

密度可控的 TiO_2 纳米线束阵列合成及其在量子点敏化太阳能电池上的应用

刘 俊, 魏爱香, 张春星

(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, 直接在透明导电玻璃(FTO)衬底上合成了具有金红石结构的 TiO_2 纳米线束阵列。通过改变反应前驱物中钛酸丁酯的添加量, 实现了对 TiO_2 纳米线束阵列密度的调控。以 TiO_2 纳米线束阵列为光阳极、CdS 为敏化剂, 组装了量子点敏化太阳能电池器件, 并研究了纳米线束阵列的密度对电池光伏性能的影响。结果表明: 纳米线的密度过高或过低均不利于电池光伏性能的提高。纳米线的优化密度为 $11.8 \times 10^6/\text{mm}^2$, 此时电池的光电转换效率达到了 0.947%。

关 键 词: 水热合成; TiO_2 纳米线束阵列; 量子点敏化太阳能电池; 密度

中图分类号: TM23 文献标识码: A

Synthesis of Density-controllable TiO_2 Nanowire Bundle Arrays and Their Application in Quantum Dot Sensitized Solar Cell

LIU Jun, WEI Ai-Xiang, ZHANG Chun-Xing

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

Abstract: Highly oriented single-crystalline rutile TiO_2 nanowire bundle arrays on transparent conductive fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates were synthesized by hydrothermal method using the precursors of tetrabutyl titanate, deionized water and hydrochloric acid. The density of the TiO_2 nanowire bundle can be tuned by changing the concentration of tetrabutyl titanate. Using the nanowire bundle array as the photoanode, CdS as sensitizer, the quantum dot sensitized solar cell (QDSSC) was assembled. The effects of nanowires density on photovoltaic performance of solar cell were investigated. It is found that the cell presents poor photovoltaic performance if the nanowires density is too high or too low. The optimal nanowires density for highest photovoltaic performance is $11.8 \times 10^6/\text{mm}^2$ when the photoelectric conversion efficiency reaches 0.947%.

Key words: hydrothermal method; TiO_2 nanowire bundle array; quantum dot-sensitized solar cells; density

敏化太阳能电池具有成本低廉、资源丰富、性能稳定、生产过程简单、无毒、无污染且适合大规模生产等优势, 成为近年来太阳能电池领域的研究热点^[1-2]。光阳极和敏化剂是敏化太阳能电池的两个关键的组成要素, 直接影响到太阳电池的光电转换

效率。在光阳极方面, 传统的敏化太阳能电池普遍采用纳米 TiO_2 多孔薄膜^[3]。纳米晶多孔 TiO_2 薄膜中存在着大量晶粒间界, 其中的缺陷和悬挂键等界面不完整性起着载流子俘获中心的作用, 束缚了电子在薄膜中的运动, 使得光生电子和电解质复合的概

收稿日期: 2012-07-31; 收到修改稿日期: 2012-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(51202037); 广东省教育部产学研合作专项基金(2011A090200003)

National Natural Science Foundation of China (51202037); Guangdong Province and the Ministry of Education Co-operation Projects (2011A090200003)

作者简介: 刘 俊(1981-), 男, 博士, 讲师. E-mail: gdutliu@gdut.edu.cn

通讯作者: 魏爱香, 教授. E-mail: weiax@gdut.edu.cn

率增大,暗电流增加,效率降低^[4]。而有序生长的 TiO₂ 纳米线或纳米管阵列可以有效减少陷阱态密度,实现注入电子的快速转移,因此有望进一步提高电池的光电转换效率^[5-6]。在敏化剂方面,由于有机染料的高成本、耐久性和稳定性差等问题,以 CdS、CdSe、PbS 为代表的无机量子点敏化剂以其独特的光学调控能力和稳定性逐渐受到重视^[7-9]。量子点的光学性质可以通过改变其尺寸而进行裁剪,以最大限度地实现它对太阳光能的吸收。利用发生在量子点内的电子相互碰撞作用,量子点敏化太阳能电池具有一个光子产生多个电子的能力,这将有效的提高器件的光伏性能。因此,基于 TiO₂ 纳米线阵列的量子点敏化太阳能电池具有较好的应用前景。TiO₂ 纳米线的微观结构尤其是密度直接影响了光阳极的比表面积和电解液的传输,因此其对电池的性能有重要的影响。本研究采用低温水热合成技术在 FTO 玻璃衬底上合成了直立有序的二氧化钛纳米线束阵列,通过改变反应前驱物中钛酸丁酯的浓度,实现了对 TiO₂ 纳米线束阵列密度的调控。研究了纳米线束阵列的密度与电池光伏性能的关系。

