

金红石型 TiO_2 纳米棒的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用

兰 章, 吴季怀, 林建明, 黄妙良

(环境友好功能材料教育部工程中心, 华侨大学 材料物理化学研究所, 泉州 362021)

摘 要: 采用十二烷基苯磺酸钠表面活性剂(DBS)辅助水热法合成 TiO_2 纳米材料, XRD 和 TEM 测试表明, 不含 DBS 的 TiO_2 溶胶水热处理后得到 10~20nm 锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒; 添加 DBS 后, 生成了金红石型 TiO_2 纳米棒. 虽然金红石型 TiO_2 纳米棒光电极的染料吸附性能和光电性能均不如锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒光电极, 但金红石型 TiO_2 纳米棒漫反射性能较高. 可用其制备具有光电转换性能的反射层, 这种新型反射层使染料敏化太阳能电池光电转换效率提高了 26.14%, 而含 Ti-nanoxide 300 大颗粒 TiO_2 构成的反射层仅能使电池光电转换效率提高 11.04%. 这种差异的根源在于金红石型 TiO_2 纳米棒不仅具有散射光能力, 其本身还可吸附染料进行光电转换. 随着反射层厚度的增加, 电池短路电流逐步提高. 而不吸附染料且无光电转换能力的 Ti-nanoxide 300 传统反射层则没有这种功能.

关 键 词: 染料敏化太阳能电池; 金红石; 纳米棒; 反射层

中图分类号: O646

文献标识码: A

Synthesis of Rutile TiO_2 Nanorod and Application in Dye-sensitized Solar Cell

LAN Zhang, WU Ji-Huai, LIN Jian-Ming, HUANG Miao-Liang

(Engineering Research Center of Environment-Friendly Functional Materials, Ministry of Education, Institute of Material Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The sodium dodecyl benzene sulfate (DBS) surfactant was used in the hydrothermal synthesis of TiO_2 nanomaterials. Without the addition of DBS in the TiO_2 Sol, the obtained sample is 10~20nm anatase TiO_2 nanoparticle. While with the addition of DBS, the obtained sample turns to rutile TiO_2 nanorod. Although the dye adsorption ability and the photovoltaic performance of the photoelectrode with rutile TiO_2 nanorod is poorer than that of the photoelectrode with anatase TiO_2 nanoparticle, the rutile TiO_2 nanorod has higher light scattering ability. When using the rutile TiO_2 nanorod in the fabrication of the reflecting layer in the photoelectrode, the layer can reflect light and convert energy. This new kind of reflecting layer in the photoelectrode shows higher efficiency in enhancing the energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cell (with 26.14% enhancement) than that of traditional Ti-nanoxide 300 reflecting layer (with 11.04% enhancement). The reason is that the double functions of rutile TiO_2 nanorod reflecting layer are superior than that of traditional Ti-nanoxide 300 reflecting layer in enhancing the short-circuit current density of dye-sensitized solar cell.

Key words: dye-sensitized solar cell; rutile; nanorod; reflecting layer

纳米 TiO_2 的物理化学性质取决于其粒径、形貌和晶型, 在锐钛矿、金红石和板钛矿三种晶型中, 锐

钛矿型纳米 TiO_2 在染料敏化太阳能电池(DSSC)中具有最佳的光电性能^[1], 但是锐钛矿型纳米 TiO_2 对光

收稿日期: 2010-04-17; 收到修改稿日期: 2010-06-13

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划培育项目(90922028); 华侨大学高层次人才启动基金(09BS401)

Major Research Plan of National Natural Science Foundation of China (90922028); Natural Science Foundation of Huaqiao University (09BS401)

作者简介: 兰 章(1981-), 男, 讲师. E-mail: lanzhang@hqu.edu.cn

的散射性能较差,为了提高太阳光利用率,一般往 DSSC 光电极中掺入次微米级大颗粒 TiO_2 形成散射中心或单独用这些大颗粒 TiO_2 作反射层置于光电极之上^[2],这些方法能明显提高 DSSC 光电转换效率.但是大颗粒 TiO_2 比表面积较低,染料吸附能力差、掺入光电极中会降低染料吸附量,影响光生电子传输过程^[3],反射层本身无法进行光电转换,仅能起到散射光作用^[4],这些缺陷限制了 DSSC 光电转换效率的提高幅度.

