

纳米 TiO₂ 叶片状阵列电极的制备及其在染料敏化太阳能电池中电子的输运性能*

哈日巴拉^{1)2)†} 师 兰¹⁾ 姜 磊¹⁾ 郭金毓¹⁾ 原光瑜²⁾ 王李波²⁾ 刘宗瑞¹⁾

1)(内蒙古民族大学化学化工学院, 通辽 028043)

2)(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454003)

(2010年9月28日收到; 2011年4月11日收到修改稿)

在低温条件下采用定向刻蚀技术, 对金属 Ti 片表面用 H₂O₂ 溶液进行刻蚀氧化, 制备了垂直生长的纳米 TiO₂ 叶片状阵列薄膜电极. 通过 X 射线衍射分析表明, 纳米 TiO₂ 叶片状阵列薄膜经 500 °C 下烧结 1 h 后, 从无定型转变为锐钛矿相. 场发射扫描电子显微镜观察表明: 在 80 °C 下的 H₂O₂ 溶液刻蚀氧化, 经 1 d 制备得到的是 Ti 片表面垂直生长的叶片状阵列, 其形貌均匀且完整地覆盖在基底表面, 叶片高度(薄膜厚度)约为 1.35 μm, 叶片宽度约为 30—80 nm, 叶片厚度约为 10—15 nm; 经 2 d 制备得到的薄膜厚度约为 2.12 μm, 形貌变化不大. 用 C106 染料敏化纳米 TiO₂ 叶片状阵列薄膜电极制作背面照射型染料敏化太阳能电池, 在辐射强度为 100 mW · cm⁻² 的模拟太阳光照射下测试, 器件获得了 3.2% 的光电转换效率. 相同条件下, 以介孔 TiO₂ 薄膜电极制备染料敏化太阳能电池, 利用瞬态光电子衰减和电阻抗技术进行了对比研究, 结果表明纳米 TiO₂ 叶片状阵列薄膜电极具有电荷复合速率较缓慢和电子寿命较长等特性.

关键词: 纳米 TiO₂, 叶片状阵列电极, 染料敏化太阳能电池, 电子传输

PACS: 81.07.-b, 88.40.hj, 85.60.Pg, 73.63.-b

1. 引 言

1991 年, O' Regan 和 Grätzel^[1] 在染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, 简记为 DSC) 的研究方面取得了突破性进展, 用介孔 TiO₂ 薄膜电极作为光阳极代替了平板电极, 染料敏化处理制备的太阳能电池光电转换效率达到了 7.1%—7.9%. DSC 以其低廉的生产成本、简单的制造工艺及易于大规模生产等优点, 受到越来越多的关注, 同时所用原材料和生产工艺都是无毒、无污染的, 成为太阳能电池领域中一个新的研究热点^[1-9].

DSC 类似于三明治结构, 由吸附了光敏染料的介孔薄膜电极(光阳极)、镀有纳米 Pt 的对电极以及两电极之间充满氧化-还原电对的电解质等三个部分组成. 光阳极是系统的核心部分, 一般选用价格低廉的 TiO₂, ZnO, SnO, WO₃, Nb₂O₅ 以及 SrTiO₃ 等宽带隙 n 型半导体材料来制作^[2]. TiO₂ 具有优异的

光电性能, 且光学、电学和化学稳定性高以及无毒等特点, 已成为制备 DSC 介孔薄膜电极的首选材料. TiO₂ 有金红石、锐钛矿和板钛矿三种晶型, DSC 一般选用锐钛矿型(含有少量金红石型) TiO₂ 纳晶来制备透明单层薄膜或者加散射层的双层薄膜电极. 介孔薄膜电极表面粗糙度大, 可以吸附固定足够量的染料分子, 保证器件工作时具有很高的光俘获效率, 同时承担电子收集和传输作用. 介孔薄膜电极的微观结构和形貌, 如晶型、晶粒尺寸、晶粒之间的连接程度、孔径分布以及孔隙率等参数与电池性能密切相关^[8-11]. 目前, 在介孔薄膜电极性能优化方面^[12-19], 采用掺杂和表面改性等处理方法比较多, 但由于这些方法不能有效地减少介孔薄膜电极的表面态和晶界势垒等, 因而发展比较缓慢.

近年来的许多研究表明, 一维结构纳米材料比零维纳晶材料具有更优越的光电性能. 尤其是透明导电基底或金属 Ti 片上垂直生长的 TiO₂ 纳米管、纳米棒和纳米线等阵列电极具有较长的电子寿命

* 国家自然科学基金(批准号: 60877028)和中国博士后科学基金(批准号: 20070420952)资助的课题.

† E-mail: hari@hpu.edu.cn

和更好的光散射性能,引起了众多研究者的兴趣^[18-23]. 自文献[24]首次采用阳极氧化方法在 Ti 基底表面刻蚀获得高度规则排列的 TiO₂ 纳米管阵列后,阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列技术得到迅速发展,基于该类型电极的 DSC 光电转换效率已达到 5.44% (AM1.5G 的模拟太阳光照射)^[25]. 在 F 掺杂 SnO₂ (FTO) 导电玻璃表面上利用真空镀膜技术沉积一定厚度的金属 Ti 后,用阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管阵列电极的 DSC 也获得了很好的性能^[17]. 最近, Liu 等^[26] 开创了在 FTO 导电玻璃表面上采用水-热法生长单晶金红石型 TiO₂ 纳米棒和纳米线阵列电极的技术,制备的 DSC 外量子效率达到 50%, 且获得了 3.0% 的光电转换效率. 但是,一维纳米阵列电极 DSC 的电子传输机理方面的研究报道尚不多见.