1 实验方法

1.1 TiO₂ 纳米线束阵列的制备

将 FTO(透射率大于 90%)玻璃衬底依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中各超声清洗 10 min,去除表面油污。分别量取 20 mL 浓盐酸与 20 mL 去离子水于烧杯中混合均匀,再滴入 0.3~0.5 mL 的钛酸丁酯并搅拌 5 min。将配好的溶液放入带聚四氟乙烯内衬的容积为 100 mL 的高压反应釜中。将清洗干净的 FTO 玻璃斜靠在反应釜内壁上并保持导电膜朝下,封釜。把反应釜放入干燥箱中加热至 150℃,反应时间为 18 h;反应结束,自然冷却到室温,取出样品用去离子水反复漂洗,自然晾干。采用 D/MAX 2200 VPC X 射线衍射仪, S-3400N 扫描电子显微镜和 JEM-2010 透射电子显微镜对其结构和形貌进行分析表征。

1.2 CdS 量子点的敏化

量取 10 mL 浓度为 0.02 mol/L 的 CdCl₂ 溶液和 10 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液在烧杯中混合,然后在磁力搅拌下滴入 1.5 mol/L 的 NH₄Cl 使白色浑浊溶液变为澄清,再加入 10 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 SC(NH₂)₂ 溶液。将 TiO₂ 纳米线阵列薄膜垂直放置于上述配置好的溶液中,用锡纸密封烧杯口,置于恒温水浴槽中,调节混合液温度至 80℃,控制反

应时间,就可以在 TiO₂ 纳米线束阵列表面生长出 CdS 纳米颗粒。反应完毕将基底取出,依次用蒸馏水和无水乙醇冲洗,室温下晾干。

1.3 量子点敏化太阳能电池的组装与测试

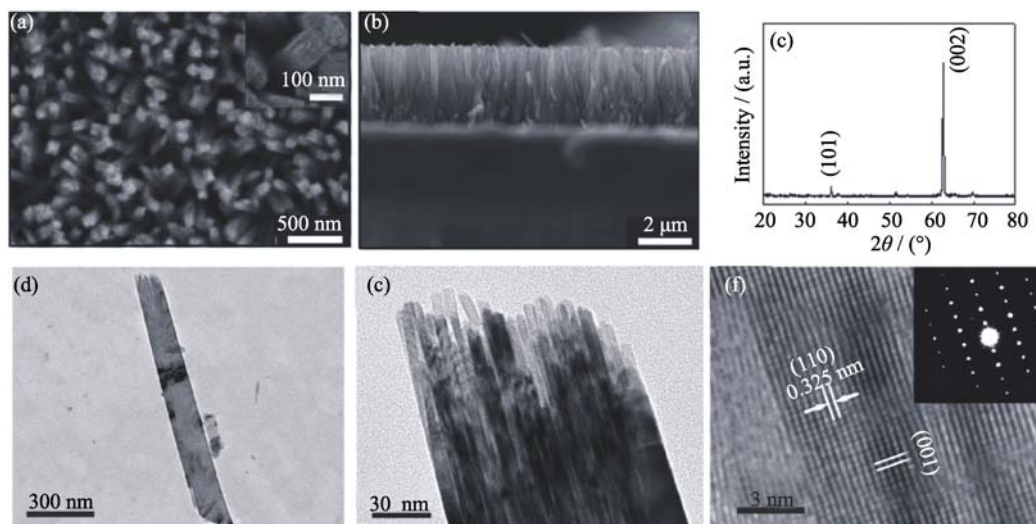
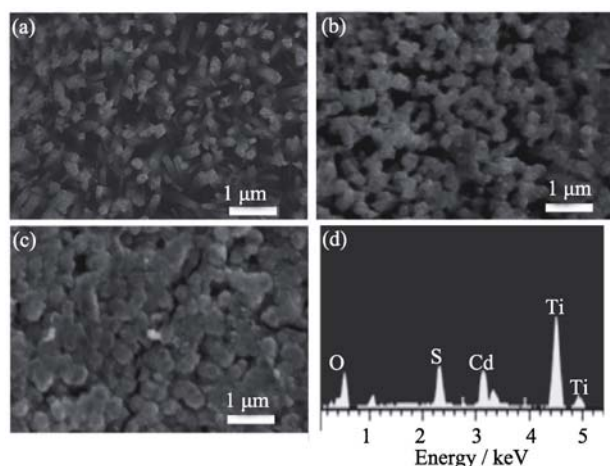
将制备好的 CdS 量子点敏化 TiO₂ 纳米线束阵列薄膜作为光阳极,以镀有 Pt 催化剂的 FTO 玻璃为对电极, KI/I₂ 的溶液为电解液 [0.5(mol/L)KI+0.05(mol/L)I₂]; 溶剂: 乙腈(80vol%)+异丙醇(20vol%)], 组装成电池。电池的有效面积为 0.25 cm²。在 100 mW/cm² 的模拟太阳光环境下,采用 Keithley2400 数字源表测试电池的 *I-V* 特性。采用太阳能电池光谱性能测试系统对 DSSCs 进行单色光光子-电子转换效率(IPCE)的测试。

