

锐钛矿相 TiO_2 纳米管的制备及其 染料敏化太阳电池*

张 苑 赵 颖 蔡 宁† 熊绍珍

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(2007 年 9 月 30 日收到, 2008 年 2 月 28 日收到修改稿)

以商用金红石相 TiO_2 粉末为原料, 通过在碱性溶液中 150°C 水热 48 h 的方法合成 TiO_2 纳米管. 采用 SEM, TEM, XRD 分析手段对 TiO_2 纳米管的形貌和结构演变进行了表征. 制成的 TiO_2 纳米管与 TritonX-100, 乙酰丙酮混合后, 通过丝网印刷的方法涂敷到 ITO 导电玻璃衬底上, 并且在 450°C 下烧结 30 min 后得到可应用于染料敏化太阳电池的多孔光阳极. 将此光阳极浸泡于 N719 染料敏化后, 与镀铂对电极组装电池, 两者之间灌入液态电解质, 电池的有效面积为 0.28 cm^2 . 在标准氙灯模拟器下 ($\text{AM } 1.5, 100\text{ mW/cm}^2$) 测试了电池的 $J-V$ 特性, 得到 2.17% 的光电转换效率.

关键词: TiO_2 纳米管, 染料敏化太阳电池, 水热法

PACC: 6146, 8630S

1. 引 言

随着全球变暖和矿物能源逐渐被耗尽, 如何有效利用太阳能成为当今社会的一个重要问题. 染料敏化太阳电池(DSSC)由吸附了光敏染料的多孔金属氧化物薄膜光阳极, 镀 Pt 对电极和两极之间的电解质(包含 I^-/I_3^- 氧化还原电对)组成. 染料敏化太阳电池由于其低廉的成本, 自从被首次报道以来掀起了各国学者的研究热潮^[1-9].

多孔金属氧化物薄膜不仅能够吸附大量染料分子, 以保证高效的光俘获率产生大量光生电荷, 还起到传输光生载流子的功能. 因此可见, 它在染料敏化太阳电池中起到至关重要的作用. 到目前为止, 锐钛矿相多孔 TiO_2 被认为是最适宜作 DSSC 光阳极的半导体薄膜材料^[10]. 近期许多研究表明, TiO_2 薄膜的表面形态对 DSSC 的效率影响显著^[11-19]. 纳米管状结构 TiO_2 被认为是最具有应用前景的光阳极材料, 因为管状粒子较颗粒状粒子边界少, 便于电子从 TiO_2 薄膜传输到收集电极. 这些纳米管阵列主要是通过钛板或钛薄膜在氟化物电解液中阳极氧化的方法而得到^[12-15]. 然而, 由于需要用到纯钛箔作原料,

所以阳极氧化不是一个低成本的制备方法. 利用表面活性剂为辅助膜版也是制备高活性纳米晶 TiO_2 纳米管的可选方法之一^[20, 21].

本文以商用金红石相 TiO_2 粉末为原料, 在浓氢氧化钠溶液中利用简单的水热合成的方法制备了纳米管和纳米圆盘. 然后将此纳米管应用于染料敏化太阳电池中, 并且分析了纳米管的形貌, 晶体结构和电池的 $J-V$ 特性.

2. 实 验

合成纳米管所需原料包括 NaOH, HCl 和金红石相 TiO_2 纳米粉末(分析纯, 购于天津市化学试剂厂). 本文中的纳米管是通过在浓氢氧化钠溶液中的水热反应而制备的.

称取 1 g 金红石相 TiO_2 纳米粉体放入装有 40 mL 10 M NaOH(1 M = 1 mol/L)的聚四氟乙烯高压釜(容积为 60 mL)中, 密封后放在烘箱中 150°C 水热反应 48 h 生成钛酸盐粉末, 自然冷却到室温, 倒出沉淀物, 先用去离子水冲洗, 再用 0.1 M 的 HCl 冲洗, 最终再用去离子水冲洗直至 pH 约为 7. 经过离心分离后将沉淀物 100°C 干燥 1 d, 最后放入电阻炉

* 天津市重点基金(批准号 06YFJZJC01700)和国家重点基础研究发展规划 973 项目(批准号 2006CB202602、2006CB202603)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: caining@nankai.edu.cn

中 400°C 烧结 3 h, 即得白色的 TiO_2 粉末.

