

性能增强的双层 TiO_2 复合膜染料敏化太阳能电池

冉慧丽^{1,2}, 黄浩^{1,2}, 马梦君^{1,2}, 翟进生^{1,2}, 范佳杰^{1,2}

(郑州大学 1.材料科学与工程学院; 2.国家低碳环保材料智能设计国际联合研究中心, 郑州 450001)

摘 要: 采用水热法制备了一维 TiO_2 纳米棒阵列、二维 TiO_2 纳米片和三维 TiO_2 微球。将 TiO_2 纳米棒阵列/纳米片-微球双层薄膜应用于染料敏化太阳能电池(DSSC), 研究了 TiO_2 纳米片与微球的质量比对电池光电性能的影响。采用场发射扫描电镜、氮气吸附脱附等温线、X 射线衍射、紫外-可见漫反射光谱、荧光光谱和电化学阻抗谱对样品进行了表征。研究表明, 纳米片与微球的质量比显著影响膜电极的光学和电学特性, 以及电池的光电性能。含 50wt% TiO_2 纳米片膜电极具有最高的染料吸附量、最强的光吸收、最小的传输电阻和最低的荧光强度。含 25wt%、50wt%、75wt% 和 100wt% 纳米片的 DSSC 的效率分别为 1.46%、1.71%、1.26% 和 1.13%。含 50wt% 纳米片的电池具有最优的性能, 这是因为该组分电极具有较好的光吸收特性、较小的载流子复合速率以及较快的电子传输。

关 键 词: 水热法; TiO_2 ; 双层膜; 染料敏化太阳能电池(DSSC)

中图分类号: O643 文献标识码: A

Dye-sensitized Solar Cells Based on Double-layer Composite Film with Enhanced Photovoltaic Performance

RAN Hui-Li^{1,2}, HUANG Hao^{1,2}, MA Meng-Jun^{1,2}, ZHAI Jin-Sheng^{1,2}, FAN Jia-Jie^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. International Centre for Designer Low-Carbon and Environmental Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSCs) were fabricated using TiO_2 nanorod arrays as underlayer and hybrid nanosheets-microspheres as overlayer, where 1 dimensional TiO_2 nanorod arrays, 2 dimensional TiO_2 nanosheets, and 3 dimensional TiO_2 microspheres were prepared by hydrothermal method. Nanosheets/microspheres hybrid structures with different weight ratios were fabricated in order to study the structural effect of photoanodes on the solar cell performance. The samples were characterized by field emission scanning electron microscope, N_2 adsorption-desorption isotherms, X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectra, photoluminescence (PL) spectra, and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that both optical and electrical properties of photoanodes and photovoltaic performances of DSSCs were obviously influenced by the weight ratios of nanosheets/microspheres. It was found that the electrode made from 50wt% nanosheets had the largest dye-loading, highest light absorption, smallest inherent resistance, and lowest PL intensity, comparing with those made from other weight ratios of nanosheets. The performances of DSSCs made from 25wt%, 50wt%, 75wt%, and 100wt% nanosheets double-layered electrodes were studied in detail, with corresponding efficiencies of 1.46%, 1.71%, 1.26%, and 1.13%. This can be ascribed to that the cell made from 50wt% nanosheets has strong light absorption, reduced carrier recombination rate, and enhanced electrons transport.

收稿日期: 2016-12-29; 收到修改稿日期: 2017-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(51402263, U1304514) National Natural Science Foundation of China (51402263, U1304514)

作者简介: 冉慧丽(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1315761852@qq.com

通讯作者: 范佳杰, 副教授. E-mail: fanjiajie@zzu.edu.cn

Key words: hydrothermal method; TiO_2 ; double-layer films; dye-sensitized solar cell (DSSC)

