大粒径 TiO_2 反射层对染料敏化太阳能电池性能改进

张秀坤 吴季怀* 范乐庆 黄妙良 林建明
(华侨大学材料科学与工程学院,泉州 362021)

摘要: 使用大粒径和小粒径两种纳晶 TiO_2 制备双层纳晶薄膜电极,并应用于染料敏化太阳能电池中。用有机碱四甲基氢氧化铵做胶化剂制备的两种大粒径纳晶 TiO_2(粒径为 250 nm 和 150 nm),用它们分别制备薄膜做为反射层;用小粒径纳晶 TiO_2(10~20 nm)来制备的纳晶多孔薄膜为底层膜,用于吸收大量的染料。研究表明,反射层的加入,大大提高了对光的反射率,改善了光电输出,提高了光电转换效率。

关键词: 纳晶 TiO_2; 太阳能电池; 四甲基氢氧化铵; 光电转换效率
中图分类号: O614.411; TM914.42 **文献标识码**: A **文章编号**:1001-4861(2008)12-2002-05

Performance Improvement for Dye-Sensitized Solar Cells by Large TiO_2 Nano-particles Reflecting Layer

ZHANG Xiu-Kun WU Ji-Huai* FAN Le-Qing HUANG Miao-Liang LIN Jian-Ming
(*College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou, Fujian* 362021)

Abstract: Double layers of nanocrystalline thin films composed of small and large TiO_2 nano-particles were applied to the dye-sensitized solar cells. Reflecting layer is composed of TiO_2 large nano-particles with mean grain size of 250 nm or 150 nm prepared using organic alkali tetramethylammonium hydroxide as peptizer. Nano-crystalline TiO_2 porous thin film composed of small nanocrystalline(10~20 nm) was used as a substrate layer to absorb large amount of dye molecules. The results show that adding reflecting layer can increase the reflectance of sunlight, improve photoelectric output and the photoelectric conversion efficiency.

Key words: TiO_2 nano-particles; dye-sensitized solar cells; tetramethylammonium hydroxide; photoelectric conversion efficiency

染料敏化太阳能电池(DSSC)因其制备成本便宜引起了广范的关注[1~2],但是目前不仅存在封装的问题,而且其光电转化效率还较低。染料敏化 TiO_2 薄膜电极能较高效率的吸收太阳光是提高电池光电转换效率的重要步骤, 其中提高光吸收效率的一个方法是在 TiO_2 薄膜电极中增加反射中心,用来提高薄膜对光的反射率,来增加光子在薄膜中的传播路程,提高染料对光子的吸收效率, 达到提高光电转换效率的目的[3]。

纳晶薄膜的比表面积和光反射性能都直接与 TiO_2 粒子尺寸有关。小粒子有利于增大薄膜的比表面积, 但光反射性能差; 大粒子有较强的光反射性能,但比表面积太小,所以有必要设计和制备双层纳晶薄膜电极,底层是(10~20 nm)小粒径的纳晶多孔薄膜, 用于吸收足够的染料; 上层是大粒径的纳晶 TiO_2 制备的反射层,用于提高光能吸收效率,特别是提高染料分子在长波区的光能吸收效率, 这会大大增加光电流的输出,提高光电转换效率[4]。

收稿日期:2008-06-10。收修改稿日期:2008-08-31。
国家自然科学基金资助项目(No.50572022,50372030),教育部科学技术研究重点项目(No.206074),福建省自然科学基金资助项目(No.E0640003,E0210023,E0110026)。
*通讯联系人。E-mail:jhwu@hqu.edu.cn
第一作者:张秀坤,女,27 岁,硕士研究生;研究方向:光电功能材料。

本工作采用水热法用有机碱四甲基氢氧化铵(TMAOH)做胶化剂，制备了粒径在 150 nm 和 250 nm 左右的两种纳晶 TiO_2，并用它们制备纳晶 TiO_2 薄膜电极的反射层。结果表明,大粒径纳晶 TiO_2 的反射率要远远大于小粒径纳晶 TiO_2 的反射率,反射层的加入,提高了对光的吸收效率,增加了光电输出,提高了光电转换效率。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

