

TiO₂ 纳米管薄膜的制备及其光电性能研究

王立新 郑言贞 陶霞* 陈建峰

(北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 将水热法制备的 TiO₂ 纳米管在 600℃ 下焙烧, 用焙烧产物制备染料敏化太阳能电池中的薄膜电极, 同时与未焙烧的 TiO₂ 纳米管制备的薄膜电极进行光电性能比较。结果表明, 600℃ 焙烧纳米管产物制备的薄膜电极短路电流和开路电压分别达到 17.45 mA/cm² 和 0.60 V, 光电转化效率提高到 5.65%, 高于未焙烧的 TiO₂ 纳米管制备的薄膜电极相应值, 且机械性能良好, 不易剥落。

关键词: TiO₂; 形貌; 染料敏化太阳能电池; 转化效率

中图分类号: TQ050

引言

染料敏化太阳能电池是一种环境友好、廉价高效的新型光伏电池, 近年来受到各国的广泛重视^[1]。染料敏化太阳能电池中, TiO₂ 薄膜电极的表面形貌和性质直接关系到电池性能的优劣^[2]。已有研究表明引入纳米线、纳米管、纳米棒等一维材料有利于光电子在薄膜中的传导, 提高光电流密度^[3]; 单一的锐钛矿晶型和高结晶度有利于减少光电流在薄膜中的损失^[4]; 增大薄膜电极比表面积可以提高敏化染料的吸附量, 进而提高光子的捕获效率^[5]。

水热合成的 TiO₂ 纳米管通常被直接涂覆于导电玻璃上作为 TiO₂ 薄膜电极^[6], 此种薄膜电极表面平整度不佳, 且在干燥、焙烧及应用过程中容易剥落。虽然通过电化学沉积等方法可制备高转化率纳米管电极薄膜^[7], 但其操作复杂, 耗时长。

本文将 TiO₂ 纳米管在 600℃ 焙烧, 用涂敷法将焙烧产物制备成薄膜电极, 其光电性能优于用未焙烧的 TiO₂ 纳米管制备的薄膜电极。

1 实验部分

1.1 材料

TiO₂, P25 型, 德固萨公司; 导电玻璃, NSG 公

司; 聚乙二醇 20000, 顺-二硫脲根-二(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)合钌(II)(N3 染料), 4-叔丁基吡啶, 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPII), 碘, 碘化锂, 3-甲氧基丙腈, 分析纯。

1.2 TiO₂ 纳米管的制备

将 4.0 g TiO₂ 纳米颗粒 P25 和 80 mL 10 mol/L NaOH 溶液混合均匀, 超声分散 0.5 h, 搅拌下倒入聚四氟乙烯杯中, 置入密闭的高压釜, 在 160℃ 油浴中保温 12 h。将高压釜取出, 自然冷却至室温, 取出聚四氟乙烯杯, 倾出上清液, 下层沉淀物用 0.1 mol/L HCl 溶液中和至 pH 值为 7, 用去离子水清洗数次, 离心得到白色沉淀, 即为 TiO₂ 纳米管。将纳米管在烘箱中干燥后, 于 600℃ 下焙烧 0.5 h, 得到纳米棒与断裂碎片混合物。将焙烧前后的 TiO₂ 纳米颗粒分别记为样品 a 和 b, 将焙烧前后的 TiO₂ 纳米管分别记为样品 c 和 d。

1.3 TiO₂ 电极的制备

取 TiO₂ 纳米管、600℃ 焙烧纳米管产物各 1.0 g, 与聚乙二醇按质量比 10:1 混合均匀, 置于研钵中, 加入适量去离子水, 研磨均匀, 用手术刀法在清洗干净的导电玻璃上成膜, 膜面积为 0.5 cm²。自然干燥后, 放入马弗炉中于 500℃ 烧结 0.5 h。随炉冷却至 80℃ 时将 TiO₂ 薄膜电极取出, 浸入 0.5 × 10⁻³ mol/L N3 染料的无水乙醇溶液中, 静置 24 h。

采用同样方法将 600℃ 焙烧前后的 TiO₂ 纳米颗粒制备成膜, 作为对比试验。

1.4 染料敏化太阳能电池的组装

将 TiO₂ 电极从染料溶液中取出, 用乙醇冲洗, 洗去吸附在表面的染料, 用热封膜将 TiO₂ 电极和热

收稿日期: 2009-03-16

基金项目: 国家“863”计划(2007AA03Z343); 国家自然科学基金(20776014)