染料敏化太阳能电池(DSSC)因具有制作工艺简单、成本低廉、环境友好等优点,近年来得到广泛关注^[1]。DSSC 主要由纳米半导体光阳极、电解质和对电极三部分构成。其中,纳米 TiO_2 光阳极在各类半导体中表现出独特的优势,在染料吸收和电荷分离传输等方面都起着重要的作用^[2]。研究表明, TiO_2 的形貌、孔结构和晶粒尺寸都显著影响电池的光电性能^[3]。传统的用来制备 DSSC 的纳米颗粒通常有较大的比表面积,但纳米粒子之间的连接性差,导致电子的传输速率减慢,复合速率增加^[4]。研究发现,采用一维纳米结构材料制备光电阳极是一种加速电子转移及增强光散射的有效方法^[5]。随着 TiO_2 光阳极形貌研究的深入,人们发现,尺寸处于几百纳米到 1 微米的二维及三维纳米结构材料也能够起到增加电子传输路径、进而增大电子传输速率的作用,并且可以作为光散射中心增强电池对光的捕获能力^[1,6]。但是,将大尺寸的一维、二维及三维纳米 TiO_2 直接涂覆在导电玻璃基体上时,由于材料与基体之间的接触面积很小,使得基体收集电子的效率显著降低,加剧载流子的复合,从而降低电池的效率^[4]。此外,纳米材料的尺寸增大一般伴随着比表面的降低,这也将导致染料吸附量的下降,从而影响电池的光电性能^[3,5]。因此,如何从结构设计上着手,充分发挥不同微观结构的纳米 TiO_2 的优势,进一步改善电池性能,就成为一个重要的研究方向。

解决这一难题的一个有效途径就是将不同微观结构的纳米 TiO_2 制备成多层膜结构的光阳极,使其比表面积大、光散射能力强、电子传输快以及薄膜与基体接触良好等特性能够在膜层中得以保留^[3-4,7-8]。本工作采用水热法制备一维 TiO_2 纳米棒阵列、二维纳米片和三维微球,并一步构造新颖的双层 TiO_2 光阳极。其中,底层为在 F 掺杂二氧化锡(FTO)基体上水热生长的 TiO_2 纳米棒,确保薄膜与 FTO 紧密接触;第二层为刮涂法构建的多功能层,包含不同质量比的纳米片和微球,能够增加染料吸附能力、光散射能力以及降低复合速率。通过构建双层 TiO_2 光阳极,可以进一步提高 DSSC 的短路电流和光电性能。

1 实验方法

1.1 TiO_2 纳米棒阵列的制备

将 FTO 基底在丙酮、异丙醇分别超声清洗 10 min,用氮气气枪吹干。将 15 mL 去离子水、

15 mL 无水乙醇、30 mL 浓盐酸(37%)依次加入烧杯中,磁力搅拌 5 min,获得前驱体溶液 1。将 1 mL 钛酸四丁酯(TBOT)加入至前驱体 1 中,搅拌 15 min,得到清晰的淡黄色溶液。然后逐滴加入 1 mL 浓硫酸(98%),搅拌 15 min。将溶液转移到 200 mL 的聚四氟乙烯(PTFE)水热釜内衬中,将两片 FTO 基底导电面朝下,成一定角度。在 180℃烘箱中保温 8 h。冷却至室温,取出试样,用去离子水浸泡 3 h,在空气中自然风干^[9]。

1.2 TiO_2 纳米片的制备

将 50 mL TBOT 和 6 mL 氢氟酸(浓度为 40%)加入到 200 mL 的 PTFE 水热釜内衬中,搅拌均匀,在 180℃保温 24 h。随后将反应所得的白色沉淀用乙醇和蒸馏水分别洗涤 3 次,在 80℃真空干燥箱干燥 6 h^[6]。

1.3 TiO_2 微球的制备

将 0.1 g P25 加入到 60 mL 10 mol/L NaOH 溶液中,超声、磁力搅拌各 5 min。然后移至 100 mL 釜中。加入 8 mL H_2O_2 ,用玻璃棒搅拌均匀。在烘箱中 150℃保温 90 min,获得白色沉淀。用 0.2 mol/L HCl 洗 3 次至 pH 约为 6.5 至 7,再用去离子水洗 3 次、乙醇洗 3 次。在 60℃真空干燥 5 h,再以 10℃/min 加热至 450℃保温 2 h^[2,7]。