钛酸四正丁酯($Ti(OBu)_4$)、碘、碘化锂、4-叔丁基吡啶(TBP)、四甲基氢氧化铵(TMAOH)(A.R.,均购于中国医药集团上海化学试剂公司)；敏化染料(cis-[$(dcbH_2)_2Ru(SCN)_2$],SOLARONIX SA.)；可控温磁力搅拌器(C-MAG HS4,德国 IKA)；马弗炉(上海实验电炉厂)；100 W 氙灯 (XQ-100 W，上海电光器件有限公司)；导电玻璃基片(FTO,15 $\Omega\cdot cm^{-2}$,北京建筑材料研究院)；X 射线粉末衍射仪(XRD)D8-advance(Bruker 公司)；透射电镜(TEM)JEM-2010(日本)；红外光谱分析仪 Nicolet Impact 410 spectrometer；紫外-可见分光光度计 UV-Vis 3100 (Shimadzu, Japan)。

1.2　制备大小粒径的纳晶 TiO_2

1.2.1　酸性条件下制备小粒径的纳晶 TiO_2

以钛酸四正丁酯为前驱体,采用水热法在 pH=1 的条件下胶化,来制备纳晶 TiO_2,粒径在 10~20 nm 之间,比表面积比较大[5]。

1.2.2　在 TMAOH 做胶化剂的条件下制备大粒径的纳晶 TiO_2

根据文献[6]的制备方法，经过对 TMAOH 与 $Ti(BuO)_4$ 的物质的量的比 $R=n_{TMAOH}/n_{Ti(BuO)_4}$ 的优化,取其比例为 0.3 和 0.4 的条件下，制备大粒径的纳晶 TiO_2。

1.3　纳晶薄膜电极的制备

1.3.1　纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极的制备

将洗净的导电玻璃四边用透明胶带覆盖，通过控制胶带的厚度和胶体的浓度来控制膜的厚度[7]，中间留出约 1×1 cm^2 空隙，将在酸性条件下制备的小粒径的纳晶 TiO_2 胶体用玻片均匀的平铺在空隙中。空气中自然晾干后,在马弗炉中升温至 450 ℃热处理 30 min，使 TiO_2 固化并烧去聚乙二醇等有机物,冷却至 80 ℃,经过仪器测量,薄膜的平均厚度在 6.5 μm 左右。将获得的纳晶多孔薄膜浸泡于 N3 染料溶液中 24 h,使染料充分地吸附在 TiO_2 上,取出后用乙醇浸泡 3~5 min,洗去吸附在表面的染料,在暗处自然晾干,即得到染料敏化的纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极。

1.3.2　双层纳晶薄膜电极的制备

首先按上节所述制备薄膜厚度在 5 μm 左右的小粒径纳晶多孔 TiO_2 薄膜,之后将其重新用透明胶带覆盖，把用 TMAOH 做胶化剂的条件下制备的大粒径的纳晶 TiO_2 浆体用玻片均匀的平铺在空隙中。空气中自然晾干后，重新在马弗炉中升温至 450 ℃热处理 30 min,反射层的纳晶薄膜平均厚度控制在 1.5 μm 左右,热处理后即得双层纳晶薄膜。浸泡染料后即得双层纳晶薄膜电极。

1.4　染料敏化太阳能电池(DSSC)的组装

以染料敏化的纳晶薄膜电极为工作电极，以镀铂电极为对阴极[8],将染料敏化电极与对阴极用夹子固定,在其间隙中滴入电解质,其电解质配方:四丁基碘化铵 0.6 $mol\cdot L^{-1}$,I_2 0.1 $mol\cdot L^{-1}$，LiI 0.1 $mol\cdot L^{-1}$,TBP 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ 溶剂为乙腈,封装后即得到染料敏化太阳能电池。

