

单晶 TiO_2 纳米线束阵列的合成及光电转换性能研究

葛增娴, 魏爱香, 刘 俊, 赵 旺, 刘传标

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 采用水热合成技术, 以盐酸、去离子水和钛酸丁酯为反应前驱物, 在透明导电玻璃(FTO)衬底上合成 TiO_2 纳米线束阵列. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和高分辨透射电镜(TEM)对其结构和形貌进行了分析. 结果表明: 在 FTO 衬底上形成了垂直排列的具有金红石结构的单晶 TiO_2 纳米线束阵列, TiO_2 纳米线束由 $\phi 4\sim 6\text{nm}$ 的几十条纳米线聚集在一起, 形成宽度约 $110\sim 210\text{nm}$ 、长度约 $3\mu\text{m}$ 的四方柱状结构. 研究了以 TiO_2 纳米线束阵列为光阳极制备的染料敏化太阳能电池的光电性能, 其开路电压为 0.72V , 短路电流密度为 $2.9\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子为 0.42 , 转换效率为 0.88% .

关 键 词: 水热合成技术; TiO_2 纳米线束阵列; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: TM23

文献标识码: A

Synthesis and Photovoltaic Devices Performance of Single Crystalline TiO_2 Nanowire Bundle Arrays

GE Zeng-Xian, WEI Ai-Xiang, LIU Jun, ZHAO Wang, LIU Chuan-Biao

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Highly oriented single-crystalline TiO_2 nanowire bundle arrays on transparent conductive fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates were prepared by hydrothermal method using the precursors of tetrabutyl titanate, deionized water and hydrochloric acid. The structure and morphology characteristics of all the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). Results show that highly uniform and dense vertical arrays of single crystalline nanowire bundles with flat tetragonal crystallographic planes are formed. The nanowire bundles have a width of $110\sim 210\text{ nm}$ (approximately $20\sim 40$ nanowires in each bundle), the single nanowire's diameter is between $4\sim 6\text{ nm}$, and the length of the nanowire bundle is about $3\mu\text{m}$. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) made from oriented TiO_2 nanowire arrays anode are studied. The open circuit voltage, short circuit current density and fill factor of the cells are about 0.72 V , $2.9\text{ mA}/\text{cm}^2$ and 0.42 , respectively. The power conversion efficiency is about 0.88% .

Key words: hydrothermal method; TiO_2 nanowire bundle arrays; dye-sensitized solar cells

TiO_2 是一种典型的宽带隙半导体材料, 是常用的高效光催化材料^[1], 同时在太阳能电池^[2]、传感器^[3]等领域也具有广泛的应用前景, 其制备方法引起了广泛的研究兴趣. 目前人们已经用各种制备技术合成了多种形态的 TiO_2 纳米材料, 如纳米粒子、纳米多孔薄膜、纳米管阵列、纳米线或纳

米棒等, 如何在实验上控制 TiO_2 的晶体结构、尺寸以及形貌, 对基础研究和应用研究都具有非常重要的意义.

以 TiO_2 作为光阳极的染料敏化太阳能电池(DSSC)的研究已受到广泛关注. 传统的 DSSC 的光阳极普遍采用纳米 TiO_2 多孔薄膜^[4], TiO_2 多孔薄膜

收稿日期: 2010-01-24; 收到修改稿日期: 2010-04-19

基金项目: 广东省科技计划项目(2008B010800004)

Foundation for Sci-Tech Research Projects of Guangdong Province (2008B010800004)

作者简介: 葛增娴(1982-), 女, 硕士研究生. E-mail: gzx432522@163.com

通讯联系人: 魏爱香, 教授. E-mail: weiax@gdut.edu.cn

虽然能充分吸附染料,但光生电子在传输过程中受到颗粒表面缺陷态能级的捕获和热释放的影响,使电子复合率增加、扩散系数减小^[5],限制了电池的转换效率.因此人们正致力于用 TiO₂ 纳米管阵列^[2,6]、纳米棒阵列^[7]、纳米线阵列^[8-9]以及纳米线和纳米粒子复合薄膜^[10]来发展染料敏化太阳能电池.因为一维纳米结构能提供直接的光生电子通路,提高电子的扩散长度,减少电子的复合,增加电子寿命,进而提高光电转化的效率.到目前为止,由于材料合成技术的限制,大部分的 DSSC 是用多晶 TiO₂ 纳米线或纳米管制备的. TiO₂ 的晶体结构和对称性使得各向异性取向生长单晶 TiO₂ 比较困难,目前大部分各向异性生长方法都依赖于气相法.本工作采用简单的液相合成技术-水热合成方法在 FTO 衬底上生长出单晶 TiO₂ 纳米线束阵列,并初步研究了利用该阵列制备的染料敏化太阳能电池的光电性能.