1.4 双层 TiO_2 薄膜的制备

将 TiO_2 纳米片(NS)和微球混合,纳米片所占的质量比分别为 25%、50%、75%和 100% (分别命名为: 25 NS、50 NS、75 NS 和 100 NS)。浆料配比如下: TiO_2 混合粉末: 松油醇: 乙基纤维素= 1: 5: 0.4。在玛瑙研钵中研磨 30 min^[10-11],将制备好的浆料滴加到生长有 TiO_2 纳米棒阵列的 FTO 上,采用刮刀法镀膜。薄膜厚度用透明胶带控制^[9],在 80℃干燥,以同样方法完成第二次涂膜。以 2℃/min 加热至 450℃,保温 30 min。冷却至 80℃时取出进行下一步染料敏化。

1.5 双层 TiO_2 光阳极的制备

将制备的薄膜迅速浸于 0.3 mmol/L 的 N719 乙醇溶液中,在 50℃密封避光 12 h 以上^[10-11]。通过比较膜表面和底面的颜色来确定敏化程度,两者颜色一致时完成敏化。敏化后的膜用乙醇冲洗一次,在 80℃干燥 2 h,用于电池组装。

1.6 DSSC 的组装

将镀铂对电极覆盖在敏化电极上,两电极稍微

错开, 用夹子将两电极夹紧, 形成一个约 $50\ \mu\text{m}$ 的空腔^[12]。用注射器将两滴电解质溶液($0.6\ \text{mol/L}$ 1-丙基-3-甲基咪唑碘盐, $0.3\ \text{mol/L}$ 碘化锂, $0.05\ \text{mol/L}$ 碘, $0.5\ \text{mol/L}$ 4-叔基吡啶溶于乙腈)滴加到敏化的双层 TiO_2 光阳极上, 电解质在毛细管力作用下很快渗入到两电极之间并均匀铺展开。电池的有效面积为 $25\ \text{mm}^2$ 。

1.7 测试与表征

采用 Hitachi S-4800 和 Hitachi SU8010 型场发射扫描电镜来观察样品的形貌。用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射(XRD)仪表征样品的晶体结构, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射。用 Shimadzu 3600 紫外-可见分光光度计来测量样品的光吸收光谱, 以 BaSO_4 作为参比。在 ASAP 2020 型(Micromeritics)氮气吸附仪上测量样品的吸附-脱附曲线。在 F-280 荧光光度仪上测量样品的荧光光谱, 激发波长为 $315\ \text{nm}$ 。在 Parstat 4000 电化学工作站上测量样品的电化学阻抗谱(EIS)。用 Keithley 2400 数字源表采集太阳光模拟器(Newport 94023A)模拟 AM 1.5 (光强 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$)辐照下的光电流-光电压(I - V)特性曲线, 样品重复测试三次,

误差在 5% 以内。

2 结果与讨论

2.1 形貌与 N_2 吸附-脱附研究

图 1(a)、(b)和(c)分别为水热法制备的 TiO_2 纳米棒阵列、纳米片和微球的形貌。从图 1(a)可以看出, 有序的 TiO_2 纳米棒阵列垂直于 FTO, 长度约为 $3.1\ \mu\text{m}$ 。薄膜结构致密, 与 FTO 接触紧实。从图 1(b)可以看到, 边界分明的纳米片状结构, 其长宽约为 $70\sim 80\ \text{nm}$, 厚度约为 $8\ \text{nm}$ 。我们前期研究也表明, 这种纳米片结构具有高比例暴露的(001)晶面^[6], 与传统热力学稳定的(101)晶面相比, (001)晶面更容易在反应介质分子表面发生解离吸附, 因而也具有更高的反应活性。从图 1(c)可以看到三维微球的形貌, 直径约为 $1.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$, 且边缘由许多的一维刺组成。由于纳米片与微球的尺寸差别较大, 两者以不同质量比进行混合, 有望将一维、二维与三维结构材料进行整合, 形成一个多功能层, 更好地发挥各自结构的优势, 从而有利于电池光电性能的提高。