本工作采用十二烷基苯磺酸钠阴离子表面活性剂辅助水热法合成光散射性能较好的金红石型 TiO_2 纳米棒,并用其构成 DSSC 的反射层.

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸异丙酯,硝酸,冰醋酸,十二烷基苯磺酸钠(DBS),松油醇,无水乙醇,4-叔丁基吡啶,乙腈,碘化钠及碘,上述试剂均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供.

导电玻璃(FTO: 氟掺杂 SnO_2 , $8\Omega/\text{m}^2$)由美国 Hartford 公司提供,染料(N719)和大颗粒 TiO_2 (Ti-Nanoxide 300)由德国 Solaronix SA 公司提供.

1.2 金红石型 TiO_2 纳米棒的制备

金红石型 TiO_2 纳米棒的制备过程如下:往 200mL 去离子水中倒入 20mL 钛酸异丙酯,生成的白色沉淀过滤后,滤饼用 100mL 去离子水清洗 3 次,在 80°C 200mL DBS、硝酸和冰醋酸混合溶液中溶胶化,其中 DBS 浓度为 0.2mol/L,硝酸浓度为 0.1mol/L,冰醋酸用量为 10mL.溶胶经 200°C 水热反应 12h 即可生成金红石型 TiO_2 纳米棒.

1.3 光电极的制备及染料敏化太阳电池的组装

光电极采用双层结构,第一层 $10\mu\text{m}$ TiO_2 膜用 10~20nm 锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒(制备方法与上述金红石型 TiO_2 纳米棒相似,但在溶胶化过程不添加 DBS)构成,第二层 1~5 μm 反射层用金红石型 TiO_2 纳米棒构成,经 450°C 烧结 0.5h 冷却后,置于 2.5×10^{-4} mol/L 染料敏化的无水乙醇溶液中 24h,即可获得染料敏化的光电极,以镀铂的导电玻璃为对电极,将光电极、电解质和对电极组装成“三明治”式 DSSC,电解质处于两电极之间,用 15~30 μm 氰丙烯酸酯双面胶将两电极粘结好,再用双酚 A 型环氧树脂封装^[5].电解质组分为:0.4mol/L NaI、0.1mol/L 四丁基碘化铵、0.5mol/L 4-叔丁基吡啶及 0.05mol/L 碘的乙腈溶液.

1.4 性能表征

TiO_2 的晶型和微观形貌分别用 D8-advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD: $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=0.15405\text{nm}$)和 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)测定; TiO_2 的漫反射吸收谱用 UV-3100 型紫外-可见分光光度计测定,硫酸钡作参比粉末; TiO_2 的比表面积用 JW-K 型比表面积测试仪测定;光电极的染料吸附性能用 UV-3100 型紫外-可见分光光度计测定,用 0.05mol/L NaOH 的无水乙醇溶液将染料脱附后测定溶液的吸光度;DSSC 的光电性能通过测试电流-电压曲线获得,用北京畅拓科技有限公司生产的 CHF-XM500 型氙灯光源提供 $\text{AM } 1.5$ $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 太阳能模拟光,用上海辰华仪器有限公司提供的 CHI660C 型电化学工作站来记录数据,每个样品取三次测试平均值,电池的有效尺寸为 $1.0\text{cm} \times 0.5\text{cm}$.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 晶型和微观形貌

图 1(a)和(b)分别为不含 DBS 和含 0.2mol/L DBS TiO_2 溶胶水热处理后获得的样品 XRD 图谱.从图中可以看出,锐钛矿和金红石型 TiO_2 特征衍射峰分别存在于图 1(a)和(b)中,即 TiO_2 溶胶中不含 DBS 时可生成纯锐钛矿型 TiO_2 ,添加 DBS 后生成金红石型 TiO_2 .从 XRD 衍射峰的半峰宽数据可知,图 1(b)(101)衍射峰比(110)衍射峰窄,说明金红石型 TiO_2 在含 DBS 溶胶中呈各向异性生长^[6].