将上述制备的粉末放入玛瑙研钵中, 加入乙酰丙酮(分析纯, 天津市光复精细化工研究所)分散剂和曲拉通(Triton X-100, 分析纯, 天津市医药公司)一起研磨, 制成具有一定黏度的 TiO_2 浆料. 然后通过丝网印刷技术将 TiO_2 胶体均匀地涂敷在 ITO(氧化铟锡, 中国南方玻璃制造有限公司)导电玻璃上. 待 TiO_2 膜自然晾干后, 放入电阻炉中 450°C 烧结 30 min, 即得到多孔 TiO_2 薄膜.

将制好的多孔 TiO_2 薄膜趁热浸泡于 5×10^{-4} M 的 N719 的无水乙醇溶液中, 24 h 后取出, 与镀铂对电极组装电池, 两者之间灌入标准电解质溶液(由中科院等离子所戴松元小组提供). 电池有效面积为 0.28 cm^2 . 利用扫描电镜(SEM, Hitachi S-3500N 型)观察 TiO_2 纳米管的表面形貌, 透射电镜(TEM, FEI Tecnai 20 型)观察 TiO_2 纳米管的形貌和尺寸, X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2500 型)分析 TiO_2 纳米管的晶相. 利用标准氙灯模拟器(AM 1.5, 100 mW/cm^2)测试太阳能电池的 $J-V$ 特性曲线.

3. 结果与讨论

图 1(a)(b)显示了制得的粉末在 100°C 干燥 24 h 后的低倍和高倍率 TEM 照片, 而图 1(c)(d)显示了粉末在 450°C 烧结 30 min 后的低倍和高倍率 TEM 照片. 没有经过烧结的粉末以纳米管和纳米圆盘的形态存在(如图 1(a)(b)所示). 纳米管的管径约为 10 nm , 长度约为 $100\text{—}400 \text{ nm}$. 纳米圆盘的直径约为 $50\text{—}200 \text{ nm}$. 在空气中 400°C 烧结 3 h 后, 粉末中分散的纳米圆盘消失, 全部形成纳米管, 并且这些纳米管相互交织在一起(如图 1(c)(d)所示). 根据以上形貌的演变, 我们可以推测 TiO_2 的形貌转变过程为, 首先形成钛酸盐的纳米圆盘, 然后纳米圆盘在一定温度环境下卷曲形成纳米管, 而后经过盐酸的质子交换作用形成含水的二氧化钛. 图 2 揭示了图 1(a)(c)相应的 X 射线衍射图, 由图可以看出纳米管在 100°C 干燥 24 h 后, 结晶强度很低, 为结晶较差的单斜晶系结构的质子化了的水合钛酸盐, 这与文献中所报道的层状结构钛酸盐纳米管是一致的^[15, 16]. 当经过在空气中 400°C 烧结 3 h 后, 使得水

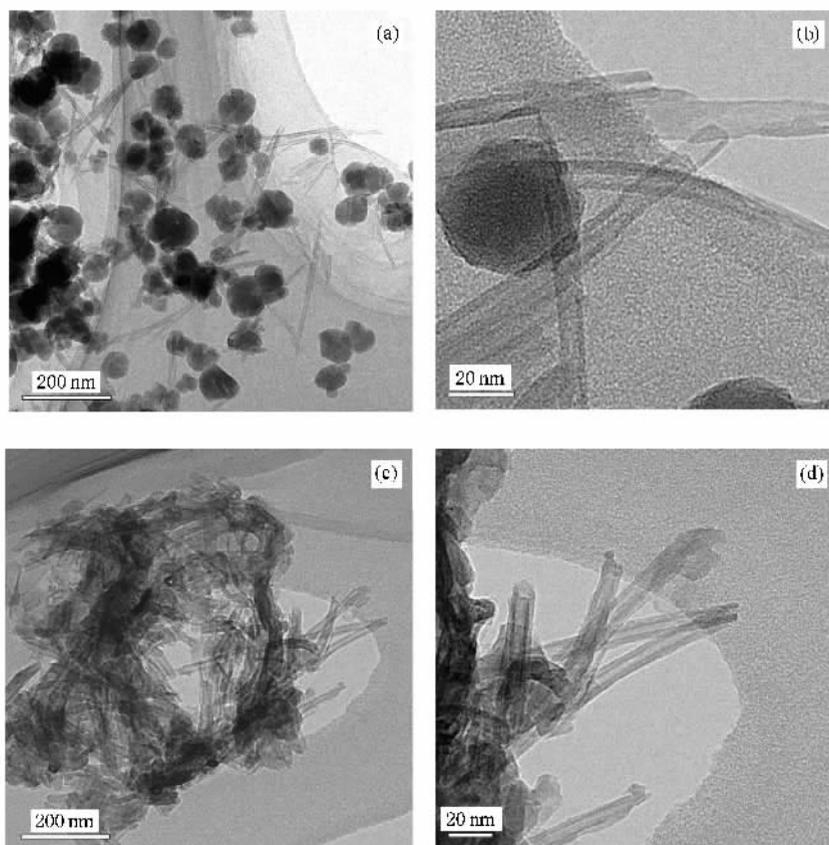


图 1 TEM 照片 (a)(b) 100°C 干燥 24 h 后 (c)(d) 400°C 烧结 3 h 后

合钛酸盐脱水,变成结晶较好的锐钛矿相二氧化钛.

