中国科学: 化学 2012 年 第 42 卷 第 7 期: 1029 ~ 1034
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

水热法可控合成二氧化钛纳米晶及其在染料敏化太阳能电池中的应用

兰章*, 吴季怀*, 林建明, 黄妙良

环境友好功能材料教育部工程中心; 福建省高校功能材料重点实验室; 华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362021
*通讯作者, E-mail: jhwu@hqu.edu.cn; lanzhang@hqu.edu.cn

收稿日期: 2011-09-13; 接受日期: 2011-12-07; 网络版发表日期: 2012-06-11
doi: 10.1007/s11426-012-4638-2

摘要 本文报道了水热法可控合成二氧化钛纳米晶及其在染料敏化太阳能电池中的应用. 选择合适的有机碱胶化剂, 能很好地控制二氧化钛纳米晶的生长, 形成不同形貌和粒径的锐钛矿型二氧化钛纳米晶颗粒. 染料敏化太阳能电池光电性能测试结果表明, 以四乙基氢氧化铵为胶化剂合成的边长为 8~13 nm 的正方形二氧化钛纳米晶构成的光阳极光电性能优于以四丁基氢氧化铵为胶化剂合成的边长为 7~10 nm 的正方形二氧化钛纳米晶以及长 18~35 nm, 宽 10~18 nm 的长方形二氧化钛纳米晶构成的光阳极. 用较高浓度的四甲基氢氧化铵胶化剂能合成球形或椭球形亚微米级二氧化钛颗粒, 以其为散射中心在光阳极中构建散射层, 染料敏化太阳能电池的光电转换效率能由 6.77% 提高到 8.18%.

关键词
染料敏化太阳电池
水热合成
二氧化钛纳米晶
光电性能
散射层

1 引言

染料敏化太阳电池(DSSC)因具有结构简单、理论光电转换效率高, 比非晶硅太阳电池成本更低廉等优点而成为下一代太阳电池的研究热点[1, 2]. DSSC 由三部分组成, 即含染料敏化 TiO_2 纳米晶膜的光阳极、电解质和对电极, 整个电池呈“三明治”式结构. 电解质通常含 I^-/I_3^-氧化还原电对, 处于两电极之间, 起到联通光阳极和对电极作用, 使 DSSC 光电转换过程顺利进行. 光阳极中的染料受光激发后, 往 TiO_2 导带中注入光生电子, 自身转变为氧化态, 与电解质中氧化还原电对反应后回到基态, 氧化还原电对通过扩散作用在对电极上与外电路传回的电子反应实现循环. 在光电转换过程中, 二氧化钛纳米晶发挥了非常重要的作用, 包括吸附染料、分离激子、传输光生电子等. 因此其晶型、晶粒大小、形貌和比表面积等因素对 DSSC 的光电性能均有直接影响[3, 4].

高效 DSSC 光阳极一般由锐钛矿型二氧化钛纳米晶构成, 其(101)面具有较低的表面能, 能吸附大量染料[5]. 文献报道能通过选择适当胶化剂或表面活性剂来可控水热合成锐钛矿型二氧化钛纳米晶[6, 7]. 本文中, 我们通过筛选四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵三种有机碱胶化剂, 来控制水热合成的锐钛矿型二氧化钛纳米晶的形貌和粒径. 同时将其用于制备 DSSC 光阳极并测试电池光电性能.

2 实验部分

2.1 试剂

25% 四甲基氢氧化铵(TMAOH)、四乙基氢氧化铵(TEAOH)和四丁基氢氧化铵(TBAOH)水溶液, 钛

酸四正丁酯, 四氯化钛, 聚乙二醇 2 万, 碘化钠, 四丁基碘化铵, 碘, 乙腈, 特丁基吡啶, 均为 AR 级, 购自国药集团化学试剂有限公司, 所有试剂均不做特殊处理而直接使用. 掺氟二氧化锡导电玻璃(FTO)方阻为 8 Ω □$^{-1}$, 购自 Hartford Glass Co., USA. 敏化染料 *cis*-[$(dcbH_2)_2$-$Ru(SCN)_2$]购自 Solaronix SA 公司.