本文在低温条件下利用温和的液相刻蚀技术,在金属 Ti 片表面制备纳米 TiO₂ 叶片状阵列 (lamina-shape TiO₂ nanoarrays, 简记为 LTNA) 电极作光阳极, 组装背面照射型 DSC, 采用瞬态光电子衰减和电阻抗技术详细研究了电子传输的动力学问题.

2. 实 验

LTNA 电极的制备方法类似于文献[27]. 将长度为 25 mm、宽度为 15 mm、厚度为 0.5 mm、纯度为 99.9% 的金属 Ti 片依次用去离子水和无水乙醇超声清洗 15 min 后, 用去离子水洗净, 将清洗好的 Ti 片放入 20 mL 的 40% HF 酸、65%—68% HNO₃ 和去离子水的混合溶液 (HF, HNO₃, H₂O 三者的体积比为 1:3:6) 中加热至 55 °C, 保温并化学抛光 15 min 后, 再用去离子水超声清洗 (10 min) 3 次. 在 100 mL 烧杯中取 25 mL 的 30% H₂O₂ 溶液, 放入 Ti 片, 盖上培养皿后放入恒温箱, 80 °C 刻蚀 1—2 d 后取出 Ti 片用去离子水清洗, 在空气中自然晾干. 最后将金属 Ti 片放在钛加热板上, 以 5 °C/min 的速度加热至 500 °C, 保温 1 h, 自然冷却至室温, 得到 LTNA 电极备用. 在 80 °C 刻蚀 1 和 2 d 制备的 LTNA 电极分别称为样品 1 和样品 2.

用手术刀仔细处理 LTNA 电极, 在底部 1/3 处留下面积为 0.28 cm² 的纳米阵列后, 在染料 (C106) 溶液中敏化处理, 按照文献[28]的方法组装背面照射型 DSC, 样品 1 和样品 2 制备的 DSC 分

别称为电池 A 和电池 B. 为了对比研究, 在相同条件下选用 TiO₂ 纳晶浆料, 经丝网印刷技术制备厚度为 2.2 μm 的介孔薄膜电极, 利用此电极制作的 DSC 称为电池 C.

利用 FEL 公司生产的 XL30ESEM-FEG 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察 LTNA 电极微观形貌. 利用 Rigaku-2400 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu Kα 靶, λ = 0.15418 nm) 对 LTNA 电极进行晶体结构分析. 器件的性能测试是按照文献[28]的方法从背面照射方式测试. DSC 的 *J-V* 特性曲线测试以美国 Solar Light 公司生产的 LS100 型太阳光模拟器为光源, 获得辐射强度为 100 mW · cm⁻² (AM1.5G) 的模拟太阳光, 器件接受光辐射有效面积为 0.158 cm², 在光照条件下和暗处分别测试 *J-V* 特性曲线. 用电脑连接控制的 Keithley2400 型电表对施加不同偏压下产生的电流进行测量, 根据 *J-V* 特性曲线获得太阳能电池的短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、填充因子 (FF) 和光电转换效率 η . 光电流作用谱是通过测试入射单色光光电转换效率 (incident photon to current conversion efficiency, 简记为 IPCE) 获得的, 采用 1000 W 的氙灯为白色光源, 经用 Omni-λ300 型全自动双光栅单色仪分光, 单色光波长每 2 s 增长 10 nm, 测量电池在不同单色光下产生的光电流密度. IPCE 定义为 $hcJ_{sc}/(e\phi\lambda) = 12400(J_{sc}/(\phi\lambda))$, 其中 h 为普朗克常数, c 为真空中的光速, e 为电子电荷, ϕ 为入射光强度, λ 为入射光波长. 瞬态光电子衰减测试方法如下: 在不同的驱动电压下, 由白光发光二极管 (LED) 阵列得到不同的稳态光, 红光 LED 阵列通过一个快速转换开关来控制, 产生宽度为 200 ms 的扰动脉冲. 扰动脉冲与稳态白光同时作用于所测电池的光阳极上. 脉冲光强由红光 LED 的驱动电压控制, 维持光电压扰动低于 5 mV. 因此, 在稳态背底光照射开路或短路情况下用单色 LED 光对系统进行微扰, 当关闭探测光源时 V_{oc} 或 J_{sc} 呈单指数衰减. 通过 V_{oc} 衰减半对数曲线的斜率而得到电荷复合速率常数 K_1 . 在短路条件下, 通过对同一脉冲产生瞬态光电流积分可以求出光生电子的电量 ΔQ , TiO₂/电解质界面的电容 C_{μ} 可以通过公式 $C_{\mu} = \Delta Q/\Delta V$ 计算得到, 其中 ΔV 为光电压衰减的峰值. 开路条件下, 薄膜电极态密度可以通过 $6.24 \times 10^{18} \times C_{\mu}/(d(1-p))$ 求得, 其中 d 为薄膜厚度, p 为孔隙率. 电化学阻抗频谱的测量是采用 IM6ex 型电化学工作站, 频率范围为

50 mHz—100 kHz, 扰动电压调制为 5 mV, 通过施加一个小的电位或电流扰动并测量响应来确定阻抗值和相位值. 所得到的阻抗谱通过 Z-view 软件进行数据拟合.