1 实验

1.1 FTO 玻璃衬底的清洗

将掺 F 的 SnO₂ 透明导电玻璃(FTO,方块电阻为 14Ω/cm²,透射率大于 90%,日本 NSG 板硝子株式会社)和硅片依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中各超声清洗 10min,烘干.

1.2 单晶 TiO₂ 纳米线束阵列的制备

将适量的浓盐酸与去离子水按一定的比例混合,磁力搅拌器搅拌 5min,再分别滴入 0.3~0.8mL 的钛酸丁酯,搅拌 7min.将配好的溶液放入带聚四氟乙烯内衬的容积为 100mL 的高压反应釜中,把清洗干净的 FTO 玻璃衬底保持导电膜朝下倾斜放置(与器壁保持一定角度)在反应釜中,封釜.然后把反应釜放入干燥箱中加热至 150℃进行反应,反应时间为 20h.反应结束后,自然冷却到室温,取出 FTO 玻璃,用去离子水反复漂洗,然后在空气中自然晾干.采用扫描电子显微镜(SEM, S-3400N)、X 射线衍射仪(XRD, D/MAX 2200 VPC)、透射电镜(TEM/HRTEM, JEM-2010(HR))和选区电子衍射(SAED)对其形貌和结构进行分析. XRD 的测试条件为:扫描速率 6°/min,步长 0.02°,扫描范围 20°~80°,X 射线波长 λ=0.1542nm,对所测的 XRD 图谱用该仪器的分析软件 JADE 软件包进行标定.在 Si 衬底上制备 XRD 测试的样品,在 FTO 玻璃上制备 SEM、TEM 和 SAED 测试的样品.

1.3 染料敏化太阳能电池的制备和测试

把制备好的 TiO₂ 纳米线阵列放入马弗炉中

450℃烧结 30min,然后降温到 80℃左右取出,立即放入 5.0×10⁻⁴mol/L N719 染料无水乙醇溶液中浸泡 24h.取出后用乙醇洗去表面残留的染料,晾干,避光保存.然后以浸泡好染料的 TiO₂ 纳米线阵列作为光阳极,镀有 Pt 薄膜的 FTO 玻璃为对电极, KI/I₂ 的溶液为电解液[0.5(mol/L)KI+0.05(mol/L)I₂;溶剂:乙腈(80vol%)+异丙醇(20vol%)],组装成电池,电池的有效面积 0.25cm².电池的 I-V 特性采用 Keithley 2400 数字源表测试,所用光源为 500W 的氙灯(AM-1.5),光功率密度调整和校对为 100mW/cm².

2 结果分析

2.1 样品的形貌和结构分析

图 1 是钛酸丁酯为 0.5mL 的样品的 SEM 照片,图 1(a)和(b)分别是放大倍数为 1 万倍和 4 万倍时 TiO₂ 纳米线阵列顶端观察的 SEM 照片,图 1(c)是同一样品的侧面图,而图 1(d)是反应后溶液中生成的少许白色粉末的 SEM 照片.由此可以观察到在 FTO 衬底上形成了非常均匀致密的 TiO₂ 纳米线阵列,每根纳米线成柱状结构,顶端呈四方形但不平整,而纳米线的侧面比较平滑, TiO₂ 纳米线垂直 FTO 玻璃衬底整齐地生长, TiO₂ 纳米线的长度约 3μm.同时可以测出 FTO 导电薄膜的厚度约 450nm.