2.2 二氧化钛纳米晶的合成及染料敏化太阳能电池的制备

二氧化钛纳米晶的合成方法与文献报道的相似, 进行了轻微改进[5, 8, 9]. 首先, 将 10 mL 钛酸四正丁酯迅速倒入 100 mL 去离子水中, 高速搅拌 60 min, 经砂心漏斗过滤后, 滤饼用 50 mL 去离子水洗三次, 移入 100 mL 一定浓度有机碱水溶液中. TMAOH、TEAOH 和 TBAOH 的用量为对应钛酸四正丁酯摩尔数的 1/10. 此外, 用于制备亚微米级二氧化钛颗粒的胶化剂为 TMAOH, 用量为对应钛酸四正丁酯摩尔数的 3/10. 将上述混合物密封好后, 在 80 ℃下搅拌 24 h. 获得的白色乳状液再移入水热反应釜中, 在 200 ℃下反应 12 h, 形成牛奶状白色胶体. 往胶体中继续添加相当于合成二氧化钛颗粒质量 1/4 的聚乙二醇 2 万, 调节胶体到适当浓度和粘度, 用于制备 8 μm 厚二氧化钛膜, 亚微米级二氧化钛颗粒用于制备 4 μm 厚二氧化钛散射层.

用于制备光阳极的 FTO 导电玻璃先用 0.05 mol L^{-1} 四氯化钛水溶液在 90 ℃下处理 10 min, 80 ℃烘干. 用刮刀法在处理过的 FTO 上制备 8 μm 厚二氧化钛膜, 之后 450 ℃ 烧结 30 min. 4 μm 二氧化钛散射层也用刮刀法在上述烧结过的 8 μm 厚二氧化钛膜上制备, 之后再 450 ℃烧结 30 min. 所有烧结好的单层或双层光阳极再用 0.05 mol L^{-1} 四氯化钛水溶液在 90 ℃下处理 30 min 并在 450 ℃烧结 30 min, 冷却到 80 ℃后, 在 2.5×10^{-4} mol L^{-1} 染料的无水乙醇溶液中浸泡 24 h. 将敏化好的光阳极与镀铂的对电极夹在一起, 中间滴加电解液, 用胶黏剂和双酚 A 型环氧树脂封装电池. 电解液配比为 0.4 mol L^{-1} 碘化钠, 0.1 mol L^{-1} 四丁基碘化铵, 0.5 mol L^{-1} 特丁基吡啶和 0.05 mol L^{-1} 碘的乙腈溶液.

用 TMAOH、TEAOH 和 TBAOH 胶化剂合成的二氧化钛纳米晶样品标示为 a, b, c. 用较高浓度 TMAOH 胶化剂合成的亚微米级二氧化钛颗粒标示为 d. 由这些样品构成的光阳极和含对应光阳极的 DSSC 用相同的字母标示. 其中双层结构用"*N*+d"标示, *N* 为 a, b 或 c.