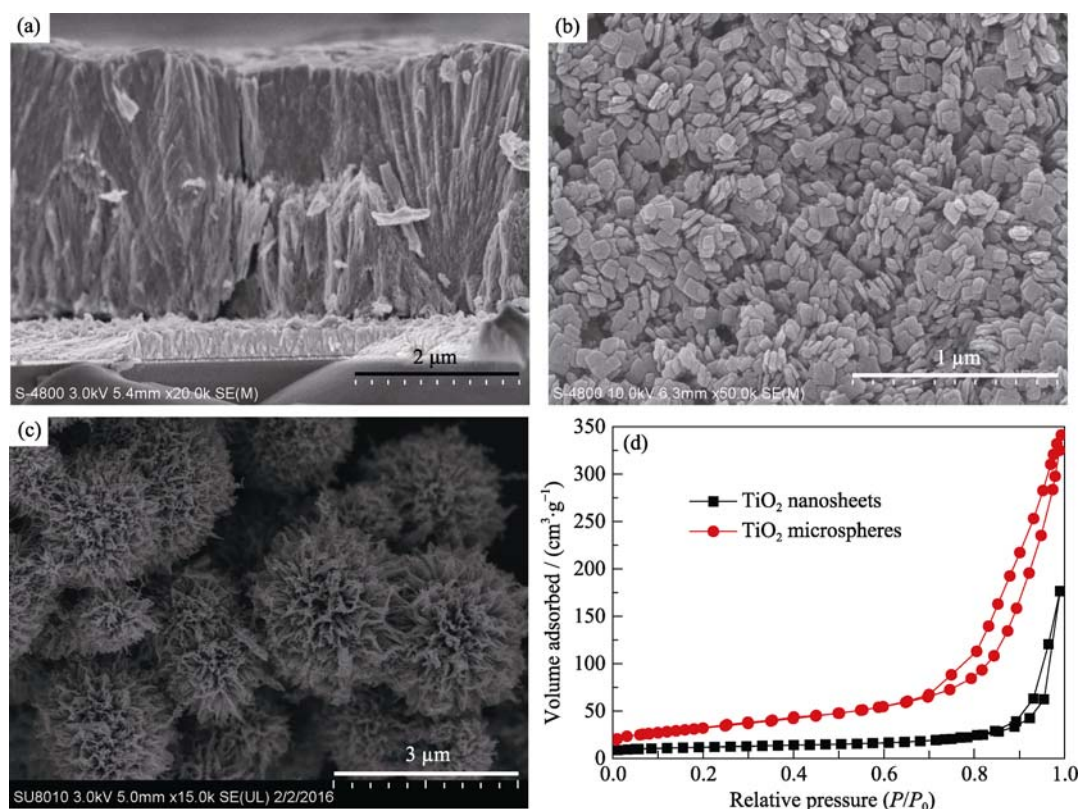


图 1 TiO_2 纳米棒阵列(a)、纳米片(b)、微球(c)的 SEM 照片, 纳米片和微球的 N_2 吸附-脱附等温线(d)

Fig. 1 SEM images of TiO_2 nanorod arrays (a), nanosheets (b) and microspheres(c), and N_2 adsorption-desorption isotherms curves of the nanosheets and microspheres NS and 3D (d)

图 1(d) 是 450℃ 退火的 TiO₂ 纳米片和微球的 N₂ 吸附-脱附等温线。根据 BDDT 分类, 两者的等温线均为 IV 型, 在高的相对压力下具有滞后回环, 说明存在 2~50 nm 的介孔^[13]。但两者的滞后回环不同, 纳米片的滞后回环为 H3 型, 对应着狭缝状的孔, 这些孔来自于片与片之间的堆积; 微球的滞后回环为 H1 型, 说明材料中含有无序的介孔^[7], 这是由于微球是由很多一维的刺组成的。TiO₂ 纳米片和微球的比表面积分别为 45 和 117 m²/g。一般来说, 高比表面积有利于吸附更多的染料分子, 从而产生更多的光生电子。将不同质量比的纳米片与微球混合, 有利于发挥各自孔结构的优点, 从而增强薄膜对光的捕获, 也有利于电解质的快速传输。