1.5　光电性能测量

采用 100 W 氙灯作为太阳光模拟器,其入射光强 P_{in} 为 100 $mW\cdot cm^{-2}$。在室温下进行测量,测出伏安曲线(V-I),记录其短路电流 I_{SC} 和开路电压 V_{OC},并应用公式计算其填充因子 ff 和光电转换效率 η。其中,$ff=P_{max}/(I_{SC}\times V_{OC})$,$P_{max}$ 为电池最大输出功率,$\eta=I_{SC}\times V_{OC}\times ff/P_{in}\times 100\%$。

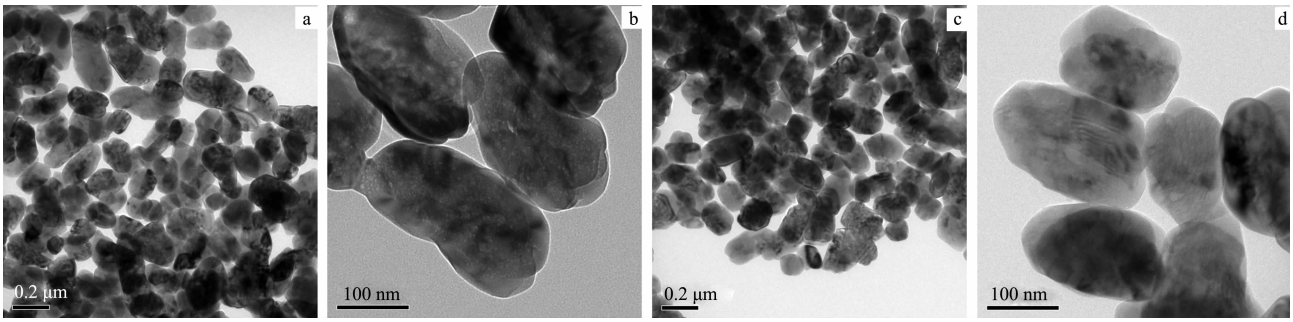
1.6　表征与分析

采用 D8-advance 型 X 射线粉末衍射仪测定 TiO_2 的晶体结构，测试用 Cu $K\alpha$ 作为靶材，波长 λ 为 0.154 06 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速度为 5°·min^{-1}，扫描范围为 10°~80°。采用 KBr 压片法测量样品的红外光谱，测试条件:400~4 000 cm^{-1},软件:OMNIC 6.0,扫描次数 30 次。样品经乙醇和超声分散后,滴于铜网上在 JEM-2010(日本)型透射电子显微镜(TEM)观察纳晶 TiO_2 的表面形貌及粒径大小。紫外-可见分光光度计(UV-3100),以 $BaSO_4$ 为参比对样品进行不同粒径纳晶 TiO_2 粉末的漫反射测试。

2　结果与讨论

2.1　制备条件对TiO_2的形貌的影响

图 1 是 TMAOH 与 $Ti(BuO)_4$ 在不同的物质的量的比例下,制备的不同粒径的纳晶 TiO_2 的 TEM 图,



(a), (b) $n_{TMAOH}/n_{Ti(BuO)_4}$=0.3 and (c), (d) $n_{TMAOH}/n_{Ti(BuO)_4}$=0.4

图 1 大粒径纳晶 TiO_2 的 TEM 图

Fig.1 TEM micrographs of nanocrystalline TiO_2

(a)、(b)是物质的量的比例为 0.3 时制备的纳晶 TiO_2，从两图可以看出，颗粒状 TiO_2 的粒径大小不是很均匀，粒径一般在 200 nm 到 300 nm 之间，平均粒径为 250 nm。粒子分散得都比较好，基本没有团聚发生。实验中发现随着胶化剂浓度的不同，粒径的大小也出现明显的变化，(c)、(d)是物质的量的比例为 0.4 时制备的纳晶 TiO_2，这一条件下的粒径也不是很均匀，一般在 100 nm 到 200 nm 之间，平均粒径为 150 nm。在 TMAOH 与 $Ti(BuO)_4$ 不同的物质的量的比例条件下制备的纳晶的粒径有很大不同，这说明在制备过程中 TMAOH 对纳晶 TiO_2 的粒径和形貌有一定的影响，但 TMAOH 如何影响 TiO_2 纳晶的大小和形貌，目前还不是很清楚，还需要进一步研究[9]。根据文献报道[10]，当热处理温度小于 500 ℃时，纳晶 TiO_2 的粒径基本无变化，只是有很小的生长。所以在制备大粒径纳晶反射层经过的 450 ℃热处理时，对纳晶 TiO_2 的粒径影响不大。