在保持去离子水 20mL、浓盐酸 20mL 不变的条件,分别加入 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8mL 的钛酸丁酯,在 150℃下反应 20 h,研究反应前驱物中钛酸丁酯的量对纳米线阵列的形貌的影响.从图 2 中可以看出,增加钛酸丁酯的量从 0.3~0.8mL 时,都可生长出 TiO₂ 纳米线阵列.溶液中钛酸丁酯的浓度对纳米线的粗细和密度有着重要的影响.从高分辨 SEM 图像观察到:钛酸丁酯为 0.5mL 时纳米线最细,平均宽度约 110nm,分布均匀致密;添加 0.3 和 0.8mL 钛酸丁酯时纳米线最粗,平均宽度约 210nm,但添加 0.3mL 的样品顶端端面整齐,添加 0.8mL 的样品顶端端面不整齐,从顶端端面可以看出单根纳米线是由许多细的纳米线聚集而成的.所以,随着钛酸丁酯浓度的增加,单根纳米线变粗,阵列密度变小.

图 3 是添加 0.5 mL 钛酸丁酯的样品的 X 射线衍射图和 TEM 照片. XRD 衍射结果表明 TiO₂ 纳米线阵列具有四方结构的金红石晶型(a=b=0.4517nm, c=0.2940nm).与粉末和多晶金红石结构的 TiO₂ 的 XRD 衍射峰相比, TiO₂ 纳米线阵列的 XRD 图谱没有出现明显的(111)和(211)衍射峰,只出现很强的

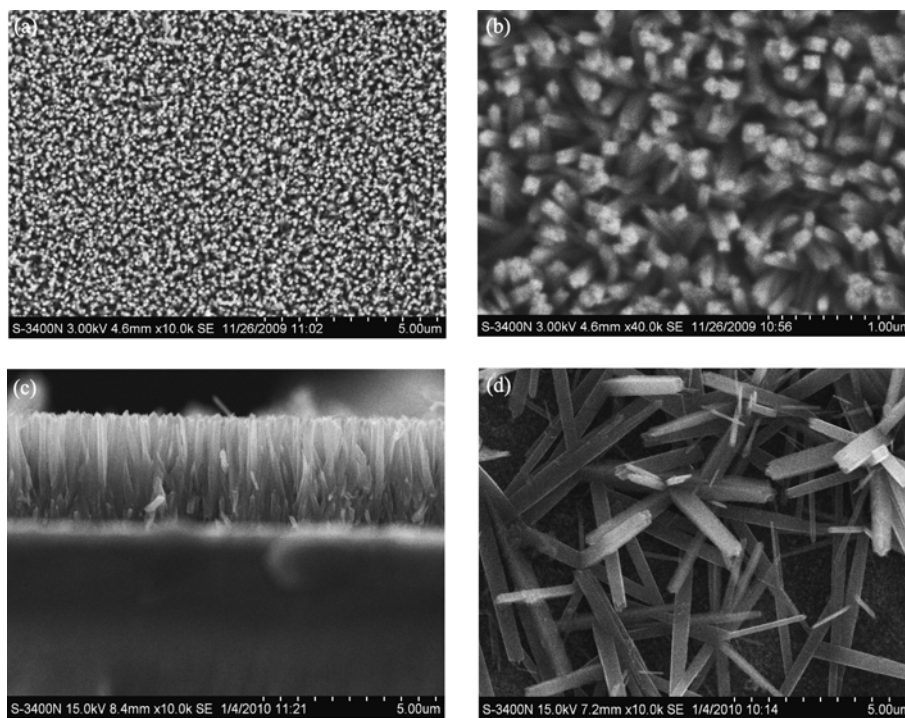


图 1 FTO 玻璃衬底上垂直取向的 TiO_2 纳米线阵列的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of vertically oriented TiO_2 nanowire arrays grown on FTO coated glass at 150°C for 20 h (a,b) top-view images, (c) cross-sectional SEM image of the same array and (d) SEM image of white powders from solution after reaction