2.2 双层 TiO₂ 薄膜的晶体结构

图 2 给出了 450℃ 退火的商业锐钛矿 TiO₂、实验制备的 TiO₂ 纳米片、微球粉末和 TiO₂ 纳米棒阵列的 XRD 图谱, 从图中可以看到 4 组样品在 2θ=25.3°、37.8°、48.1°、54.0° 和 55.1° 的衍射峰, 分别对应于锐钛矿的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (211) 晶面。相对于纳米微球和纳米棒而言, TiO₂ 纳米片有更好的结晶性。因而, 单从结晶程度来说, 复合薄膜的纳米片含量的增加有利于提高薄膜的结晶性。图 3 给出了 450℃ 退火的复合双层膜的 XRD 图谱(以 (101) 晶面强度进行归一化处理)。同样可以清楚地看到 2θ=25.3°、37.8°、48.1°、54.0° 和 55.1° 的衍射峰, 这与图 2 结果一致。对比可以看出, 含有 25% 纳米片样品的 (004) 晶面的衍射峰的相对强度较强, 这是由于 TiO₂ 微球在此晶面具有较强的结晶性。

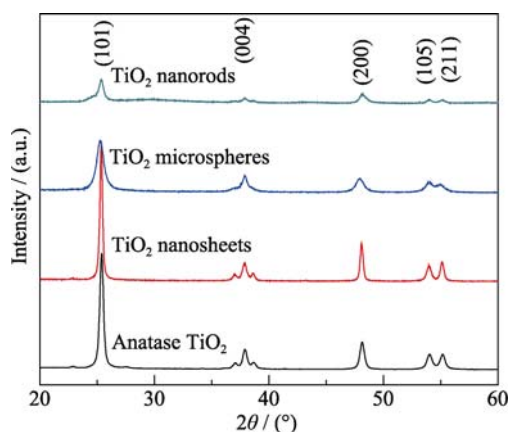


图 2 450℃ 退火的锐钛矿 TiO₂、TiO₂ 纳米片、TiO₂ 微球粉末和 TiO₂ 纳米棒的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the anatase TiO₂, TiO₂ nanosheets, TiO₂ microspheres powders and TiO₂ nanorods annealed at 450℃

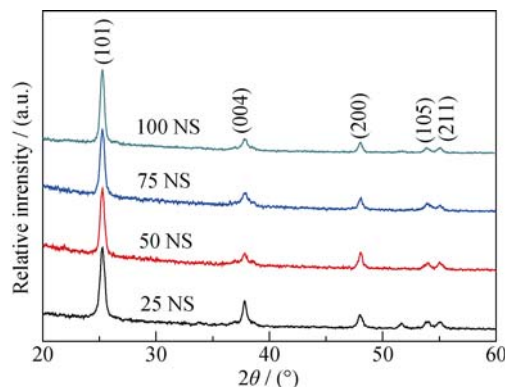


图 3 450℃ 退火的双层 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the double-layer TiO₂ films annealed at 450℃

2.3 双层 TiO₂ 薄膜敏化前后的紫外-可见吸收光谱

图 4 为双层 TiO₂ 光阳极薄膜敏化前后的紫外-可见吸收光谱, 从图中可以看出, 敏化前, 450℃ 退火的双层光阳极薄膜在 390 nm 附近出现一个很大跨度的吸收, 这个跨度属于锐钛矿二氧化钛的本征吸收带^[5], 并且含有 50% 纳米片的薄膜具有较高的吸收值。在吸附 N719 染料后(d-25/50/75/100 NS), 峰值在 530 nm 左右, 和染料的吸收峰相一致, 截止波长在 780 nm 左右, 说明光阳极被有效敏化。尽管四种膜电极在可见光区域的吸收不同, 但含有 50% 纳米片的光阳极薄膜具有较高的吸收值, 和敏化前相一致, 说明 50% 纳米片的光阳极的光散射特性较好, 可以进一步增加光吸收和光电转换效率。

2.4 双层 TiO₂ 薄膜的荧光光谱

图 5 为双层 TiO₂ 光阳极薄膜的荧光光谱, 从图中可以看出, 随着纳米片含量的增加, 双层 TiO₂ 光阳极薄膜的荧光峰先减弱后增强, 当含 50% 纳米片

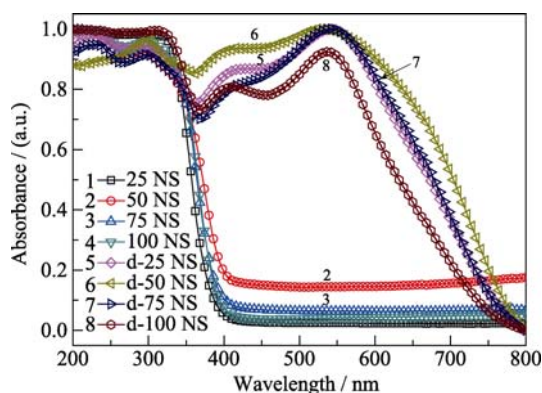


图 4 双层 TiO₂ 光阳极薄膜敏化前后的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of the double-layer TiO₂ photoanode films before and after dye adsorption