3. 结果及讨论

图 1 曲线 *a* 为未经热处理的样品 1 的 XRD 谱, 可以看出金属基底 Ti 的特征衍射峰 (JCPDS 44-1294), 并且衍射强度很强. 同时, 在 2θ 为 20° — 32° 范围内有比较宽且很弱的衍射峰. 表明 Ti 片用 H_2O_2 刻蚀氧化在表面生成的 TiO_2 为无定型结构. 图 1 曲线 *b* 和曲线 *c* 为经 $500^\circ C$ 热处理 1 h 后获得的样品 1 和样品 2 的 XRD 谱, 可以观察到很明显的锐钛矿型 TiO_2 的 (101), (004), (200) 和 (105) 等晶面衍射峰. 这说明经过 $500^\circ C$ 热处理 1 h 后 Ti 片表面生成的 TiO_2 从无定型转变为锐钛矿相. 与此同时, 谱图中还发现金属 Ti 的特征衍射峰, 但衍射强度依样品 1 至样品 2 的顺序减弱. 这可能是由于 Ti 片表面生成的锐钛矿型 TiO_2 遮挡了金属 Ti 的 XRD 峰强度, 刻蚀 2 d 后生成的锐钛矿型 TiO_2 层更厚一些.

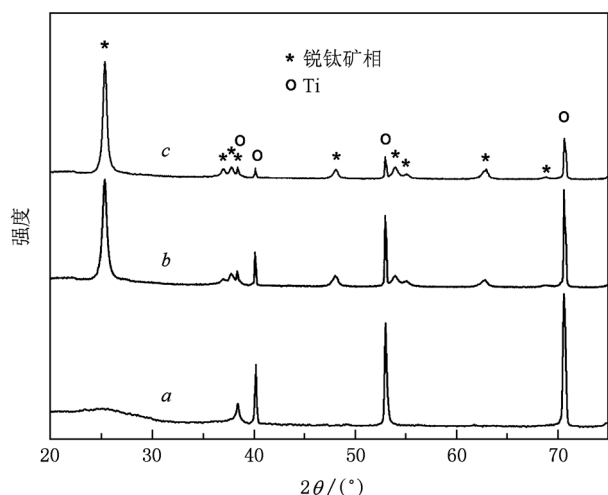


图 1 500 °C 热处理前后的样品 1 和样品 2 的 XRD 谱. 曲线 *a* 为未经热处理的样品 1, 曲线 *b* 为经热处理后的样品 1, 曲线 *c* 为经热处理后的样品 2

为了解样品的微观形貌, 利用 FE-SEM 来观察 Ti 片用 H_2O_2 刻蚀氧化 1 和 2 d 后经 $500^\circ C$ 热处理 1 h 获得的样品 1 和样品 2. 图 2 所示为样品不同放大倍数的 FE-SEM 照片. 从图 2 可以看出, 样品 1 和样品 2 都是 Ti 片表面上垂直生长的锐钛矿型

LTNA 薄膜, 并且阵列形状均匀、有序、完整地覆盖着整个 Ti 片表面. 通过标尺测量后可知: 样品 1 的纳米阵列高度 (薄膜厚度) 约为 $1.35\ \mu m$, 叶片宽度约为 30 — $80\ nm$, 叶片厚度约为 10 — $15\ nm$; 样品 2 的纳米阵列薄膜厚度约为 $2.12\ \mu m$, 形貌类似于样品 1. 随着刻蚀氧化时间的延长, 纳米阵列薄膜厚度增加, 与上述 XRD 分析结果一致.