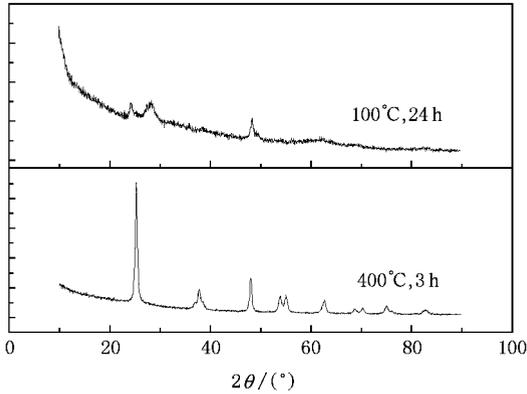


图2 不同热处理条件下纳米粉末的 XRD 图谱

将上述 TiO_2 纳米管制备成多孔薄膜,应用于染料敏化太阳能电池的光阳极.图3给出了 TiO_2 电极的 SEM 照片,从图中可以看出,在电极表面上大多数 TiO_2 纳米管聚集到一起,形成连续的块状结构,仅存少数纳米棒还保持烧结前的形态.这种团聚现象的出现,应该与烧结的温度,时间和气体氛围相关.组装好的 DSSC 的性能通过标准太阳模拟器测试.它的 $J-V$ 特性曲线如图4所示,电池的光电转换效率为 2.17%(其中 $J_{sc} = 6.85 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.6 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.53$).造成光电转换效率不高的原因归结于 TiO_2 电极较低的孔隙率,如图3所示.降低纳米粉末和电

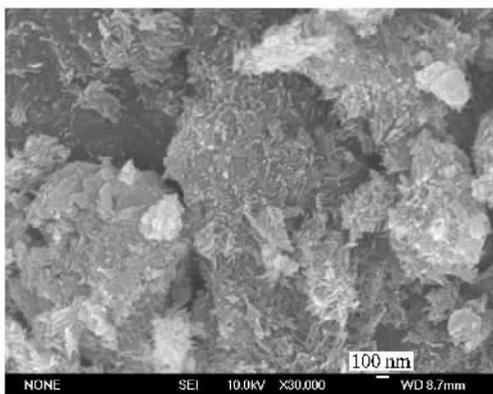


图3 TiO_2 纳米管薄膜电极的 SEM 照片

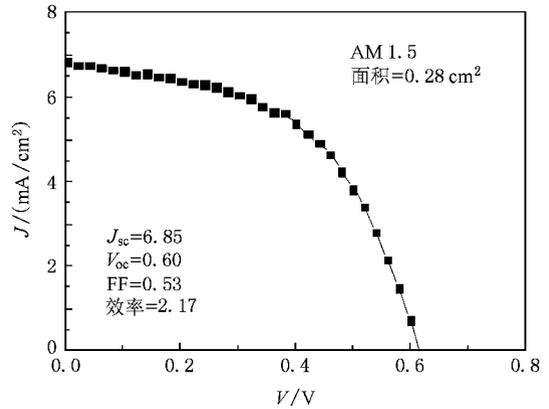


图4 使用 TiO_2 纳米管制备的 DSSC 的 $J-V$ 特性曲线

极的烧结温度和时间,或加氮气保护烧结,可能会减轻团聚现象,以获得具有较多孔洞的 TiO_2 纳米管薄膜电极,最终提高电池的光电转换效率.