第一作者: 女, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: taoxia@mail.buct.edu.cn

解法制备的铂对电极封装,从侧面预留小孔中滴入电解液。电解液的组成为:0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶,0.6 mol/L DMPII,0.05 mol/L 碘,0.1 mol/L 碘化锂,溶液为 3-甲氧基丙腈。

1.5 分析测试

用 XL-30 扫描电子显微镜(美国 FEI)观察薄膜的表面形貌;用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津)测定 TiO₂ 的晶体结构;用 H-800 透射电子显微镜(日本 Hitachi)观察 TiO₂ 纳米颗粒及纳米管的形貌;用 CHI660 电化学工作站(上海辰华)测量薄膜的光电性能。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米颗粒的形貌

图 1 为不同形貌 TiO₂ 的透射电镜图片。图 1

(a)为原料 TiO₂ 颗粒 P25 的 TEM 照片,P25 粒径为 25 nm 左右,且分布均匀。600 °C 焙烧 0.5 h 后纳米颗粒粒径及形貌未发生明显变化(图 1(b))。水热反应 12 h 后得到的产物为从几百 nm 到 1 μm 不等的 TiO₂ 纳米管(图 1(c)),从图 1c 的内插图可以看出纳米管外径约 8 nm,壁厚约 2 nm。经 600 °C 焙烧 0.5 h 后,纳米管塌陷破损,形成棒状和片状掺杂的不规则形貌(图 1(d))。

2.2 TiO₂ 纳米颗粒的晶形

图 2 为不同形貌 TiO₂ 的 X-射线衍射图谱。从图 2 谱线 a 可以看出未焙烧的 TiO₂ 纳米颗粒为锐钛矿相与金红石相组成。600 °C 焙烧后的纳米颗粒晶型及结晶度变化不大(图 2 谱线 b)。未焙烧的纳米管结晶性较差,在 25.26°,48.4°处出现锐钛矿相对应峰,27.4°处出现金红石相对应峰(图 2 谱线

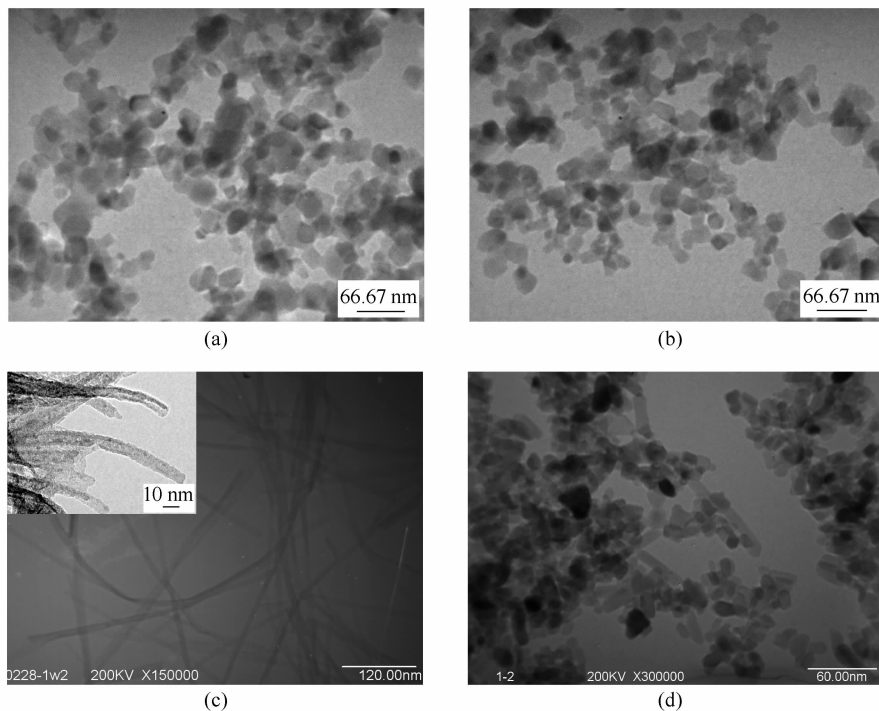


图 1 不同形貌 TiO₂ 颗粒的透射电镜照片

Fig.1 TEM images of TiO₂ with different morphologies

c)。600 °C 焙烧后金红石相对应的峰消失,在 37.8°,53.9°,55.0°,62.8°,68.9°处出现锐钛矿相对应峰(图 2 谱线 d)。

2.3 薄膜电极的表面形貌

图 3 为 TiO₂ 薄膜电极的扫描电镜图片。由图 3 (a)可以看出未焙烧的 TiO₂ 颗粒制备的薄膜电极表

面不平整,有大小不等的孔洞存在,且机械性能不佳。薄膜上层颗粒在干燥和焙烧过程中容易脱落。焙烧后纳米颗粒制备的薄膜表面形貌变化不大(图 3(b))。图 3(c)所示为未焙烧的 TiO₂ 纳米管制备的薄膜电极表面形貌,可以看出纳米管交叉平铺在导电玻璃表面,排列致密,管间空隙很小。600 °C 焙