2.2 大粒径纳晶 TiO_2 的表征

图 2 是用 TMAOH 做胶化剂制备的两种大粒径纳晶在 450 ℃热处理 30 min 的红外光谱图，从图中可知，两种纳晶在 450 ℃热处理 30 min 后，两种纳晶红外图谱相近，这一结果与文献一致[11]。图中没有较强的吸收峰出现，只有一些较弱的吸收峰。3 430 cm^{-1} 附近的吸收峰是 TiO_2 或 KBr 表面吸附的水分子 O-H 键的伸缩振动吸收峰；1 630 cm^{-1} 附近的吸收峰是 TiO_2 或 KBr 表面吸附的水分子的 H-O-H 键的弯曲振动吸收峰[12]。图中没有出现 Ti-O 键伸缩振动的宽吸收带仅在 560 cm^{-1} 附近出现 1 个吸收峰，为 Ti-O-Ti 的伸缩振动的特征吸收波数。根据红外图谱分析，在 450 ℃热处理之后的样品中，没有有机物存在，而且两种纳晶在热处理后的产物相近，这表明用大粒径纳晶制备的反射层在经过 450 ℃热处理 30 min 后，有机物已经燃烧完全，只剩下纳晶 TiO_2。

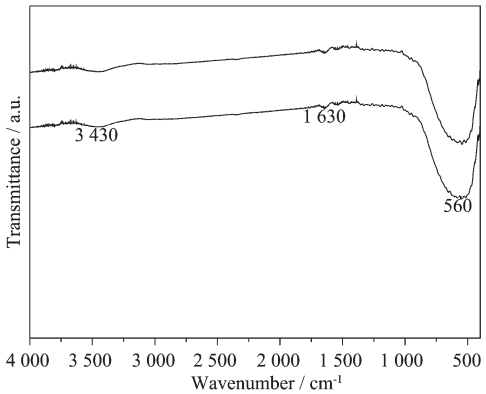
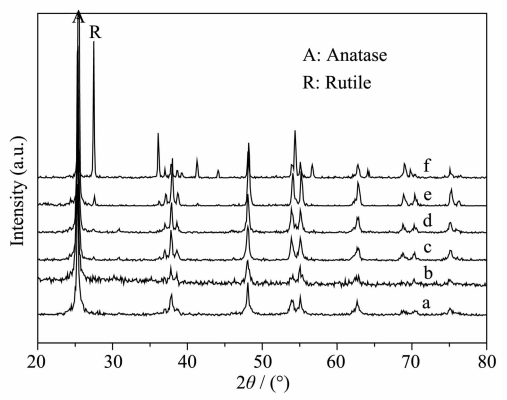


图 2 用 TMAOH 做胶化剂制备的两种大粒径纳晶在 450 ℃热处理 30 min 的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of two kinds of large nanocrystalline TiO_2 prepared using TMAOH as peptizer and calcined at 450 ℃ for 30 min