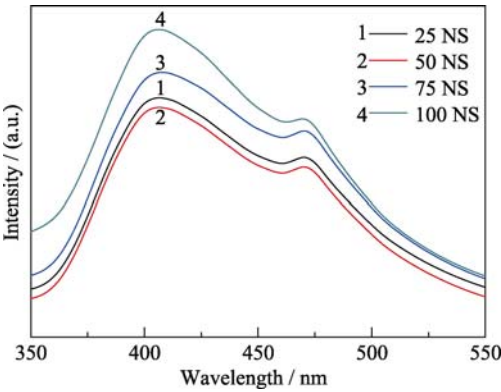


图 5 双层 TiO₂ 光阳极薄膜的荧光光谱
Fig. 5 PL spectra of the double-layer TiO₂ photoanode films

时薄膜的荧光峰最弱, 此时最有利于抑制 e^-/h^+ 的复合, 从而可增强电池的性能。

2.5 双层 TiO₂ 薄膜的阻抗图谱

图 6 为用 Z-View 软件模拟后的双层 TiO₂ 薄膜的阻抗谱, 从图中可以看到含 50% 纳米片时薄膜有最小的界面电阻, 说明它有最快的界面电子传输, 从而获得较高的光电转换效率。而纯纳米片样品具有最大的界面电阻。

2.6 基于双层 TiO₂ 薄膜 DSSC 的光电性能

基于 TiO₂ 纳米阵列/纳米片-微球复合膜电极 DSSC 的 I - V 特性的比较如图 7 和表 1 所示, 从中可以发现, 纯纳米片电池具有最低的光电转换效率。

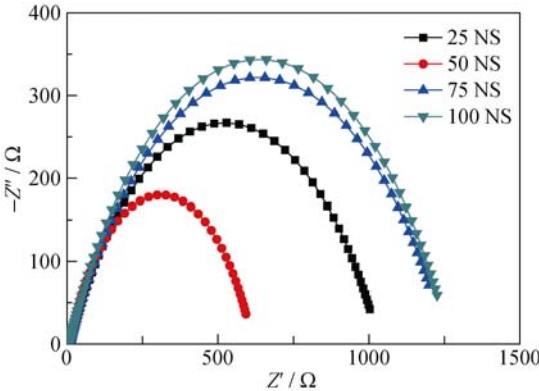


图 6 双层 TiO₂ 光阳极薄膜的阻抗图谱
Fig. 6 EIS curves of the double-layer TiO₂ photoanode films

这是由于纳米片的比表面积较小, 且具有较大的界面传输电阻和载流子复合速率, 因此尽管纳米片晶化较好, 其填充因子(FF)和效率(η)均比较低。当增加 25% 的 TiO₂ 微球后, 由于 TiO₂ 微球较大的比表面, 以及其独特的一维和三维结构, 使其填充因子得到了很大提升, 电池效率有所提高。纳米片含量为 50% 的电池表现出最佳的电池性能, 具有较大的短路电流(I_{sc})和最大的光电转换效率(1.71%)。这归因于薄膜具有好的光吸收能力, 且具有较快的电子传输速率, 较小的电子复合速率。随着上层膜中三维 TiO₂ 微球含量进一步提高(25 NS), 尽管电池的 FF 进一步提高, 但由于其短路电流和开路电压(V_{oc})均有所降低, 电池的效率又有所下降。这可能是由于 TiO₂ 微球尺寸较大, 过多的微球使得薄膜整体不够致密, 不利于电子的有效传输。综合而言, TiO₂ 纳米片与微球质量比为 1: 1 时, 所制备的电池具有较好的光电转换性能。

3 结论

采用水热法制备了三种锐钛矿型 TiO₂ 结构: 一维纳米棒阵列、二维纳米片和由一维针状结构构成的三维微球, 在此基础上制备了双层结构薄膜, 并应用于 DSSC 中。下层为在 FTO 上水热制备的纳米