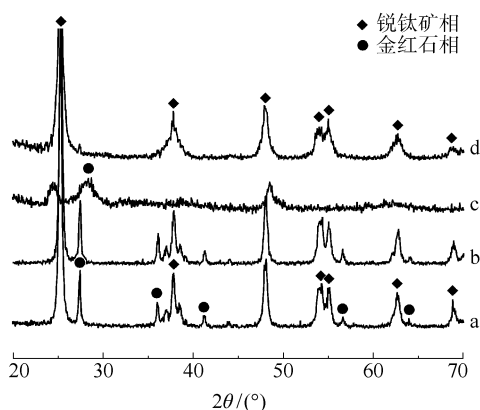


图2 不同形貌 TiO₂ 颗粒的 X-射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ with different morphologies

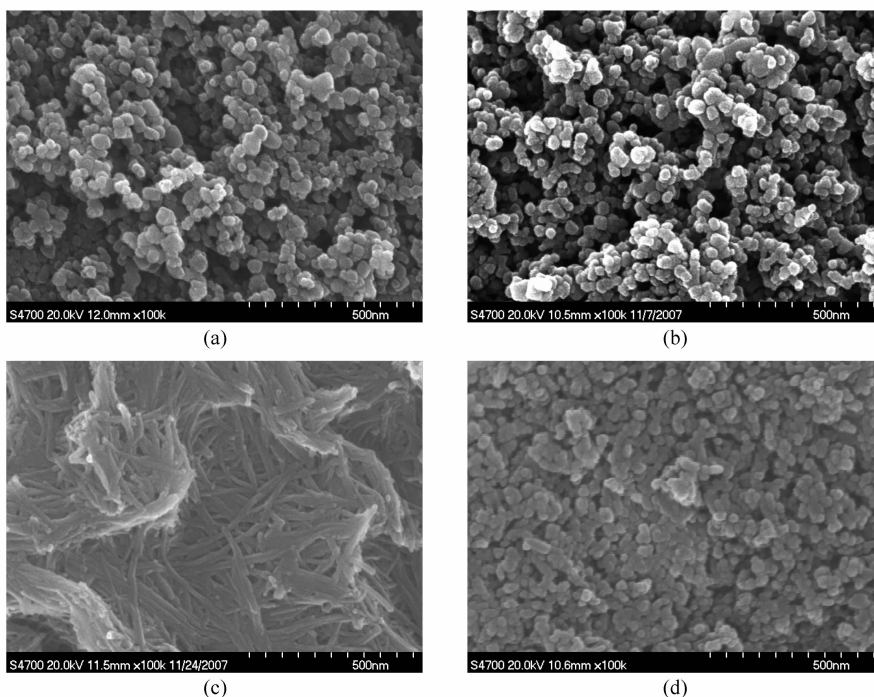


图3 不同形貌 TiO₂ 电极的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM micrographs of TiO₂ with different morphologies

表1 不同形貌 TiO₂ 薄膜的光电性能

Table 1 Photoelectric properties of different TiO₂ films

样品	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	吸附染料量/ mg·cm ⁻²	短路电路/ mA·cm ⁻²	开路电压/ V	效率/ %
a	49.21	0.52	8.25	0.57	2.74
b	45.07	0.47	7.85	0.58	2.80
c	184.87	0.68	6.08	0.65	2.68
d	97.33	0.56	17.45	0.60	5.65

部分纳米棒,这种一维结构的纳米材料有助于光电子的纵向传导性,从而使光电流传导阻力降低,提高

烧产物涂覆成膜后表面平整,颗粒连接紧密(图3(d)),有利于光电子在薄膜中的传导。且焙烧纳米管产物在导电玻璃上吸附牢固,不易脱落,机械性能良好。

2.4 薄膜电极的光电性能

提高 TiO₂ 的比表面积,可以增加吸附染料量,进而提高被染料捕获的光子数,增大光电流。在本文中,600 °C 焙烧 TiO₂ 纳米管产物比表面积为 97.33 m²/g,吸附的染料量为 0.56 mg/cm²(表1),均低于未焙烧的 TiO₂ 纳米管,而光电流却升高到 17.45 mA/cm²(图4),比未焙烧的 TiO₂ 纳米管高 11.37 mA/cm²,可能的原因为纳米管焙烧产物中有