DBS 对 TiO_2 微观形貌的影响如图 2 所示,由图 2(a)和(b)可知,不含 DBS TiO_2 溶胶水热处理后可获

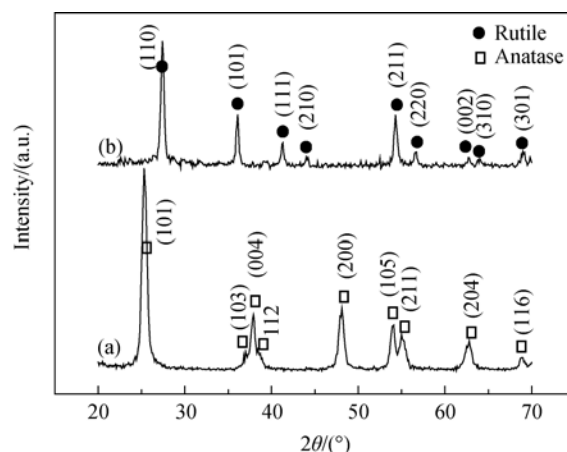
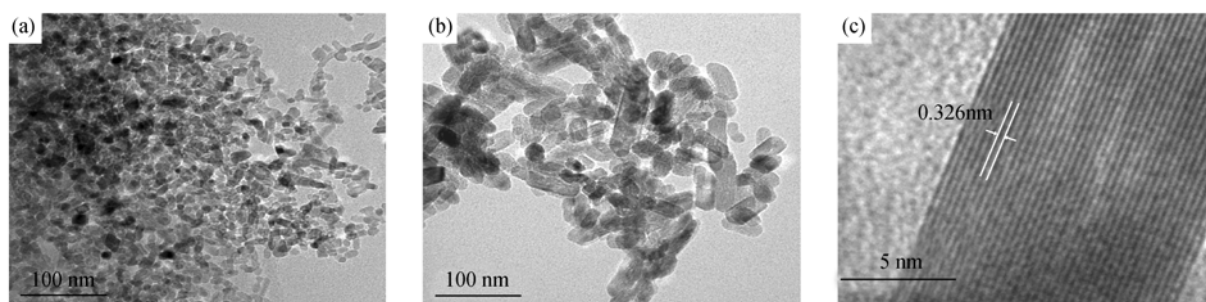


图 1 水热法制备的 TiO_2 样品经 450°C 处理 0.5h 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared TiO_2 powders annealed at 450°C for 0.5 h

(a) Without the addition of DBS in TiO_2 Sol; (b) With the addition of DBS in TiO_2 Sol

图2 水热法制备的 TiO_2 样品 TEM 照片Fig. 2 TEM images of the as-prepared TiO_2 samples

(a) Without the addition of DBS in TiO_2 Sol; (b) With the addition of DBS in TiO_2 Sol; (c) HRTEM image of the rutile TiO_2 nanorod

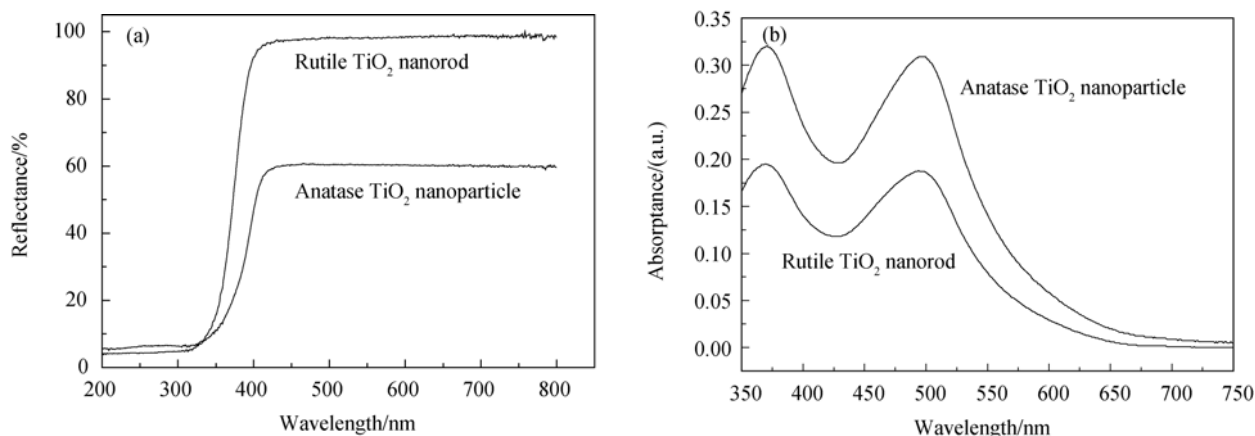
得 10~20 nm TiO_2 纳米颗粒, 而添加 0.2 mol/L DBS 后生成了 TiO_2 纳米棒, 粒径大小约为 10~20 nm, 长度约为 25~80 nm. 结合 XRD 分析结果可知, DBS 的添加不仅改变了 TiO_2 晶型, 其相应微观形貌也发生了变化. 图 2(c) 是金红石型 TiO_2 纳米棒的 HRTEM 照片, 由图可知平行于主轴的条纹间距约为 0.326 nm, 与金红石型 TiO_2 (110) 晶面条纹间距 0.3247 nm 相当, 由此推断 DBS 使 TiO_2 沿着 (001) 晶面方向生长, 而 (110) 晶面暴露在外, 从而形成纳米棒^[7].