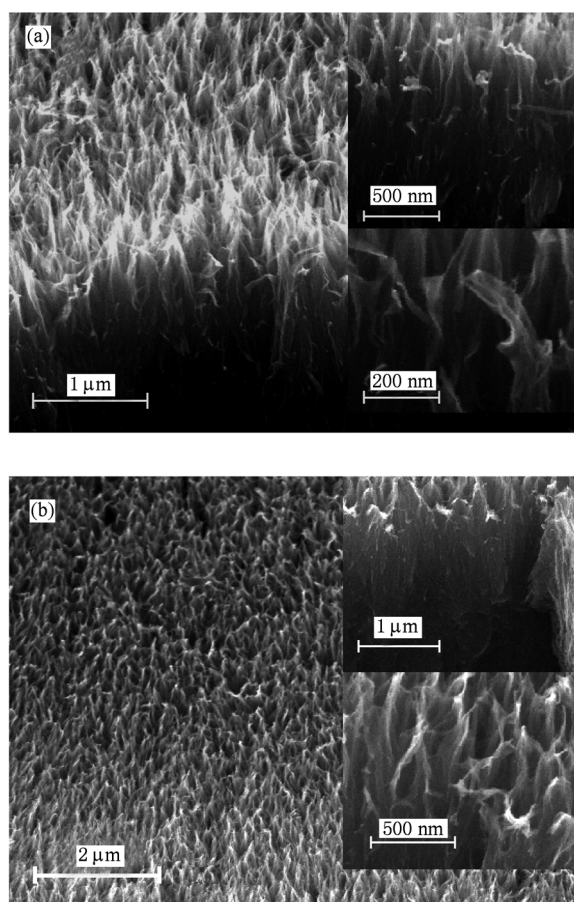


图 2 样品 1 和样品 2 的 FE-SEM 照片. 内插图为局部放大. (a) 样品 1, (b) 样品 2

图 3 为电池 A、电池 B 和电池 C 在室温、辐射强度为 $100\ mW \cdot cm^{-2}$ 的模拟太阳光照射条件下和暗处测试的 J - V 特性曲线. 同时, 表 1 中列出了电池性能参数. 厚度为 $1.35\ \mu m$ 的 LTNA 薄膜电极制备的电池 A 的短路电流密度 $J_{sc} = 3.4\ mA \cdot cm^{-2}$, 开路电压 $V_{oc} = 698\ mV$, FF 为 0.76, 电池获得光电转换效率 η 为 1.8%. 厚度为 $2.12\ \mu m$ 的 LTNA 薄膜电极制备的电池 B 性能参数 J_{sc} , V_{oc} 和 FF 分别为 $6.1\ mA \cdot cm^{-2}$, $696\ mV$ 和 0.75, 电池的光电转换效率 η 达到了 3.2%. LTNA 薄膜的厚度从 $1.35\ \mu m$ 增加至 $2.12\ \mu m$, 器件 V_{oc} 和 FF 的变化不大, 但 J_{sc} 增加

了79%，相应地， η 增加了78%。这主要是由于LTNA薄膜电极厚度增加，使得光阳极表面粗糙度增加，可吸附更多的染料分子，从而增强了器件光俘获能力所致。另外，将电池B与相同条件下选用2.2 μm 介孔TiO₂薄膜电极制作的电池C进行比较后发现，两者的 V_{oc} 和FF相差不大，但 J_{sc} 差别大一些，电池C的 J_{sc} 达到7.3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，相应地电池C的 $\eta=3.9\%$ 。

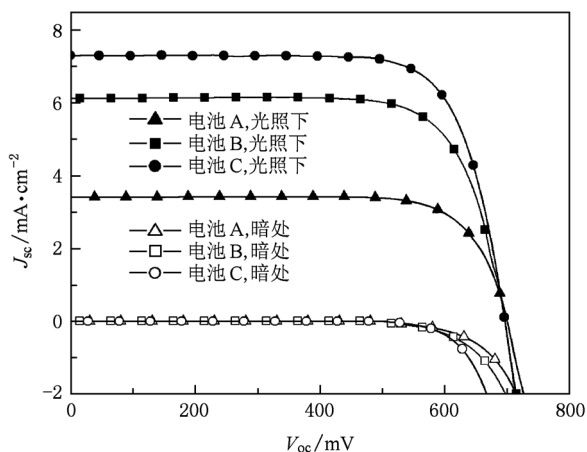


图3 辐射强度为100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的模拟太阳光照射下和暗处的电池J-V特性曲线

表1 电池的性能参数

	V_{oc}/mV	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	$\eta/\%$
电池A	698	3.4	0.76	1.8
电池B	696	6.1	0.75	3.2
电池C	695	7.3	0.76	3.9

图4为电池A、电池B和电池C的光电流作用谱。从图4可以看出，三个电池的IPCE曲线都在390—780 nm波长范围内，IPCE曲线高度以电池A、电池B和电池C的顺序依次由低变高，最高点分别达到27.1% (550 nm处)、43.7% (540 nm处)和51.4% (540 nm处)。随着IPCE曲线高度的上升，太阳能电池获得的 J_{sc} 提高，IPCE和J-V测试结果的变化规律一致。本文研究的电池表征采用背面照射方式，图4同时还给出了电池C正面照射表征结果。比较后可以发现：背面照射的IPCE曲线的左侧部分在360—490 nm范围内向长波长方向移动；正面照射时IPCE曲线比较宽，而背面照射时变窄，并且高度从62.1%下降至51.4%，下降幅度为17.2%。光从电池背面照射时，通过涂有纳米Pt的对电极和含有 I^-/I_3^- 氧化-还原对电解质之后才能

照射到光阳极，部分波长的光被吸收、光强减弱等原因导致上述现象的出现。可想而知，如果LTNA薄膜电极能制备成正面照射式的DSC，将会提高IPCE，电池可以获得更高的短路电流密度、达到更高的光电转换效率。