2.3 测试表征

二氧化钛晶型用 X 射线衍射仪来表征(Cu Kα射线, λ=1.5405 Å, BRUKER D8 Adv, 德国). 二氧化钛纳米晶形貌和粒径用 TEM 观测(JEM-2010 instrument, JEOL Ltd., 日本). 光阳极染料吸附性能用 Uv-vis 吸收光谱测试(UV-vis 3100 光谱仪, Shimadzu, 日本), 先将染料敏化好的光阳极浸入 1 mM NaOH 无水乙醇溶液中, 待染料完全脱附, 再测溶液的 Uv-vis 吸收光谱. 用 UV-vis 3100 加个积分球来测试未敏化的光阳极 Uv-vis 散射光谱. 二氧化钛纳米晶比表面积用比表面测试仪来表征(JW-K 比表面测试仪, 北京精微高博科学技术有限公司). 电池光电性能通过测试电流-电压曲线获得相关参数. 用 CHF-XM 500 氙灯光源提供模拟太阳光(北京畅拓科技有限公司), 经 AM1.5 G 滤光片后, 光强调到 100 mW cm^{-1}, 温度 25 ℃, 在此条件下测 DSSC 电流 电压曲线, 用 CHI 660 C 记录数据, 每个样品测 5 个数据, 取平均值, DSSC 有效测试面积为 0.25 cm^2 (0.5 × 0.5 cm^2). 单色光光电转换效率(IPCE)用 Newport IPCE USA 测试系统来表征, 波长从 400~800 nm.

3 结果与讨论

图 1(a), (b)和(c)为用不同有机碱在固定用量下(TMAOH、TEAOH 和 TBAOH 用量为对应钛酸四正丁酯摩尔数的 1/10)合成的二氧化钛纳米晶颗粒 TEM 图. 这些二氧化钛纳米晶颗粒具有不同的形貌和粒径. 从图 1(a) 可知, 用 TMAOH 胶化剂合成的二氧化钛纳米晶颗粒不均匀, 一部分是边长 7~13 nm 的正方形颗粒, 而大部分是长 18~35 nm 宽 10~18 nm 的多边形颗粒. 图 1(b) 是用 TEAOH 胶化剂合成的二氧化钛纳米晶颗粒, 具有较好的尺寸均一性. 除有小量多边形二氧化钛纳米晶颗粒外, 大部分是边长为 8~13 nm 的正方形颗粒. 图 1(c)是用 TBAOH 胶化剂能合成的边长为 7~10 nm 正方形二氧化钛纳米晶颗粒. 这些二氧化钛纳米晶颗粒形貌和粒径的变化表明有机碱胶化剂碳基团的组成在水热合成过程, 对二氧化钛纳米晶的生长有影响, 主要由于这些有