2 结果分析

2.1 样品的形貌和结构分析

首先采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对二氧化钛纳米线束的形貌和结构进行了观摩和分析。图 1(a)是样品的 SEM 俯视图,其中的插图是高倍 SEM 照片,由图可以看出,在 FTO 衬底上形成了非常均匀致密的纳米线阵列,纳米线成四方柱状结构,宽度约为 100~200 nm。图 1(b)是样品的 SEM 剖面图,显示出纳米线阵列垂直 FTO 衬底生长,纳米线的长度约为 3 μm。图 1(c)是样品的 X 射线衍射图谱。TiO₂ 纳米线阵列呈现很强的(002)衍射峰和较弱的(101)衍射峰,表明 TiO₂ 纳米线阵列具有四方结构的金红石晶型(*a*=*b*=0.4517 nm, *c*=0.2940 nm)。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 图谱没出现明显的(110)、(111)和(211)衍射峰,只出现很强的(002)衍射峰,这表明 TiO₂ 纳米线阵列是单晶结构,沿[001]择优取向,垂直于 FTO 衬底生长。图 1(d)~(f)是一组典型的 TiO₂ 纳米线 TEM 照片。由 TEM 可以观察到每一根四方柱状结构的纳米线实际上是由几十条直径为 4~6 nm 的纳米线聚集在一起形成的纳米线束,每一条细的纳米线都具有很好的单晶结构, (110)面的晶面间距为 0.325 nm, 纳米线沿[001]择优取向生长。这与 XRD 的结果相吻合。

为了通过实验进一步证实 CdS 纳米颗粒确实沉积在 TiO₂ 纳米线束阵列的表面,采用 SEM 和 EDX 对 CdS 敏化后的 TiO₂ 纳米线束阵列进行了分析表征。图 2(a)为未经 CdS 敏化的 TiO₂ 纳米线束阵列的 SEM 照片,可以明显看出 TiO₂ 纳米线束阵列成四方柱状结构。图 2(b)为经过 25 min 水浴反应制备

图 1 TiO_2 纳米线束阵列的 SEM 和 TEM 形貌以及 XRD 图谱Fig. 1 SEM, TEM images and XRD pattern of TiO_2 nanowire bundle arrays图 2 CdS 敏化不同时间后 TiO_2 纳米线束的 SEM 形貌和能谱图Fig. 2 SEM images of the TiO_2 nanowire bundle arrays after CdS quantum dots grown for 0 min (a), 25 min (b) and 6 h (c) and EDX spectrum (d) of the TiO_2 nanowire bundle arrays in (b)

CdS 量子点后的 SEM 照片, 可以看出 TiO_2 纳米线束阵列已经由四方柱状的形貌变成了圆柱状, 说明 TiO_2 纳米线束阵列表面包覆了一层 CdS 量子点。图 2(c) 为水浴反应 6 h 后样品的 SEM 照片, 可以看出 CdS 量子点进一步长大聚集形成薄膜, 纳米线阵列之间的空隙基本都被 CdS 纳米晶所占据。图 2(d) 为敏化 25 min 后样品的 EDX 能谱。图谱中只有 Cd、S、Ti、O 的谱峰, 说明在 TiO_2 纳米线束表面成功包覆了一层 CdS 量子点薄膜。