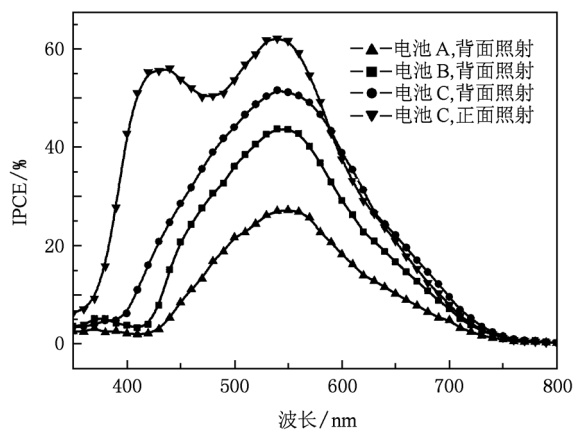


图4 电池光电流作用谱

为了解LTNA薄膜电极微观尺度上电极与电解质界面电荷复合机理，利用瞬态光电子衰减技术研究了动力学机理。图5为三个电池的化学电容 C_{μ} 与开路电压 V_{oc} 的关系。随着照射光强的增强，三个电池的 V_{oc} 增大， C_{μ} 以指数形式增加。厚度为1.35 μm 的LTNA薄膜电极制备的电池 C_{μ} 最大，LTNA薄膜厚度增加时电池 C_{μ} 降低。与LTNA薄膜电极制备的电池相比较，厚度为2.2 μm 的介孔TiO₂薄膜电极制备的电池 C_{μ} 值最小。图6为三个电池的电荷复合速率常数 K_r 与 V_{oc} 的关系。从图6可以看出，随着辐照光强的增强，电池的开路电压增大，电极表面与电解质、氧化态染料分子界面的 K_r 按指

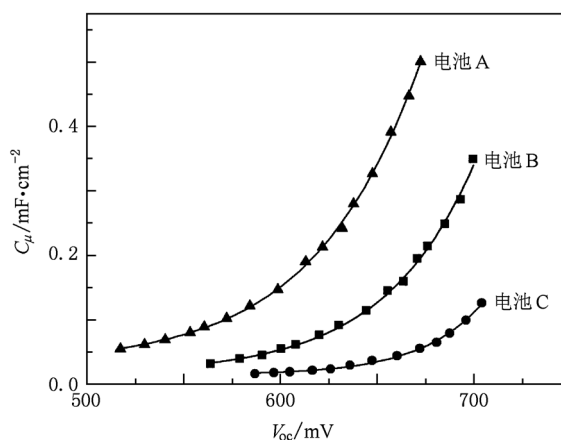


图5 电池电容 C_{μ} 与开路电压 V_{oc} 的关系

数形式增加. 与介孔 TiO₂ 薄膜电极制作的电池相比较, LTNA 薄膜电极制作的电池的电荷复合速率常数 K_r 比较小, K_r 随薄膜厚度的增加而有所上升. 比如, 在接近于器件工作的开路电压 $V_{oc} = 661$ mV 时, LTNA 薄膜电极厚度从 1.35 μm 增加至 2.12 μm , 电池的电荷复合速率常数 K_r 从 7.91 s^{-1} 上升至 15.44 s^{-1} , 增加幅度为 1.95 倍. 但是, 对相同厚度的两种薄膜电极比较后发现, 介孔 TiO₂ 薄膜电极制作的电池的 K_r 上升至 60.36 s^{-1} , 是 LTNA 薄膜电极电池的 3.91 倍. 说明 LTNA 薄膜电极制备电池的电极表面电荷复合速率比较缓慢, 这是一维结构纳米阵列电极特有的优点, 对 DSC 性能参数的改善起到很好的优化作用.

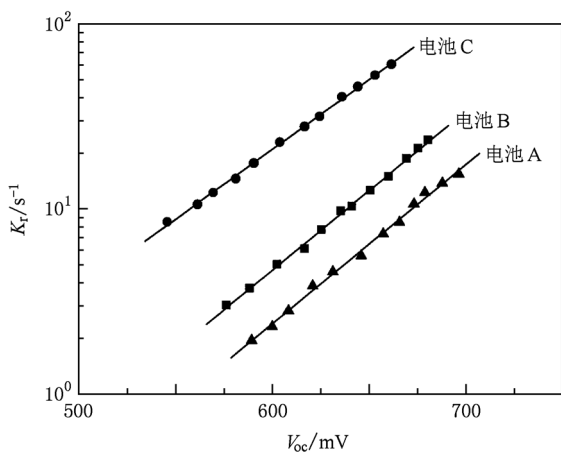


图6 电池电荷复合速率常数 K_r 与开路电压 V_{oc} 的关系

DSC 的 J_{sc} 和 IPCE 的主要影响因素^[14, 29] 为光俘获效率 (LHE)、电子注入效率 Φ_{inj} 和电子收集效率 Φ_{coll} 等, IPCE 的值为这三者之积. 其中 Φ_{coll} 与电子传输速率常数 K_t 和电荷复合速率常数 K_r 有关, $\Phi_{coll} = K_t / (K_t + K_r)$. 为进一步了解 LTNA 薄膜电极的电子传输机理, 在 50 MHz—100 kHz 频率范围内扰动电压调制为 5 mV, 测试了电化学阻抗频谱, 通过 Z-view 软件进行数据拟合, 计算了电子传输动力学参数. 电子在介孔 TiO₂ 薄膜中的传输可以用多重俘获-释放来描述, 介孔 TiO₂ 薄膜的深陷阱俘获注入电子并将其填满, 浅陷阱快速释放俘获的电子, 电子在 TiO₂ 导带中以波动形轨迹传输. 图 7 所示为三个电池的电子寿命 τ_n 、电子扩散系数 D_n 和电子扩散长度 L_n 与外加偏压 V_b 之间的关系. LTNA 薄膜电极制作的电池比介孔 TiO₂ 薄膜电极制作的电池具有更长的 τ_n . 当 LTNA 薄膜厚度增加时, 电