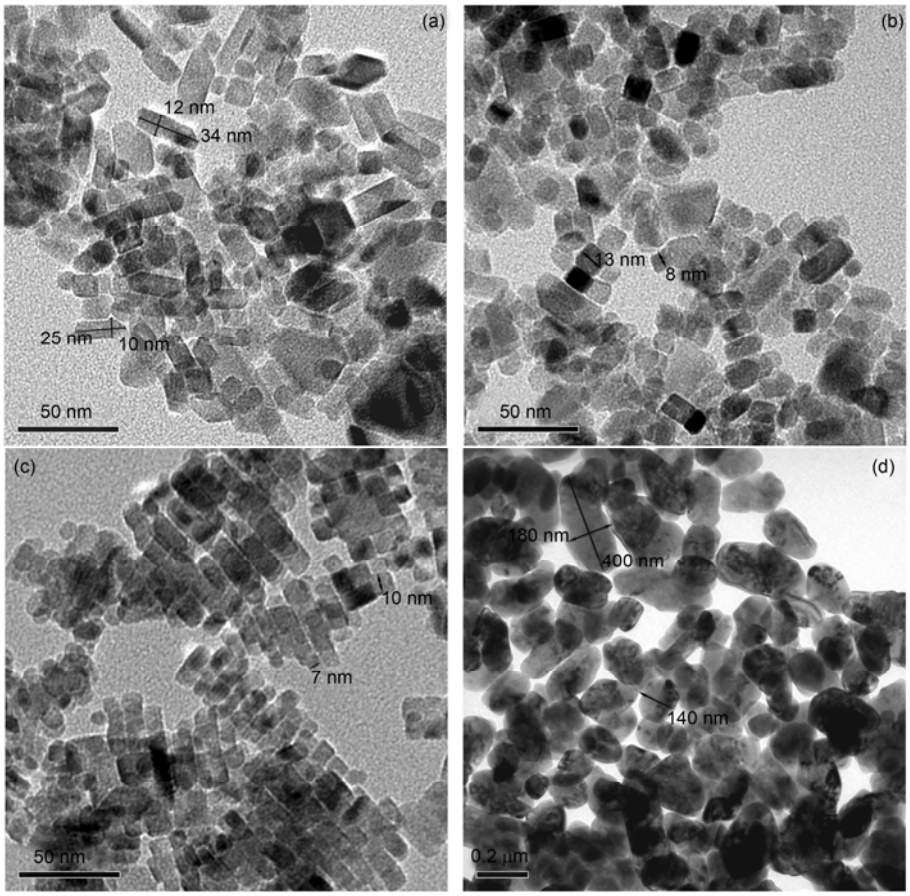


图 1　用不同有机碱胶化剂合成的二氧化钛纳米晶的 TEM 图, 其中(a), (b), (c), (d)分别为纳米晶样品 a, b, c, d 对应的 TEM 图

机碱在二氧化钛晶面上的吸附性能不同[9, 10].

图 1(d)是用较高浓度 TMAOH 胶化剂(用量为对应钛酸四正丁酯摩尔数的 3/10)合成的二氧化钛纳米晶颗粒 TEM 图. 由图可见, 合成的二氧化钛颗粒明显大于前面的样品, 有些颗粒是球形, 直径为 100~150 nm, 有些是椭球形, 宽约 120~180 nm, 长约 200~400 nm. 这些亚微米级二氧化钛颗粒比表面积很低, 不吸附染料. 但是它们对太阳光的散射性能较好, 因此可用于制作光阳极散射层.

图 2 为各样品的 XRD 衍射图. 由于光阳极要经 450 ℃处理 30 min, 为能真实反映光阳极中二氧化钛纳米晶颗粒的晶型, 这些样品在测试前也经过同样热处理过程. 对照 JCPDS#21-1272 卡片, 反映锐钛矿型二氧化钛特征峰的 2θ角如 25.3°, 37.55°, 47.85°, 53.75°, 55.05°, 和 62.35°均呈现在图 2 中, 且图 2 没有出现金红石和板钛矿型二氧化钛 2θ角的特征峰. 由此可见, 所合成的二氧化钛颗粒均为锐钛矿型[11, 12].