2.2 TiO_2 纳米线束密度的调控及对电池光伏性能的影响

为了获得具有高光电转化效率的量子点敏化太

阳能电池, 本研究探索了不同密度的 TiO_2 纳米线束阵列的制备, 及其对电池光电转换性能的影响。研究发现, 在水热法生长 TiO_2 纳米线束阵列时, 仅改变反应前驱物中钛酸丁酯的浓度即可调节纳米线的密度。保持 20 mL 浓盐酸和 20 mL 去离子水的量不变的条件下, 往其中分别滴加 0.3、0.4 和 0.5 mL 的钛酸丁酯, 在 150°C 下反应 18 h, 得到三种 TiO_2 纳米线束阵列。实验中通过纳米线的截面图分析发现, 三种前驱液所制备出的二氧化钛纳米线的长度均为约 $3\ \mu\text{m}$, 但是纳米线的密度具有较大的差异。图 3(a)、(b) 和 (c) 分别是上述三种钛酸丁酯添加量时生长得到的纳米线束的 SEM 照片, 将每张 SEM 照片分成四个面积相同的区域, 仔细数出每个区域内纳米线束的根数, 平均值计算得到纳米线的密度(表 1)。由图 3 和表 1 可以看出, 随着溶液中添加的钛酸丁酯量的增加, TiO_2 纳米线束的密度也随之增加, 当钛酸丁酯的量从 0.3 mL 增加到 0.5 mL 的时候, 纳米线的密度从每平方毫米 7.2×10^6 根增加到 14.3×10^6 根。另外还发现, TiO_2 纳米线束只能生长在 FTO 衬底上, 在硅片和普通玻璃衬底上不能生长 TiO_2 纳米线束阵列。这是由于 FTO 衬底具有多晶四方金红石结构, 并且四方金红石结构的 FTO 衬底($a=b=0.4687\ \text{nm}$)^[10]和金红石结构的二氧化钛($a=b=0.4594\ \text{nm}$)^[11]之间具有非常好的晶格适配。二氧化钛的生长属于外延生长, 因此 TiO_2 纳米线束与 FTO 玻璃之间具有较强的附着力, 将样品置于去离子水中超声 20 min, 也没有纳米线脱落的现象。

钛酸丁酯发生水解反应生成 TiO_2 , 在 FTO 基底上外延成核, 随着成核点的长大, 溶液中的 Cl^- 离

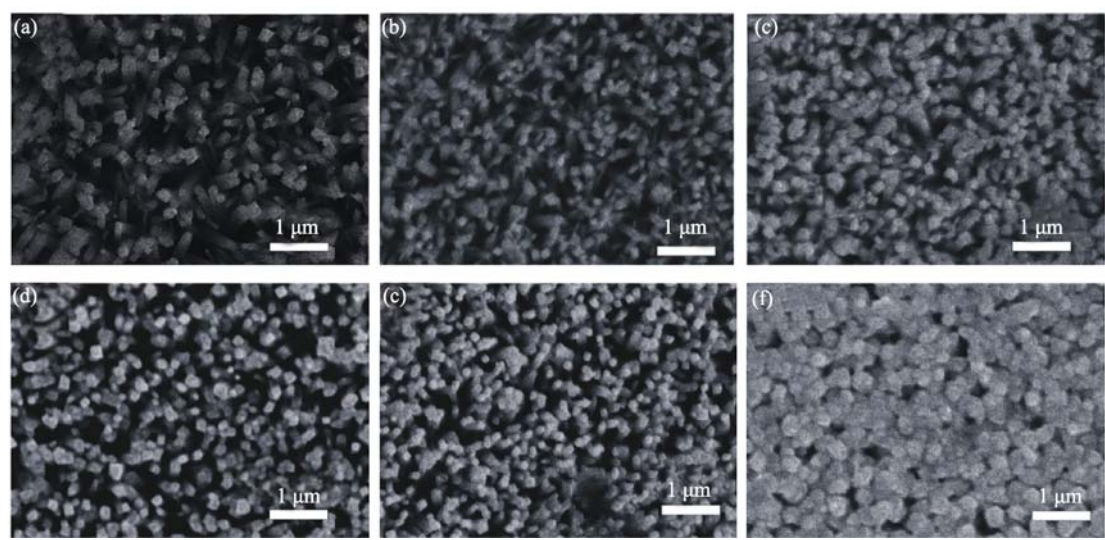


图 3 不同钛酸丁酯添加量下制备的二氧化钛纳米线束阵列 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the TiO_2 nanowire films grown in the precursors with different amount of tetrabutyl titanate. (a)–(c) and (d)–(f) were TiO_2 nanowire films before and after 25 min CdS growth, respectively