池的 τ_n 有所缩短. 但是, 相同厚度的 LTNA 薄膜与介孔 TiO₂ 薄膜电极比较发现, 两者的 τ_n 差别很大. 例如, 测试的外加偏压接近于器件工作的开路电压 $V_{oc} = 661$ mV 条件下比较, 当 LTNA 薄膜电极厚度为 1.35 μm 时, τ_n 为 312.8 ms, 厚度增加至 2.12 μm 时, τ_n 减少至 236.1 ms, 减少了 24.52%. 但是厚度为 2.2 μm 的介孔 TiO₂ 薄膜电极的 τ_n 为 14.8 ms, 比相当厚度的 LTNA 薄膜电极减少了 93.73%. 这说明由 LTNA 薄膜作光阳极的电池相对于介孔 TiO₂ 薄膜作光阳极的电池具有更长的电子寿命. 通过观察电子扩散系数可以发现, LTNA 薄膜电极的 D_n 比介孔 TiO₂ 薄膜电极小, 随着 LTNA 薄膜厚度减小, 电极的 D_n 增加. L_n , τ_n 和 D_n 之间有 $L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$ 的关系^[2]. 因此, LTNA 薄膜电极的 L_n 相对于介孔 TiO₂ 薄膜电极小一些, LTNA 薄膜厚度变化时, 电极的 L_n 变化不大. 当外加偏压 $V_b = 661$ mV 时, 厚度为 1.35, 2.12 μm 的 LTNA 薄膜电极和厚度为 2.2 μm 的介孔 TiO₂ 薄膜电极的 L_n 分别为 23.8, 26.1 和 40.5 μm . LTNA 薄膜电极电子扩散系数和扩散长度相对于介孔 TiO₂ 薄膜电极小一些. 但是, LTNA 薄膜电极电子扩散长度大于薄膜厚度, 电子扩散长度已达到薄膜电极厚度的 10 倍以上. 因此, 采用一维结构 LTNA 薄膜电极制备 DSC 可提高电子收集效率, 使器件具有很高的光电转换效率.

光俘获效率对 DSC 的 J_{sc} 和 IPCE 的影响很大, 而光俘获效率与电极表面粗糙度和染料消光系数有关. 对同一种染料制备的 DSC, 电极表面粗糙度是影响光俘获效率的主要因素. 因此, 可能是 LTNA 薄膜电极表面粗糙度比介孔 TiO₂ 薄膜电极小一些, 导致了制备的 DSC 的 J_{sc} 和 IPCE 相对低一些. 介孔 TiO₂ 薄膜电极使用的主要是锐钛矿型 TiO₂ 和约 7% 的金红石型 TiO₂ 混合结构纳米晶浆料, 经过丝网印刷后在流动空气的气氛下程序控温烧结制备得到^[30]. 介孔 TiO₂ 薄膜电极具有表面粗糙度大和电子扩散长度大于薄膜厚度等特点, 体现了良好的光电性能, 制备的 DSC 具有很高的光电转换效率. Aydil 研究组^[26] 在导电玻璃表面垂直生长金红石型 TiO₂ 纳米棒 (4 μm) 阵列薄膜电极制作了正面照射型 DSC, 获得的 J_{sc} 约为 6.05 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、外量子效率约为 50%, 与介孔 TiO₂ 薄膜电极制作的 DSC 比较相对低一些. 他们通过计算得出, 纳米棒阵列电极的粗糙度相对低一些, 利用染料脱附法估