图 3 为从光阳极上脱附的染料 Uv-vis 吸收光谱. 由于亚微米级二氧化钛颗粒比表面积较小, 不吸附

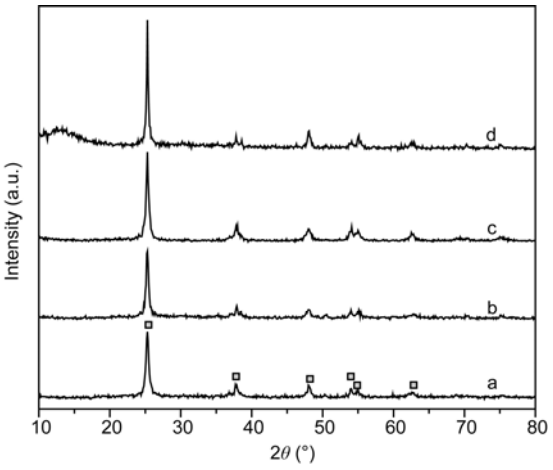


图 2　经 450 ℃处理 30 min 的二氧化钛纳米晶颗粒 XRD 图, 其中 a, b, c, d 样品与实验部分说明的一致

染料, 因此图中未列出 d 样品的吸收光谱. 由图可见, 以 TEAOH 为胶化剂合成的二氧化钛纳米晶颗粒构建的光阳极吸附染料的性能最好, 其次为 TBAOH, 吸附性能最差的是以 TMAOH 为胶化剂合成的二氧化钛纳米晶颗粒构建的光阳极. 用 TMAOH、TEAOH 和 TBAOH 胶化剂合成的二氧化钛纳米晶颗粒构建的这些光阳极对应染料吸附量分别为 0.58×10^{-7} mol cm^{-2}, 0.79×10^{-7} mol cm^{-2} 和 67×10^{-7} mol cm^{-2}. 这些光阳极对染料吸附能力的不同主要是由于所合成的二氧化钛纳米晶颗粒比表面积不同, 分别为 63.2 m^2 g^{-1}, 78.5 m^2 g^{-1} 和 71.8 m^2 g^{-1} [13]. 用 TBAOH 为胶化剂合成的颗粒相对小的二氧化钛纳米晶未显示最大的比表面积, 这是由于它们易于形成团聚体, 如图 1(c)所示[14]. 图 3(b)为各样品散射光谱. 由图可见, 小粒径二氧化钛纳米晶颗粒对光的散射能力很弱, 散射能力变化趋势与粒径大小一致. 用较高浓度 TMAOH 胶化剂合成的亚微级二氧化钛颗粒对光的散射能力明显高于其它样品, 可用其构建光阳极的散射层[15].

图 4 中 a, b, 和 c 为含用 TMAOH、TEAOH 和 TBAOH 胶化剂合成的二氧化钛纳米晶颗粒构建的光阳极 DSSC 单色光光电转换效率(IPCE). 各样品 IPCE 数值在 400~570 nm 短波长区域有所不同. 该波段与染料吸收波段相对应, 因此较高浓度染料吸附量有利于提高该波段 IPCE 数值[16]. 在 570~750 nm 长波段区域, 含用 TMAOH 胶化剂合成的二氧化钛纳米晶颗粒构建的光阳极 DSSC IPCE 数值略高于其它两个样品, 这与其具有较大粒径和较高散射率相对应[17]. 但是其散射能力还是太弱, 不足以有效提高 DSSC 在此波段的 IPCE 数值[18].

图 4 中 b+d 是 DSSC 中光阳极为双层结构的样品 IPCE 数值, 光阳极含用 TEAOH 胶化剂合成的二氧化钛纳米晶构建的 8 μm 厚膜上再叠一层由亚微米级二氧化钛颗粒构建的 4 μm 厚散射层. 从图 3 可知, 这些亚微米级二氧化钛颗粒散射能力很强, 当用于构建光阳极散射层时, 能明显提高 DSSC 在 570~750 nm 长波段区域 IPCE 数值, 同时, 在 400~570 nm 短波长区域 IPCE 数值也有所提高, 这是由于散射回的光被染料重新利用[19].

图 5 为图 4 对应 DSSC 样品的电流-电压曲线, 相应光电性能参数列于表 1 中. 同时, 表 1 也列出二氧化钛纳米晶颗粒比表面积和光阳极染料吸附量. 由图和表可见, 用 TEAOH 胶化剂合成的二氧化钛