表 1 不同密度的 TiO_2 纳米线束阵列组装的电池的光伏性能

Table 1 The performance of the cells assembled by the TiO_2 nanowire bundle arrays with different densities

Cell	Tetrabutyl titanate/mL	Density/ mm^{-2}	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$
1	0.3	7.2×10^6	0.49	4.07	0.423	0.865
2	0.4	11.8×10^6	0.51	4.41	0.419	0.947
3	0.5	14.3×10^6	0.50	2.84	0.418	0.597

子选择性吸附在(110)晶面上,抑制了(110)晶面的生长,促使纳米线沿[001]方向择优生长,得到了 TiO_2 纳米线束阵列。纳米线束的密度随钛酸丁酯的浓度变化而改变可能是因为:当反应前驱物中钛酸丁酯的浓度低时,钛酸丁酯发生水解反应能产生的 TiO_2 源不足以使得每个成核点都能够充分生长,部分自由能低的成核点能优先捕获 TiO_2 源得到生长,从而导致其附近的成核点得不到 TiO_2 源而无法生长,使得纳米线密度较低,纳米线之间有较大间隙;而当反应前驱物中钛酸丁酯的浓度高时,钛酸丁酯发生水解反应提供足够的 TiO_2 源,使更多的成核点能充分生长,使得纳米线束密度升高,纳米线束之间的间隙变窄。

将上述三种不同密度的 TiO_2 纳米线束阵列均作了 25 min 的 CdS 量子点敏化,图 3(d, e, f)为分别对应图 3(a, b, c)经过量子点敏化后的 SEM 照片。由照片可以看出,三个样品都已经变成圆柱状,并且其直径稍有增加,表明在 TiO_2 纳米线束阵列表面包覆了一层 CdS 量子点敏化剂。将 CdS 量子点敏化后的 TiO_2 纳米线束阵列与 Pt 对电极和电解液组装成电池,研究二氧化钛纳米线束阵列的密度对电池性能的影响。电池的 I - V 特性曲线如图 4 所示,其开路

电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 、填充因子(FF)以及能量转换效率(η)见表 1。由图和表可以看出,虽然三个密度的样品的开路电压和填充因子都非常接近,但随着纳米线密度的增加,器件短路电流密度和光电转换效率先增大后减少。中等密度的二号样品短路电流密度达到了 $4.41\text{ mA}/\text{cm}^2$,明显大于 1 号样品(低密度)的 $4.07\text{ mA}/\text{cm}^2$ 和三号样品(高密度)的 $2.84\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。中等密度的 2 号样品同时具有最大的光电转换效率,其效率为 0.947%。三种样品在不同入射光波长下的入射单色光子-电子转化效率(IPCE)测试结果如图 5 所示。所制作的 CdS 量子点敏化纳米线太阳能电池在 330~510 nm 入射光波段内具有较高的 IPCE,而对于波长大于 510 nm 的入射光几乎没有利用。这是因为 CdS 的带隙为 2.42 eV,本征吸收所对应的光波长正好是 510 nm 左右。由图 5 还可以看出,中等密度的 2 号样品具有最佳的 IPCE,这与电池的 I - V 测试结果很好地吻合。可见电池的 IPCE 高,导致电池的短路电路密度大,电池的光电转换效率提高。

量子点敏化太阳能电池器件的性能与光阳极\敏化剂和电解液关系密切。考虑到三个样品在做 CdS 量子点敏化时采用的是同样的工艺参数,因此可认为电池性能的差异主要来源于 TiO_2 光阳极。三

种TiO₂纳米线束光阳极的长度均约为3 μm,因此电池性能差异与纳米线束的密度有关,而且纳米线密度过高(3号样品)或者过低(1号样品)均不利于器件光电转换效率的提高。其机制可能为:纳米线束的密度不能过低,低密度的纳米线束具有较小的比表面积,导致量子点的吸附量减少,光捕获效率不高;而纳米线束的密度也不能过高,在高密度的纳米线束阵列中,纳米线与纳米线之间紧密排列,会导致CdS敏化剂的附着量减少,从而导致光生电子的减少。此外,高密度的纳米线经过CdS敏化后,CdS会填满纳米线间的空隙,从而会阻碍I⁻和I₃⁻的高效传输,导致光生电子的复合损失增大。实验中得到的纳米线束的最优化密度为每平方毫米11.8×10⁶根左右,获其光电转换效率为0.947%。与基于二氧化钛纳米颗粒的量子点敏化太阳能电池相比,我们组装的纳米线束量子点电池的转换效率较低,这可能是由于所制备的TiO₂纳米线长度仅为3 μm,