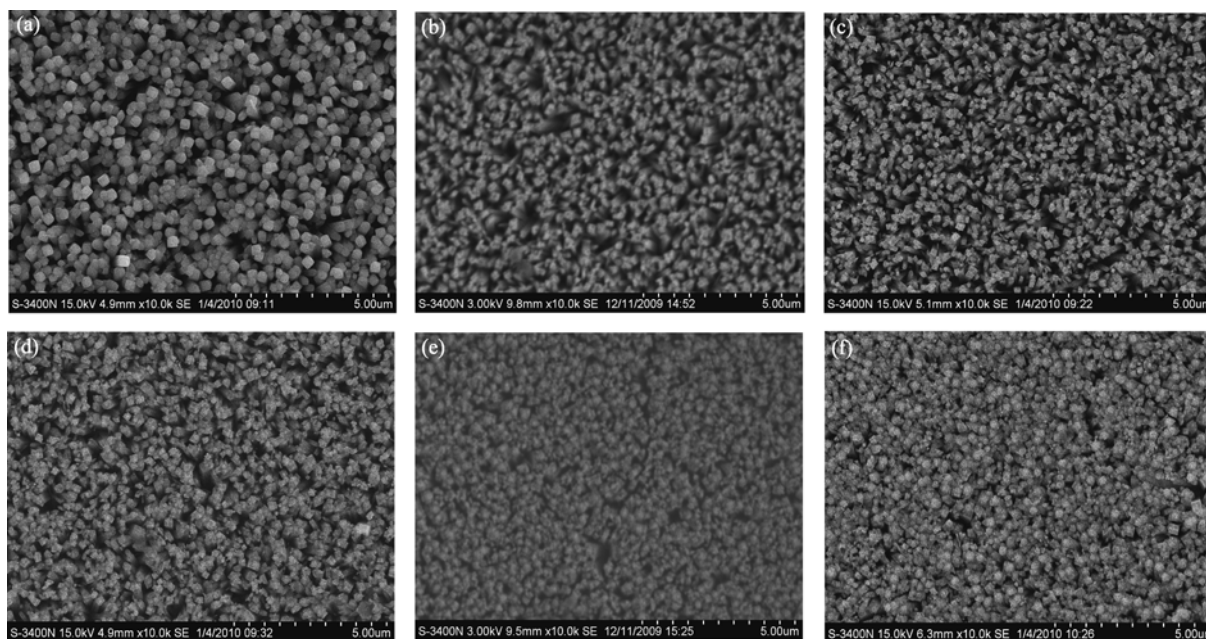


图 2 添加不同钛酸丁酯量制备的 TiO_2 纳米线阵列的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of oriented TiO_2 nanowire films grown at 150°C for 20 h with different amounts of titanium butoxide in a mixture of 20 mL deionized water and 20 mL hydrochloric acid
Adding (a) 0.3mL; (b) 0.4 mL; (c) 0.5mL; (d) 0.6 mL; (e) 0.7mL and (f) 0.8 mL of titanium butoxide

(002)衍射峰, 这表明 TiO_2 纳米线阵列是单晶结构, 沿[001]择优取向, 垂直 FTO 衬底生长. 这一结果与选区电子衍射图 3(b) 和 HRTEM(e, f)得到的结果完全一致. 由图 3(c)和(d)的 TEM 像可以得到单根纳米

线的宽度约 110nm 左右, 由图 3(c、d、e)可以进一步看到: SEM 照片上观察到的每一条四方柱状结构的纳米线实际上是由几十条直径为 4~6nm 的纳米线聚集在一起形成的纳米线束, 每一条细的纳米

