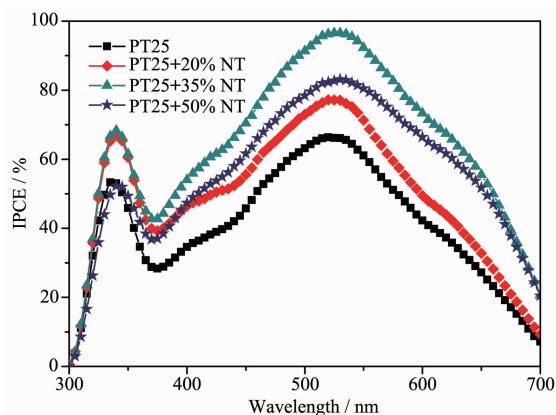


图 10 P25 以及 P25/NT 复合薄膜电极组装电池后的 IPCE 曲线

Fig.10 IPCE spectra of DSSCs based on P25 films and P25/NT hybrid films

质量比例改变为 35% 和 50% 时, IPCE 峰值分别为 97% 和 83%, 而纯 P25 电池的 IPCE 峰值为 55%。其规律与上文中电池性能所得结果相一致。与纯 P25 DSSC 的 IPCE 相比, 添加了 TiO_2 刺球的电池在 400 ~ 700 nm 范围内的单色光效率有较大幅度的增强, 这是由于 TiO_2 刺球的引入一方面增加了光散射, 提高了光吸收, 另一方面缓解了光阳极内表面的减少, 保证了一定的染料吸附量, 从而增加光生电子数量, 增强光电流, 进而使得电池的光电转换效率得到提高。

3 结 论

(1) 添加 TiO_2 刺球散射颗粒的光阳极, 其反射率相比 P25 光阳极有一定的提高, 表明 TiO_2 刺球具有一定的光散射作用。

(2) 当 TiO_2 刺球粉体(NT)与 P25 粉体的质量比为 35% 时, 电池光电性能最优。短路光电流密度为 14.30 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光电转换效率达到 7.38%。

(3) 随着 TiO_2 刺球粉体(NT)继续增多, 电池性能有所下降。这是因为大颗粒 TiO_2 刺球的过量添加, 一方面导致光阳极的内表面积减小, 吸附的染料随之减小, 另一方面, 大颗粒会引起不必要的反向散射, 而不是增加光阳极薄膜的吸光度。

参考文献:

- [1] O'regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**, **353**(6346):737-740
- [2] Huang N, Chen L, Huang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **180**:280-286
- [3] So S, Hwang I, Schmuki P. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, **8**:849-854
- [4] ZHANG Xiu-Kun(张秀坤), WU Ji-Huai(吴季怀), FAN Le-Qing(范乐庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **24**(12):2002-2006
- [5] 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):1965-1970
- [6] Ferber J, Luther J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, **54**(1/2/3/4):265-275
- [7] Qian J, Liu P, Xiao Y, et al. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**(36):3663-3667
- [8] Liu Z, Su X, Hou G, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(17):8177-8183
- [9] Yu I G, Kim Y J, Kim H J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(2):532-538
- [10] HU Jia-Qing(胡嘉清), LEI Bing-Xin(雷炳新), SUN Zhen-

- Fan(孙振范), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, **30**(10):2408-2418
- [11] Lü Y, Li W, Li J, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **174**:438-445
- [12] Koo H J, Kim Y J, Lee Y H, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**(1): 195-199
- [13] Koelsch M, Cassaignon S, Ta Thanh Minh C, et al. *Thin Solid Films*, **2004**, **86**:451-452
- [14] Tan B, Wu Y. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(32):15932-15938
- [15] Pascoe A R, Huang F, Duffy N W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(28):15154-15161
- [16] Li W, Jin G, Hu H, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **153**:499-507
- [17] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. *Nano Lett.*, **2007**, **7**: 69-74