而为了获得性能较佳的电池,光阳极的厚度通常要达到10 nm。纳米线的长度短会限制光阳极的表面积,从而影响其光电性能。因此制备出长度达到10 μm的TiO₂纳米线阵列,将有望进一步提高该类器件的电池性能。

3 结论

采用低温水热法直接在FTO玻璃衬底上合成了直立有序的金红石结构的TiO₂纳米线束阵列,仅调节反应前驱物中钛酸丁酯的浓度,即可实现对TiO₂纳米线束阵列密度的调控。采用化学浴法在纳米线束表面包覆了一层CdS量子点薄膜,并以之为光阳极和敏化剂组装了量子点敏化太阳能电池器件,研究了纳米线束阵列的密度对电池光伏性能的影响,确定了纳米线的最优化密度,即每平方毫米11.8×10⁶根纳米线,在此密度下获得了0.947%的光电转换效率。

参考文献:

- [1] Zhang Q F, Dandaneau C S, Zhou X Y, *et al.* ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(41): 4087–4108.
- [2] Yang N, Zhai J, Wang D, *et al.* Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, **4**(2): 887–894.
- [3] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–740.
- [4] Huang S Y, Schlichthorl G, Nozik A J, *et al.* Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(14): 2576–2582.
- [5] Kuang D B, Brillet J, Chen P, *et al.* Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2008, **2**(6): 1113–1116.
- [6] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(11): 3985–3990.
- [7] Sun S R, Gao L, Liu Y Q, *et al.* Assembly of CdSe nanoparticles on graphene for low-temperature fabrication of quantum dot sensitized solar cell. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(9): 093112–1–3.
- [8] Sun W T, Yu Y, Pan H Y, *et al.* CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanotube-array photoelectrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(4): 1124–1125.
- [9] LIAO Xin, YANG Feng, PU Ming-Hua, *et al.* PbS quantum dots/ZnO nanosheets composite films: preparation and photoelectrochemical performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 59–63.
- [10] Abd-Lefdil M, Diaz R, Bihri H, *et al.* Preparation and characterization of sprayed FTO thin films. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2007, **38**(3): 217–219.
- [11] Howard C J, Sabine T M, Dickson F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Cryst.*, 1991, **B47**: 462–468.

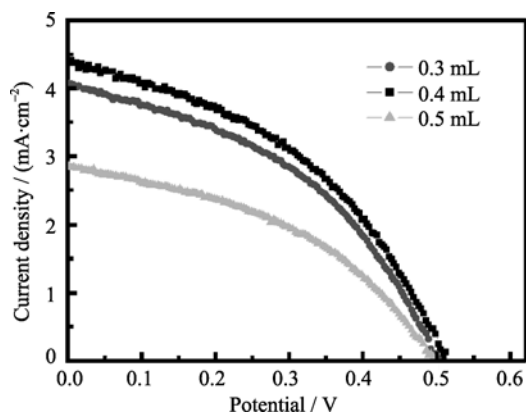


图4 不同密度的TiO₂纳米线束阵列组装的量子点敏化太阳能电池I-V曲线

Fig. 4 Photocurrent-photovoltage curve of QDSSC assembled from CdS-sensitized TiO₂ nanowire bundle arrays with different densities

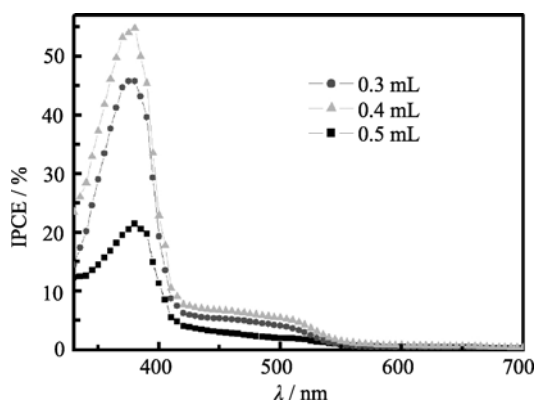


图5 不同密度的TiO₂纳米线束阵列组装的量子点敏化太阳能电池的IPCE曲线

Fig. 5 IPCE spectra of QDSSC assembled from CdS-sensitized TiO₂ nanowire bundle arrays with different densities