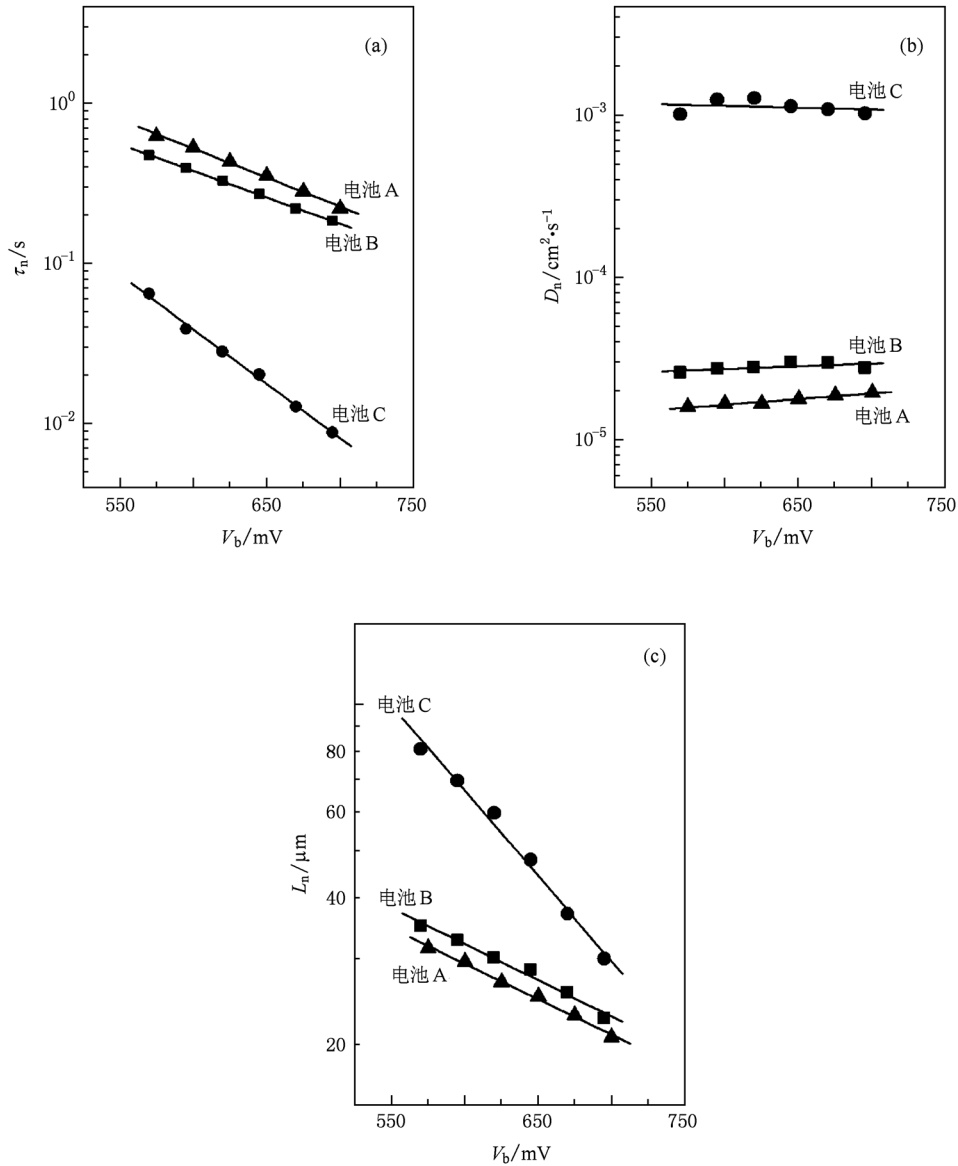


图7 电池的电子寿命 τ_n 、电子扩散系数 D_n 和电子扩散长度 L_n 与偏压 V_b 之间的关系

算纳米棒阵列电极的粗糙度约为 200，但通过 FE-SEM 观察的尺寸(纳米棒直径为 90 nm、长度为 4 μm)估算粗糙度约为 50. 这就合理地解释了上述现象. 我们利用类似的方法计算厚度为 2.12 μm 的 LTNA 薄膜电极表面粗糙度, 以 FE-SEM 观测的尺寸估算粗糙度约为 132, 以染料脱附法估算粗糙度约为 520. LTNA 薄膜电极表面粗糙度相对于介孔 TiO_2 薄膜电极低一些, 而染料吸附量不足导致了两种电极制作的电池出现 J_{sc} 和 IPCE 的不同. 但是, LTNA 薄膜电极的叶片厚度较薄, 增大了表面粗糙度, 与一维结构纳米棒阵列电极相比较, 粗糙度增大了 2 倍以上, 相应地提高了光俘获效率. 因此,

LTNA 薄膜电极制作的 DSC 虽然采用背面照射型, 入射光经过对电极和电解质减弱了部分光强度, 但该电极具有较高的光俘获效率, 而获得了较高的 J_{sc} 和 IPCE, 保证了器件具有较高的光电转换效率.

4. 结 论

本文在温和的液相条件下, 利用 H_2O_2 溶液定向刻蚀技术制备了 Ti 片表面垂直生长的 LTNA 薄膜电极, 在 500 $^\circ\text{C}$ 烧结 1 h 后从无定型转变锐钛矿相. 80 $^\circ\text{C}$ 的 H_2O_2 溶液刻蚀氧化 1 d 制备的 LTNA 高度(薄膜厚度)约为 1.35 μm , 叶片宽度

约为 30—80 nm, 叶片厚度约为 10—15 nm; 刻蚀氧化 2 d 制备的 LTNA 薄膜厚度约为 2.12 μm , 形貌类似于刻蚀氧化 1 d 的纳米阵列. 用 LTNA 电极当作光阳极, 结合 C106 染料制作背面照射型 DSC, 在辐射强度为 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的模拟太阳光照射下测试, 器件获得了 3.2% 的光电转换效率, IPCE 达到了 43.7%. 相同条件下, 选取介孔 TiO_2 薄膜电极制作 DSC, 利用瞬态光电子衰减和电阻抗技术对

比研究了电子传输动力学机理. 结果表明, 一维结构 LTNA 薄膜电极具有较缓慢的电荷复合速率和较长的电子寿命等优越的特性, 在研制高效 DSC 方面具有广阔的前景.

感谢中国科学院长春应用化学研究所王鹏研究员对本文工作在实验方面给予的帮助.