2.2 紫外-可见漫反射和吸收光谱

图 3(a) 为 TiO_2 纳米棒和纳米颗粒漫反射光谱, 由图可知, TiO_2 纳米棒的漫反射性能高于纳米颗粒, 这是由于金红石型 TiO_2 本身具有更高的漫反射率, 同时纳米棒比纳米颗粒更易于反射光. 图 3(b) 为 TiO_2 纳米棒和纳米颗粒构成的光电极的染料吸附性能, 由图可知, 含 TiO_2 纳米棒光电极的染料吸附性能不及 TiO_2 纳米颗粒, 这主要是由于 TiO_2 纳米棒的比表面积 (43 m²/g) 低于 TiO_2 纳米颗粒 (67 m²/g), 导致光电极内吸附染料的有效面积较少.

2.3 光电性能

图 4 为 DSSC 的光电性能, 相关参数列于表 1 中, 由图可知, 含金红石型 TiO_2 纳米棒光电极的 DSSC 光电性能不及锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒, 这是由于纳米棒光电极染料吸附量较少, 并且金红石型 TiO_2 电子传输性能不及锐钛矿型. 虽然含金红石型 TiO_2 纳米棒光电极的 DSSC 光电性能较差, 但金红石型 TiO_2 纳米棒对太阳光的漫反射性能高, 利用这一优点, 将其作为反射层涂覆于锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒光电极之上, 形成反射层本身也具有光电转换性能的双层结构光电极. 由图 4 及表 1 的数据可知, 这种双层结构光电极对 DSSC 光电性能的提高幅度 (26.14%) 高于由 Ti-nanoxide 300 大颗粒 TiO_2 构成的反射层 (11.04%), 其根源在于金红石型 TiO_2 纳米棒构成的反射层兼有散射光和进行光电转换的能力, 这两种作用效果叠加对 DSSC 短路电流的提高更有效, 而 Ti-nanoxide 300 大颗粒 TiO_2 构成的反射层不吸附染料, 单独依靠散射光作用对 DSSC 短路电流的提高幅度有限.

图3 (a) TiO_2 纳米棒和纳米颗粒漫反射光谱; (b) 光电极的染料吸附紫外-可见吸收光谱Fig. 3 (a) Reflectance spectra of TiO_2 nanorods and nanoparticles; (b) UV-Vis adsorption spectra of dyes coated in photoelectrodes

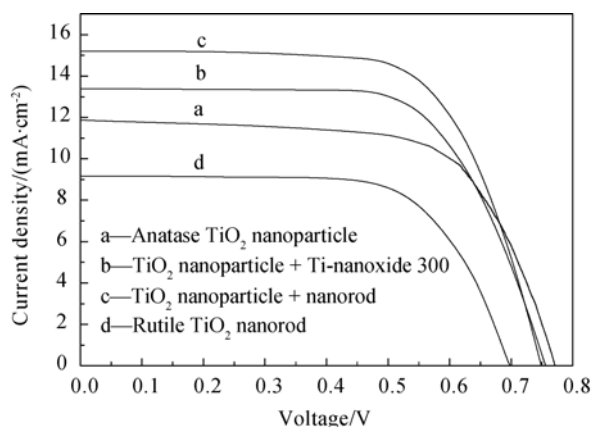


图 4 含 TiO₂ 纳米棒光电极、纳米颗粒光电极及双层结构光电极(10 μ m+6 μ m)染料敏化太阳电池的光电性能

Fig. 4 I - V curves of DSSCs with TiO₂ nanorod, nanoparticles and TiO₂ nanorod reflecting layer photoelectrodes