了光电流;600 °C 焙烧 TiO₂ 纳米管产物为锐钛矿相且结晶度高,据文献报道结晶度高、呈现锐钛矿相的 TiO₂ 纳米材料有利于光电性能的提高^[4];未焙烧的纳米管在导电玻璃上的排列较为致密,没有足够的孔隙容纳电解液,导致电解液不能满足还原激发态染料的要求,从而导致光电流较低。

3 结论

将 TiO₂ 纳米管在 600 °C 焙烧后制备的薄膜光电转化效率达到 5.65%,高于未焙烧的 TiO₂ 纳米

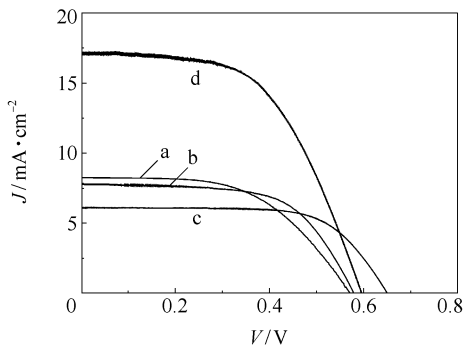


图 4 不同形貌 TiO₂ 薄膜的光电流-光电电压曲线图

Fig. 4 Photocurrent voltage curves of TiO₂ with different morphologies

管,且机械性能良好,不易剥落。而焙烧前后的 TiO₂ 纳米颗粒制备的薄膜电极光电性能差别不大。焙烧前后纳米管光电性能的差异可能是由焙烧过程引起的形貌、晶型及结晶度不同引起的。

参考文献:

- [1] 李丽,张贵友,陈人杰,等. 染料敏化太阳能电池及 TiO₂ 薄膜材料研究进展[J]. 功能材料, 2008, 39(11): 1765-1769.
Li L, Zhang G Y, Chen R J, et al. R&D of sensitized solar cell and TiO₂ thin film materials[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(11): 1765-1769. (in Chinese)
- [2] Zhang D S, Downing J A, Knorr F J, et al. Room-temperature preparation of nanocrystalline TiO₂ films and the influence of surface properties on dye-sensitized solar energy conversion[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(43): 21890-21898.
- [3] Jiu J T, Isoda S, Wang F M, et al. Dye-sensitized solar cells based on a single-crystalline TiO₂ nanorod film[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(5): 2087-2092.
- [4] Park N G, van de Lagemaat J, Frank A J. Comparison of dye-sensitized rutile-and anatase-based TiO₂ solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(38): 8989-8994.
- [5] Tan B, Wu Y Y. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ nanoparticle/nanowire composites[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(32): 15932-15935.
- [6] 王育乔,孙岳明,代云茜,等. 二氧化钛纳米管复合薄膜电极制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 东南大学学报:自然科学版, 2008, 38(1): 162-165.
Wang Y Q, Sun Y M, Dai Y Q, et al. Preparation and its application of titania nanotube composite film electrodes in dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2008, 38(1): 162-165. (in Chinese)
- [7] Kim G S, Seo H K, Godble V P, et al. Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania nanoparticles: Application to dye-Sensitized Solar cells[J]. Electrochemistry Communications 2006, 8(6): 961-966.

Photoelectric properties of TiO₂ nanotube films

WANG LiXin ZHENG YanZhen TAO Xia CHEN JianFeng

(Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: TiO₂ nanotubes were prepared via a hydrothermal reaction, and then sintered at 600 °C. The resulting product was used to make the working electrode in dye-sensitized solar cells. The photoelectric properties of TiO₂ nanotubes with and without sintering were compared. It was found that TiO₂ films composed of TiO₂ nanotubes sintered at 600 °C exhibited a light-to-electricity conversion efficiency of 5.65% with a short-circuit current of 17.45 mA/cm² and an open-circuit voltage of 0.60 V; these values are much higher than those obtained using the non-sintered TiO₂ nanotubes. TiO₂ films composed of TiO₂ nanotubes sintered at 600 °C were also observed to possess better mechanical properties and did not flake off easily.

Key words: titanium dioxide; morphology; solar cell; conversion efficiency