- [1] O' Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Grätzel M 2001 *Nature* **414** 338
- [3] Han L, Fukui A, Chiba Y, Islam A, Komiya R, Fuke N, Koide N, Yamanaka R, Shimizu M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 013305
- [4] Zhang G L, Hari B, Cheng Y M, Shi D, Lü X J, Yu Q J, Wang P 2009 *Chem. Commun.* 2198
- [5] Liu W Q, Kou D X, Hu L H, Huang Y, Jiang N Q, Dai S Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5141 (in Chinese) [刘伟庆、寇东星、胡林华、黄 阳、姜年权、戴松元 2010 物理学报 **59** 5141]
- [6] Nazeeruddin M, Angelis F, Fantacci S, Selloni A, Viscardi G, Liska P, Ito S, Takeru B, Grätzel M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 16835
- [7] Chiba Y, Islam A, Watanabe Y, Komiya R, Koide N, Han L 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** L638
- [8] Gao F, Wang Y, Shi D, Zhang J, Wang M, Jing X, Humphry-Baker R, Wang P, Zakeeruddin S, Grätzel M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10720
- [9] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
- [10] Li Z H, Wang D J, Wang P, Lin Y H, Zhang Q L, Yang M 2005 *Chem. Phys. Lett.* **411** 511
- [11] Liang L Y, Dai S Y, Hu L H, Dai J, Liu W Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1338 (in Chinese) [梁林云、戴松元、胡林华、戴俊、刘伟庆 2009 物理学报 **58** 1338]
- [12] Liang L Y, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1956 (in Chinese) [梁林云、戴松元、方霞琴、胡林华 2008 物理学报 **57** 1956]
- [13] Hong X, Du L, Ye M, Weng Y 2004 *Chin. Phys.* **13** 720
- [14] Sommeling P, Oregan B, Haswell R, Smit H, Bakker N, Smits J, Kroon J, Roosmalen J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 19191
- [15] Xu W W, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H, Kong F T, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜
- 炜、戴松元、方霞琴、胡林华、孔凡太、潘 旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]
- [16] Dai J, Hu L H, Liu W Q, Dai S Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5310 (in Chinese) [戴 俊、胡林华、刘伟庆、戴松元 2008 物理学报 **57** 5310]
- [17] Mor G, Shankar K, Paulose M, Varghese O, Grimes C 2006 *Nano Lett.* **6** 215
- [18] Xiong B, Zhou B, Bai J, Zheng Q, Liu Y, Cai W, Cai J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3713
- [19] Guo L, Liang L Y, Chen C, Wang M T, Kong M G, Wang K J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4270 (in Chinese) [郭 力、梁林云、陈 冲、王命泰、孔明光、王孔嘉 2007 物理学报 **56** 4270]
- [20] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5806 (in Chinese) [张 苑、赵 颖、蔡 宁、熊绍珍 2008 物理学报 **57** 5806]
- [21] Feng X, Shankar K, Varghese O, Paulose M, Latempa T, Grimes C 2008 *Nano Lett.* **8** 3781
- [22] Park J, Lee T, Kang M 2008 *Chem. Commun.* 2867
- [23] Bang J, Kamat P 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1970
- [24] Gong D, Grimes C, Varghese O, Hu W, Singh R, Chen Z, Dickey E 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3331
- [25] Mor G, Varghese O, Paulose M, Shankar K, Grimes C 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 2011
- [26] Liu B, Aydil E 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3985
- [27] Wu J, Zhang T, Zeng Y, Hayakawa S, Tsuru K, Osaka A 2005 *Langmuir* **21** 6995
- [28] Cao Y, Bai Y, Yu Q, Cheng Y, Liu S, Shi D, Gao F, Wang P 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 6290
- [29] O' Regan B, Durrant J, Sommeling P, Bakker N 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 14001
- [30] Wang P, Zakeeruddin S, Comte P, Charvet R, Humphry-Baker R, Grätzel M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 14336

Preparation of lamina-shape TiO₂ nanoarray electrode and its electron transport in dye-sensitized solar cells*

Hari Bala^{1)2)†} Shi Lan¹⁾ Jiang Lei¹⁾ Guo Jin-Yu¹⁾ Yuan Guang-Yu²⁾

Wang Li-Bo²⁾ Liu Zong-Rui¹⁾

1) (College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028043, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

(Received 28 September 2010; revised manuscript received 11 April 2011)

Abstract

Lamina-shape TiO₂ nanoarrays (LTNA) film electrode which is vertically grown on the surface of a Ti sheet by the means of hydrogen peroxide oriented etching at low temperature. X-ray diffraction shows that amorphous phase transforms to highly-crystalline anatase phase of the LTNA film after having been calcined at 500 °C for 1 h. Field emission scanning electron microscope exhibits a vertically oriented lamina-shape array with the morphology uniformly distributed and perfectly coated on the surface of Ti sheet, and the average height (film thickness), width and thickness of the leave are 1.35 μm, 30—80 nm and 10—15 nm respectively, after 1 d etching in hydrogen peroxide at 80 °C. The LTNA electrodes exhibit similar morphologies except for the film with a thickness of 2.12 μm by hydrogen peroxide etching for 2 d. Using the LTNA film electrode as photoanode based on dye C106 fabricate back-illumination type dye-sensitized solar cell (DSC), a power conversion efficiency can reach 3.2% under an irradiation of air mass 1.5 global (100 mW · cm⁻²) simulated sunlight. Mesoporous TiO₂ films are also used in the fabrication of DSC under similar conditions. The devices are compared with each other by transient photoelectric attenuation and electrical impedance technique. The results demonstrate that the LTNA-electrode DSC has a much lower recombination rate and a longer electron life time.

Keywords: nano-TiO₂, lamina-shape arrays electrode, dye-sensitized solar cells, electron transport

PACS: 81.07.-b, 88.40.hj, 85.60.Pg, 73.63.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60877028) and the Science Foundation for Postdoctor of China (Grant No. 20070420952).

† E-mail: hari@hpu.edu.cn