表 1 染料敏化太阳电池光电性能参数(图 4)

Table 1 Related parameters of photovoltaic performance of DSSCs presented in Fig. 4

Photoelectrode	V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	$\eta/\%$
Particle (10 μ m)	0.772	11.87	0.664	6.085
Rod (10 μ m)	0.698	9.17	0.685	4.384
Two-layer ^a	0.749	15.21	0.674	7.676
Two-layer ^b	0.756	13.38	0.668	6.757

^a TiO₂ nanoparticle+nanorod(10 μ m + 6 μ m)

^b TiO₂ nanoparticle+Ti-nanoxide 300 (10 μ m + 4 μ m)

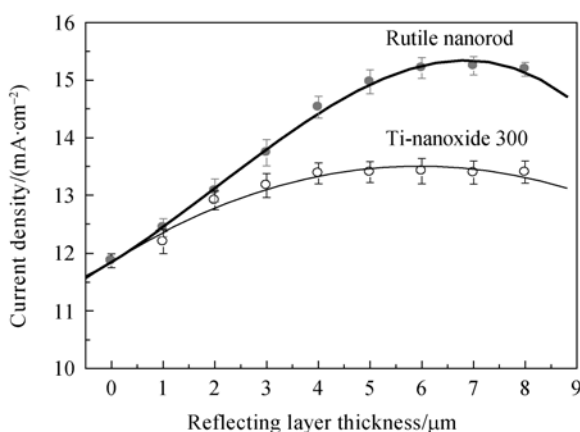


图 5 反射层厚度对染料敏化太阳电池短路电流的影响

Fig. 5 Influence of the thickness of reflecting layer on the photo-current of DSSC

图 5 比较了金红石型 TiO₂ 纳米棒和 TiO₂ 大颗粒反射层对 DSSC 短路电流的影响,由图可知,随着反射层厚度的增加,短路电流逐步增大并趋于饱和,其中增加金红石型 TiO₂ 纳米棒反射层厚度使短路电

流提高幅度更大,这是由于随着厚度的增加太阳光被充分反射回染料敏化层,提高了 DSSC 对太阳光的利用率,同时其本身具有光电转换能力,可进一步提高短路电流,而 TiO₂ 大颗粒反射层仅起到反射光作用,当反射层厚度达到能充分发挥反射光功能后,继续增加厚度对短路电流的提高就不再起作用。

3 结论

采用 DBS 表面活性剂辅助水热法合成了金红石型 TiO₂ 纳米棒. XRD 和 TEM 测试表明, DBS 对 TiO₂ 水热生长过程有很大影响,不含 DBS 的 TiO₂ 溶胶经水热处理后可获得锐钛矿型 TiO₂ 纳米颗粒,添加 DBS 后水热产物为金红石型 TiO₂ 纳米棒. 虽然金红石型 TiO₂ 纳米棒光电极的染料吸附性能和光电性能均不如锐钛矿型 TiO₂ 纳米颗粒光电极,但其漫反射性能较高,可用来制备具有光电转换性能的反射层. 与仅具有反射光性能的反射层相比,这种新型反射层可以有效提高染料敏化太阳电池短路电流。

参考文献:

- [1] 孙 静, 高 谦(SUN Jing, *et al.*). TiCl₄ 水解条件对相转变的影响, 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2003, **18**(2): 505-508.
- [2] Gratzel M. Conversion of sunlight to electric power by nano crystalline dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, **164**(1/2/3): 3-14.
- [3] Frank A J, Kopidakis N, Lagemaat J V D. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**(13/14): 1165-1179.
- [4] Ito S, Murakami T N, Comte P, *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 %. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(14): 4613-4619.
- [5] Lan Z, Wu J H, Lin J M, *et al.* Preparation of sub-micron size anatase TiO₂ particles for use as light-scattering centers in dye-sensitized solar cell. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2010, **21**(8): 833-837.
- [6] Yang W, Wan F, Wang Y, *et al.* Achievement of 6.03% conversion efficiency of dye-sensitized solar cells with single-crystalline rutile TiO₂ nanorod photoanode. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(13): 133121-1-3.
- [7] Tahir M N, Oberle P, Melnyk G, *et al.* Facile synthesis and characterization of functionalized, monocrystalline rutile TiO₂ nanorod. *Langmuir*, 2006, **22** (12): 5209-5212.