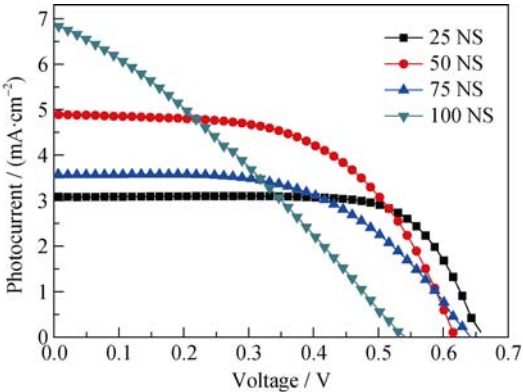


图 7 基于双层 TiO₂ 光阳极薄膜的 DSSC 的 I - V 曲线
Fig. 7 Comparison of the I - V characteristics of DSSCs made from double-layer TiO₂ photoanode films

表 1 基于双层 TiO₂ 光阳极薄膜的 DSSC 的 I - V 特性比较

Table 1 Comparison of the I - V characteristics of DSSCs made from double-layer TiO ₂ photoanode films					
Sample	$I_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$\eta/\%$	Dye adsorbed/ $(\times 10^{-7}, \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2})$
25 NS	3.08	0.51	73	1.46	1.56
50 NS	4.89	0.61	57	1.71	2.58
75 NS	3.57	0.64	55	1.26	2.33
100 NS	7.06	0.54	30	1.13	2.38

棒阵列, 与 FTO 紧密接触; 通过调节上层 TiO_2 纳米片与微球的复合比例, 研究了不同比例薄膜制备的 DSSC 的光电性能。在最优情况下, 50wt% 纳米片电池的短路电流为 4.89 mA/cm^2 , 光电转换效率达到 1.71%。这是因为该电池在敏化前后均有较好的光吸收, 且具有较小的载流子复合速率以及较快的电子传输。本研究为进一步提高 DSSC 的光伏性能提供了一个新思路。

参考文献:

- [1] YU J G, FAN J J, ZHAO L. Dye-sensitized solar cells based on hollow anatase TiO_2 spheres prepared by self-transformation method. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(3): 597–602.
- [2] CHENG P F, CAI Y X, DU S S, *et al.* Novel three-dimensional TiO_2 microspheres synthesized by a one-pot hydrothermal method for application in dye sensitized solar cells. *RSC Advances*, 2013, **3**(45): 23389–23394.
- [3] RAJ C C, PRASANTH R. A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2016, **317**: 120–132.
- [4] YU J G, LI Q L, SHU Z. Dye-sensitized solar cells based on double-layered TiO_2 composite films and enhanced photovoltaic performance. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(18): 6293–6298.
- [5] TAN B, WU Y Y. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO_2 nanoparticle/nanowire composites. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(32): 15932–15938.
- [6] YU J G, FAN J J, LV K L. Anatase TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2010, **2**(10): 2144–2149.
- [7] CHENG P F, DU S S, CAI Y X, *et al.* Tripartite layered photoanode from hierarchical anatase TiO_2 urchin-like spheres and P25: a candidate for enhanced efficiency dye sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(46): 24150–24156.
- [8] FAN J J, LI Z Z, ZHOU W Y, *et al.* Dye-sensitized solar cells based on TiO_2 nanoparticles/nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance. *Applied Surface Science*, 2014, **319**(1): 75–82.
- [9] GUO M L, XIA X H, GAO Y, *et al.* Self-aligned TiO_2 thin films with remarkable hydrogen sensing functionality. *Sensors and Actuators B*, 2012, **171–172**(9): 580–587.
- [10] FAN J J, LIU S W, YU J G. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on TiO_2 nanosheets/graphene composite films. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(33): 17027–17036.
- [11] YU J G, FAN J J, CHENG B. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO_2 hollow spheres/carbon nanorod composite films. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(18): 7891–7898.
- [12] ZHAO L, FAN J J, LI J, *et al.* Preparation and photoelectric properties of ZnO/TiO_2 nanotubes film electrodes. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(6): 585–590.
- [13] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**(4): 603–619.