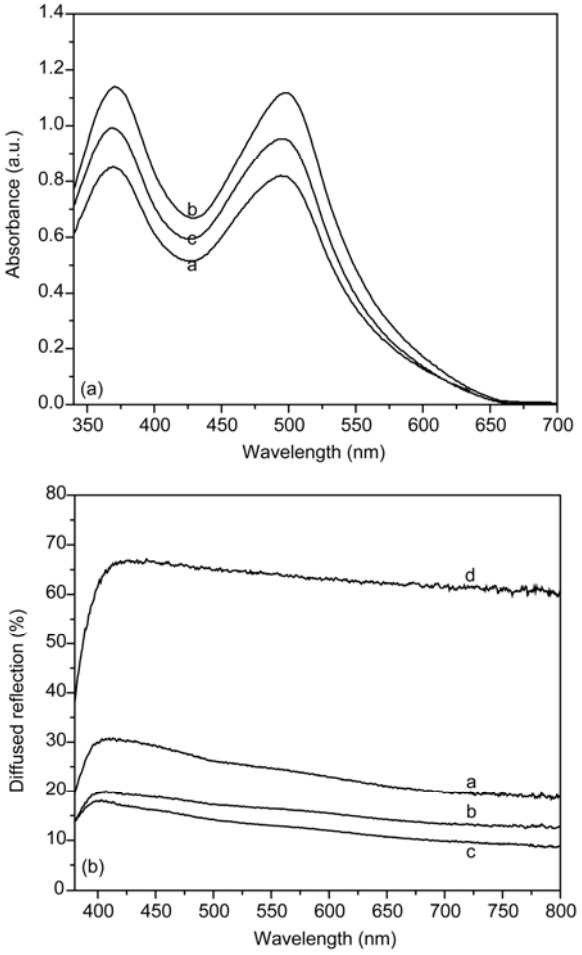


图 3 (a)从光阳极脱附的染料 Uv-vis 吸收光谱; (b)二氧化钛膜散射光谱. 其中 a, b, c, d 样品与实验部分说明的一致

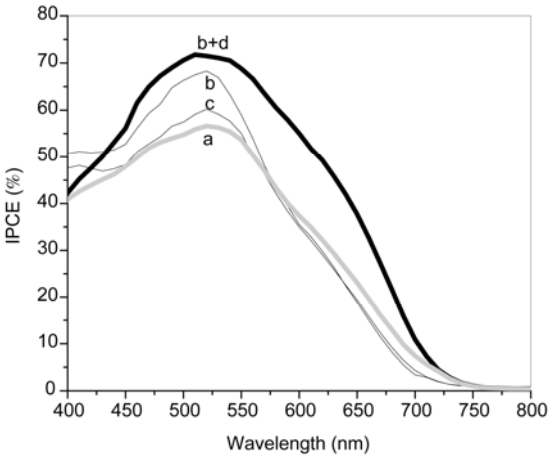


图 4 含不同二氧化钛纳米颗粒构建的光阳极 DSSC IPCE 数值. 其中 a, b, c 样品与实验部分说明的一致, 厚度为 8 μm, b+d. 样品是在 b 样品光阳极上叠加一层 4 μm 厚 d 散射层

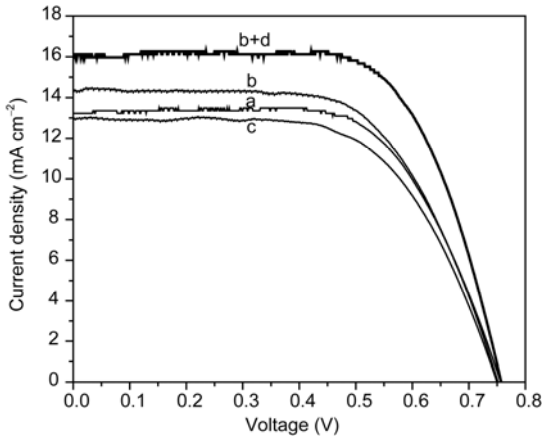


图 5 图 4 对应 DSSC 样品的电流-电压曲线

表 1 图 5 所示电流-电压曲线对应的光电性能参数, a, b, c 样品比表面积和光阳极染料吸附量

DSSC	BET ($m^2 g^{-1}$)	Dye Conc. [$\times10^{-7}$ mol cm^{-2}]	I_{sc} ($mAcm^{-2}$)	V_{oc} (V)	*FF*	*Eff* (%)
a	63.2	0.58	13.23	0.756	0.64	6.40
b	78.5	0.79	14.30	0.751	0.63	6.77
c	71.8	0.67	13.00	0.750	0.62	6.05
b+d	––	0.79	16.12	0.757	0.67	8.18

纳米晶构建的光阳极 DSSC 光电性能最佳, 主要源于其较高的短路电流密度, 这一数值与 IPCE 值相对应. 其内在原因是该样品比表面积较高, 染料吸附性能好.