4. 结 论

本文通过水热的方法合成了 TiO_2 纳米管,对纳米管的形态和晶体结构进行了分析.根据不同温度下纳米粉末形貌的演变过程,我们提出纳米管是由纳米圆盘卷曲而形成的观点.将此种 TiO_2 纳米管与 Triton X-100、乙酰丙酮混合后,通过丝网印刷的方法涂敷到 ITO 导电玻璃衬底上,并且在 450°C 下烧结 30 min 后形成染料敏化太阳能电池的多孔光阳极.组装成电池的有效面积为 0.28 cm^2 ,并在标准氙灯模拟器下(AM 1.5, 100 mW/cm^2)测试电池 $J-V$ 特性,得到 2.17% 的光电转换效率(其中 $J_{sc} = 6.85 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.6 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.53$).通过 SEM 观察 TiO_2 电极表面发现,大部分 TiO_2 纳米管聚集到一起,形成连续的块状,仅有少数纳米棒还保持烧结前的形态.这告诉我们造成光电转换效率低的原因是 TiO_2 电极较低的孔隙率.降低纳米粉末和电极的烧结温度和时间,或加氮气保护烧结,可能会提高太阳能电池的光电转换效率.

- [1] Bach U, Lupo D, Comte P et al 1998 *Nature* **395** 583
 [2] Wang P, Zakeeruddin S M, Moser J E et al 2003 *Nat. Mater.* **2** 402
 [3] Kubo W, Kitamura T, Hanabusa K et al 2002 *Chem. Commun.* **4** 374

- [4] Nogueira A F, Durrant J R 2001 *Adv. Mater.* **13** 826
 [5] Rao A R, Dutta V 2007 *Sol. Energy. Mat. Sol. C* **91** 1075
 [6] Ahn K S, Kang M S, Lee J W et al 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 312
 [7] Huang C Y, Hsu Y C, Chen J G et al 2006 *Sol. Energy. Mat. Sol.*

- C 90 2391
- [8] Junghanel M ,Tributsch H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 22876
- [9] Dai S Y ,Kong F T ,Hu L H *et al* 2005 **54** 1919
- [10] Park N G ,Lagemaat J V ,Frank A J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 8989
- [11] Law M ,Greene L E ,Johnson J C *et al* 2005 *Nat. Mater.* **4** 455
- [12] Mor G K ,Shankar K ,Paulose M *et al* 2006 *Nano. Lett.* **6** 215
- [13] Paulose M ,Shankar K ,Varghese O K *et al* 2007 *Nanotechnology* **17** 1446
- [14] Mor G K ,Varghese O K ,Paulose M *et al* 2005 *Adv. Funt. Mater.* **15** 1291
- [15] Mor G K ,Varghese O K ,Paulose M *et al* 2006 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **90** 2011
- [16] Asagoe K ,Ngamsinlapasathian S ,Suzuki Y *et al* 2007 *Cent. Eur. J. Chem.* **5** 605
- [17] Tan B ,Wu Y Y 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 15932
- [18] Suzuki Y ,Ngamsinlapasathian S ,Yoshida R *et al* 2006 *Cent. Eur. J. Chem.* **4** 476
- [19] Ong K G ,Varghese O K ,Mor G K *et al* 2007 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **91** 250
- [20] Ngamsinlapasathian S ,Pavasupree S ,Suzuki Y *et al* 2006 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **90** 3187
- [21] Sakulkhaemaruthai S ,Pavasupree S ,Suzuki Y *et al* 2005 *Mater. Lett.* **59** 2965

Preparation of anatase TiO₂ nanotubes and their dye-sensitized solar cells^{*}

Zhang Yuan Zhao Ying Cai Ning[†] Xiong Shao-Zhen

(*Institute of Photoelectronic Thin Film Device & Technology ,Nankai University ,Tianjin 300071 ,China*)

(Received 30 September 2007 ; revised manuscript received 28 February 2008)

Abstract

TiO₂ nanotubes were synthesized from commercial rutile powder by means of the hydrothermal method in alkaline solution at temperature of 150°C for 48 hours. The morphology and structure evolutions were characterized with SEM ,TEM and X-ray diffraction. The TiO₂ nanotubes mixed with Triton X-100 and acetyl acetone were screen-printed onto the glass substrate coated with a transparent conducting oxide (ITO ,or tin-doped indium oxide) ,then sintered at 450°C for 30 minutes to form porous photoanode of dye-sensitized solar cells. A solar cell with active area of 0.28 cm² was assembled with N719-coated nanotube-TiO₂ electrode ,Pt-coated ITO glass and iodide-based ionic liquid electrolyte. The *J-V* curve was measured using a standard solar simulator(AM1.5 spectrum ,100 mW/cm²) and a photoelectric conversion efficiency of 2.17% was obtained.

Keywords : TiO₂ nanotube , dye sensitized solar cells , hydrothermal method

PACC : 6146 , 8630S

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China(Grant Nos. 2006CB202602 ,2006CB202603) and the Tianjin Municipal Foundation (Grant No.06YFJZJC01700).

[†] Corresponding author. E-mail :caiming@nankai.edu.cn