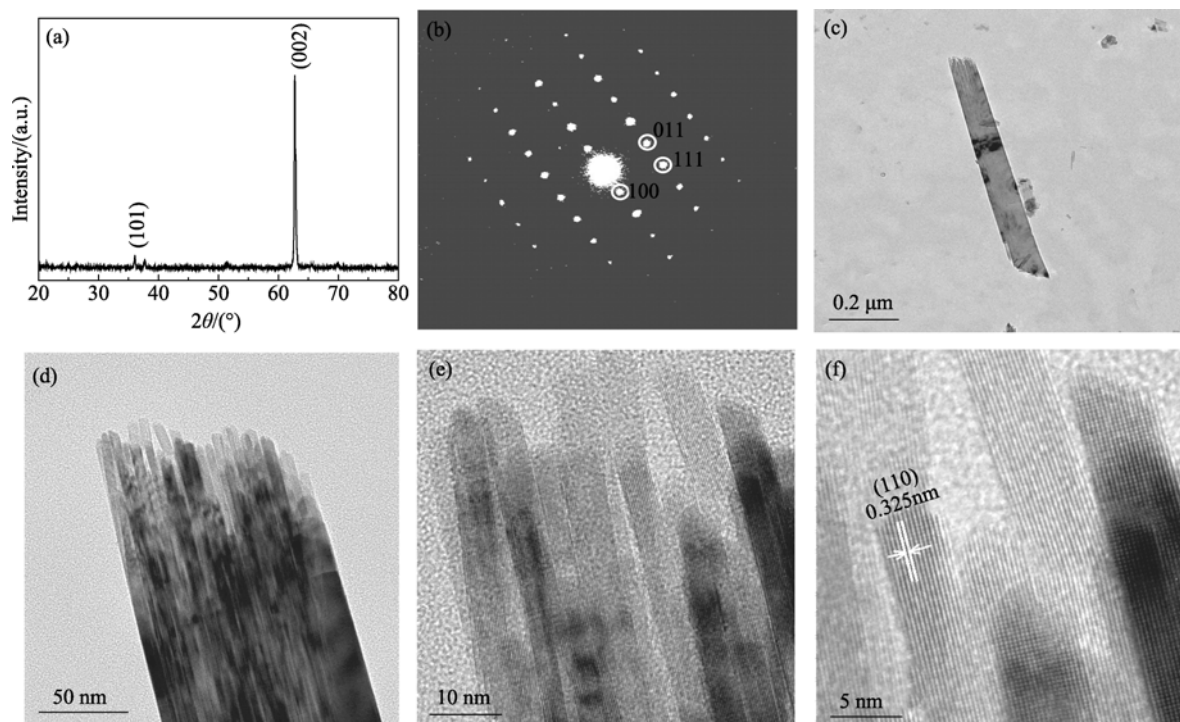


图 3 钛酸丁酯为 0.5 mL 制备的 TiO_2 纳米线阵列的 XRD 图谱和 TEM 照片

Fig. 3 XRD pattern and TEM images of oriented TiO_2 nanowire films grown at 150°C for 20 h with 0.5 mL titanium butoxide in a mixture of 20 mL of deionized water and 20 mL of hydrochloric acid

(a) XRD pattern; (b) selected-area electron diffraction pattern; (c, d) TEM image; (e, f) HRTEM image

线都具有很好的单晶结构, (110)面的晶面间距为 0.325 nm, TiO_2 纳米线沿着(110)晶面生长, 具有[001]择优取向生长. 从图 3(d)可以看出每条细的纳米线的长度有微小的差别, 所以顶端端面不平整, 这与 SEM 顶端观察的结果是一致的.

TiO_2 纳米线阵列沿着[001]择优取向的各向异性生长, 是由于随着 TiO_2 纳米晶的形成, 溶液中 Cl^- 离子选择性地吸附在(110)晶面上, 抑制这个晶面进一步生长, 导致各向异性生长, 从而形成纳米线阵列. 在反应前驱物中, 如果盐酸较少的话, 钛酸丁酯被很快水解, 不能在 FTO 上生长纳米线, 在水热反应过程中, 盐酸起两方面的作用: 一是调节反应溶液 pH 值, 抑制钛酸丁酯的水解; 二是降低晶面的表面能, 促进[001]方向择优取向的各向异性生长.

2.2 染料敏化太阳能电池的性能分析

把添加 0.4 mL 钛酸丁酯时制备的 TiO_2 纳米线阵列, 450°C 下烧结 30 min, 然后在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 N719 染料的无水乙醇溶液中浸泡 24 h 制作成光阴极, 然后与电解液与 Pt 对电极组装成 DSSC, 电池的有效面积 0.25 cm^2 . 图 4 是测得的该电池的 $I-V$ 特性曲线, 测试过程中采用光强度为 100 mW/cm^2 的太阳光模拟器(AM1.5), 从图中可以得出电池的开路

电压为 $V_{\text{oc}}=0.72 \text{ V}$, 短路电流密度 $J_{\text{sc}}=2.9 \text{ mA/cm}^2$, 填充因子 $FF=0.42$. 由能量转换效率 η 定义:

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}} FF}{P_{\text{in}}}$$

式中 $P_{\text{in}}=100 \text{ mW/cm}^2$ 为太阳光模拟器的入射功率密度. 由此得到样品的光电转换效率 $\eta=0.88\%$. 从 $I-V$ 曲线可以看到, 电池的光电转换效率低主要是电流密度和填充因子小, 其主要原因有两个: 一方面是 FTO 衬底上没有被 TiO_2 纳米线阵列覆盖的区域与电解液直接接触, 使光生电子与电解液中的 I_3^- 发生背反应而减少电流密度; 另一方面, 由于四方柱状结构的纳米线束较粗, 对染料的吸附不够充分. 为提高染料敏化太阳能电池的性能, 一方面是抑制背反应, 可采用磁控溅射技术在 FTO 衬底上制备 10~20 nm 的致密 TiO_2 薄膜, 或在 TiCl_4 溶液中浸泡 FTO 玻璃形成致密 TiO_2 薄膜抑制背反应. 另一方面是解决纳米线聚集的问题, 从 HRTEM 像中可看到, 方形柱状结构的 TiO_2 纳米线实际上是由几十条宽度为 4~6 nm 的纳米线聚集在一起形成的纳米线束, 在制备 TiO_2 纳米线阵列时, 尝试用有机溶剂代替去离子水制备纳米线解决纳米线聚集问题, 这样可以增加纳米线的比表面积, 从而提高对染料的吸收. 相关工作正在进一步的研究.

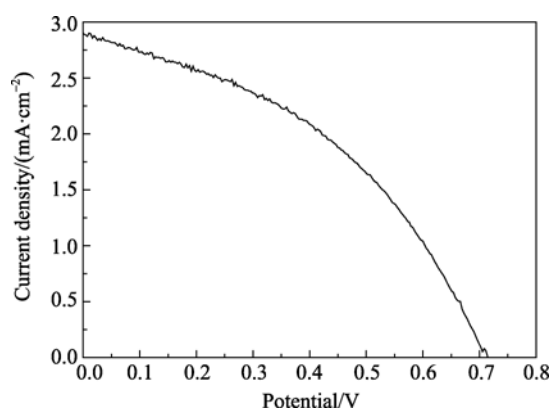


图 4 TiO_2 纳米线阵列组装的 DSSC 的 I - V 特性曲线

Fig. 4 Photocurrent-photovoltage characteristics of a DSSC assembled from rutile TiO_2 nanowire arrays

3 结论

采用水热合成技术直接在 FTO 衬底上合成了具有金红石结构、沿[001]择优取向、垂直 FTO 生长的单晶 TiO_2 纳米线束阵列, 纳米线束是由 $\phi 4\sim 6\text{nm}$ 的几十条纳米线聚集在一起形成的。 TiO_2 纳米线阵列的密度和直径与钛酸丁酯的浓度相关, 浓度越高生长出的纳米线越粗, 密度越小。以 TiO_2 纳米线束阵列为光阳极制备的染料敏化太阳能电池的光电转换效率为 0.88%。

参考文献:

[1] Liu Z Y, Zhang X T, Nishimoto S, *et al.* Highly ordered TiO_2

nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(1): 253–259.

- [2] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, *et al.* Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO_2 nanotube arrays. *Nano Letter*, 2007, **7**(1): 69–74.
- [3] Wang R H, Ruan C M, Kanayeva D, *et al.* TiO_2 nanowire bundle microelectrode based impedance immunosensor for rapid and sensitive detection of listeria monocytogenes. *Nano Letter*, 2008, **8**(9): 2625–2631.
- [4] Gratzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**(20): 6841–6851.
- [5] Huang S Y, Schlichthorl G, Nozik A J, *et al.* Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101** (14): 2576–2582.
- [6] Kuang D B, Brillet J, Chen P, *et al.* Application of highly ordered TiO_2 nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2008, **2**(6): 1113–1116.
- [7] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO_2 nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(11): 3985–3990.
- [8] Shim Hee-Sang, Na Seok-In, Nam Seng Hoon, *et al.* Efficient photovoltaic device fashioned of highly aligned multilayers of electrospun TiO_2 nanowire array with conjugated polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(18): 183107–1–4.
- [9] Emil E P, Boercker J E, Aydil E S. Electron transport and recombination in polycrystalline TiO_2 nanowire dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(12): 123116–1–3.
- [10] Tan B, Wu Y Y. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO_2 nanoparticle/ nanowire composites. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(32): 15932–15938.