当往 8 μm 厚二氧化钛纳米晶膜上再叠加一层 4 μm 厚亚微米级二氧化钛散射层, DSSC 的光电性能明显提高, 光电转换效率由 6.77%提高到 8.18%, 主要源于短路电流的提高, 从 14.30 提高到 16.12 mA cm^{-2}. 另一原因是 DSSC 的填充因子增高, 从 0.63 提高到 0.67. 这是由于散射层为疏松结构, 有利于电解质与光阳极充分渗透接触[20]. DSSC 开路电压变化不大, 从 0.751 变到 0.757V, 对光电转换效率的影响不大.

4 结论

具有不同形貌和粒径大小的锐钛矿型二氧化钛纳米晶能通过筛选合适的有机碱胶化剂如 TMAOH、TEAOH 和 TBAOH 来可控水热合成. 当有机碱用量固定在钛酸四正丁酯摩尔数的 1/10 时, 尺寸较为均一, 边长为 7~10 nm 正方形二氧化钛纳米晶颗粒能用 TBAOH 胶化剂合成; 边长为 8~13 nm 正方形二氧化钛纳米晶颗粒能用 TEAOH 胶化剂合成; 长为 18~35 nm, 宽为 10~18 nm 的多方形二氧化钛纳米晶颗粒能用 TMAOH 胶化剂合成. 此外, 亚微米级球形或椭球形二氧化钛纳米晶颗粒能用较高浓度的 TMAOH 为胶化剂合成(用量为对应钛酸四正丁酯摩尔数的 3/10).

这些小颗粒二氧化钛纳米晶被用于制备 8 μm 厚单层光阳极, 所组成的 DSSC 光电性能最好的是用 TEAOH 为胶化剂合成的二氧化钛纳米晶构建的光阳极. 这是由于该样品比表面积较高, 染料吸附能力好. 往该光阳极上再叠加一层 4 μm 厚亚微米级二氧化钛散射层, DSSC 光电转换效率能由 6.77 %提高到 8.18%.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(51002053, 90922028), 福建省自然科学基金(2010J05115)和中央高校基本科研业务费专项资金(JB-SJ1001)资助, 特此致谢.

参考文献

1 O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 2010, 353: 737–740
2 Christophe J B, Francine APC, Marie J, Frank L, Valery S, Grätzel M. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80: 3157–3171
3 Seigo I, Takurou NM, Pascal C, Paul L, Carole G, Mohammad KN, Grätzel M. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 %. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 4613–4619
4 Zhao Y, Zhai J, Tan S, Wang L, Jiang L, Zhu D. TiO_2 micro/nano-composite structured electrodes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 2006, 17**:** 2090–2097
5 Wu J, Hao S, Lin J, Huang M, Huang Y, Lan Z, Li P. Crystal morphology of anatase titania nanocrystals used in dye-sensitized solar cells. *Cryst Growth Des*. 2008, 8: 247–252
6 Li J, Yu Y, Lin J, Chen Q, Li J, Xu D. Controllable synthesis of TiO_2 single crystals with tunable shapes using ammonium-exchanged titanate nanowires as precursors used in dye-sensitized solar cells. *Cryst Growth Des,* 2010, 10: 2111–2115

7 Yang J, Mei S, Jose MFF. Hydrothermal processing of nanocrystalline anatase films from tetraethylammonium hydroxide peptized titania sols. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24: 335–339
8 Shelly DB, Valery S, Christophe B, Pascal C, Francine A, Keith B, Grätzel M. Self-organizaiton of TiO_2 nanoparticles in thin films. *Chem Mater*, 1998, 10: 2419–2425
9 Yang J, Mei S, Jose M F. Hydrothermal synthesis of well-dispersed TiO_2 nano-crystals. *J Am Ceram Soc*, 2002, 83: 1361–1368
10 Yang J, Mei S, Jose MFF. Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders: Influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phases and phase transitions. *J Mater Res*, 2000, 17: 2197–2200
11 Liu G, Sun C, Yang H, Sean CS, Wang L, Lu GQ, Cheng HM. Nanosized anatase TiO_2 single crystals for enhanced photocatalytic activity. *Chem Commun*, 2009, 46: 755–757
12 Li G, Sun C, Li L, Juliana BG, Brian FW. High purity anatase TiO_2 nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8659–8666
13 David BM, Dai Q, Laure B, Rachel AC, Cheng YB, George PS, Leone S. Modification of mesoporous TiO_2 electrodes by surface treatment with titanium (IV), indium (III) and zirconium (IV) oxide precursors: Preparation, characterization and photovoltaic performance in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Nanotechnology*, 2007, 18: 125608–125619
14 Jiu J, Isoda S, Motonari A, Wang H. Dye-sensitized solar cell based on nanocrystalline TiO_2 with 3-10 nm in diameter. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2007, 18: 593–597
15 Koo HJ, Park J, Yoo B, Yoo K, Kim K, Park NG. Size-dependent scattering efficiency in dye-sensitized solar cell. *Inorg Chim Acta*, 2008, 361: 677–683
16 Wang ZS, Kawauchi H, Kashima T, Arakawa H. Significant influence of TiO_2 photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coordin Chem Rev*, 2004, 248: 1381–1389
17 Ma BB, Gao R, Wang LD, Zhu YF, Shi YT, Geng Y, Dong HP, Qiu Y. Recent progress in interface modification for dye-sensitized solar cells. *Sci China Chem,* 2010, 53: 1669–1678
18 Chiba Y, Islam A, Komiya R, Koide N, Han L. Conversion efficiency of 10.8% by a dye-sensitized solar cell using a TiO_2 electrode with high haze. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 223505–223508
19 Qiu Y, Chen W, Yang S. Double-layered photoanodes from variable-size anatase TiO_2 nanospindles: A candidate for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 122: 3757–3761
20 Francois P, Brian AG. The photovoltaic-determining mechanism in dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6–10

Controllable hydrothermal synthesis of nanocrystal TiO_2 particles used in dye sensitized solar cells

LAN Zhang*, WU JiHuai*, LIN JianMing, HUANG MiaoLiang

Engineering Research Center of Environment-Friendly Functional Materials, Ministry of Education; Key Laboratory of Functional Materials for Fujian Higher Education; Institute of Materials physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China
*Corresponding authors (email: jhwu@hqu.edu.cn; lanzhang@hqu.edu.cn)

Abstract: A simple method for the controllable hydrothermal synthesis of nanocrystalline anatase TiO_2 (nc-TiO_2) particles involving the selection of suitable organic alkali peptizing agents is reported. A dye-sensitized solar cell (DSSC) with square-like nc-TiO_2 particles with side lengths about 8–13 nm — prepared using tetraethylammonium hydroxide (TEAOH)—in the photoelectrode showed higher photovoltaic performance than two other DSSCs with square-like nc-TiO_2 particles with side lengths about 7–10 nm — prepared using tetrabutylammonium hydroxide — or elongated nc-TiO_2 particles with lengths about 18–35 nm and width about 10–18 nm — prepared using tetramethylammonium hydroxide (TMAOH)—in the photoelectrodes. When a scattering layer prepared from sub-micron size spheres or cone-like nc-TiO_2 particles—synthesized using a higher concentration of TMAOH—was added on top of the the photoelectrode fabricated from nc-TiO_2 synthesized with TEAOH, the energy conversion efficiency of the DSSC was markedly increased from 6.77% to 8.18%.

Keywords: dye-sensitized solar cell, hydrothermal synthesis, nanocrystal TiO_2, photovoltaic performance, scattering layer