用有机碱做胶化剂来制备纳晶 TiO_2，会对其晶型及其晶型的稳定性有一定的影响。图 3 为有机碱 TMAOH 做胶化剂的条件下制备的纳晶 TiO_2 及其分别在 300，450，550，700，800，900 ℃烧结 1 h 样品的 XRD 图。在纳晶 TiO_2 的晶型中，峰位于 2θ=25.3°是锐钛矿相的特征衍射峰，峰位于 2θ=27.4°是金红石相的特征衍射峰。从图中可知，在 300 ℃热处理之后，没有有机物的杂峰的出现，说明在此温度时有机物已被除去，这与上文的红外谱图的结果相一致。纳晶 TiO_2 在 800 ℃烧结之前，晶型没有发生变化。在 800 ℃烧结之后，才出现了金红石相晶型，这一结果与 Young 等的研究结果一致[13]。据报道在酸性条件下制备的纳晶 TiO_2，在烧结温度达 600 ℃时，锐钛矿晶型就开始向金红石晶型转变[14]。而用有机碱 TMAOH 做胶化剂制备的纳晶 TiO_2 从锐钛矿相向金



a: 300 ℃; b: 450 ℃; c: 550 ℃; d: 700 ℃; e: 800 ℃; f: 900 ℃

图 3　在 TMAOH 做胶化剂的条件下制备的纳晶 TiO_2 及其在不同的温度烧结后的 XRD 图

Fig.3　XRD patterns of nanocrystalline TiO_2 prepared using TMAOH as peptizer and calcined at various temperatures

红石相转变的温度有所提高，这说明用有机碱 TMAOH 做胶化剂制备的纳晶 TiO_2 热稳定性提高了,这一稳定性说明,可以对锐钛矿型纳晶 TiO_2 在较高的温度下进行烧结，而不改变其晶型即没有金红石型纳晶出现。

2.3　大粒径纳晶 TiO_2 反射层对 DSSC 电池性能的改进

反射层的加入对染料敏化太阳能电池的光电性能有很大影响。图 4 为不同纳晶薄膜电极所组装的染料敏化太阳能电池的光电流-光电压曲线,a 所用电极为纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极,b 所用电极是粒径为 150 nm 纳晶 TiO_2 做反射层的双层纳晶薄膜电极,c 所用电极是 250 nm 纳晶 TiO_2 做反射层的双层纳晶薄膜电极。在 100 mW·cm^{-2} 光照条件下,电池的短路电流分别为 10.66、11.65、12.32 mA·cm^{-2},开路电压分别为 0.7132、0.7122、0.7263 V,填充因子分别为 54.23%、56.18%、56.53%,光电转换效率分别达到了 4.12%、4.66%、5.07%。从光电流-光电压曲线可知引入反射层对染料敏化太阳能电池的开路电压影响较小,但短路电流有一定的提高,对光电转换效率也有所改进。双层纳晶薄膜电极所组装的电池的光电性能要优于传统的纳晶多孔薄膜电极，但不同粒径的纳晶做反射层对染料敏化太阳能电池的光电性能影响也不相同,从染料敏化太阳能电池的光电流-光电压曲线分析可知,250 nm 的纳晶 TiO_2 做反射层所组装的电池比 150 nm 的纳晶 TiO_2 做反射层所组装的电池有较高的光电转化率。

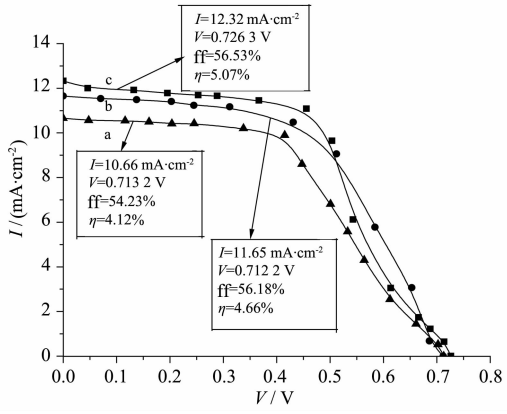


图 4　太阳能电池的光电流-光电压曲线

Fig.4　Photocurrent-voltage characterstics of solar cells based on the TiO_2 electrode

2.4　大粒径纳晶 TiO_2 的反射率与 DSSC 性能的关系

不同粒径的纳晶对光有不同的反射率，反射率的大小影响着染料敏化太阳能电池的光性能。图 5 为不同粒径的纳晶 TiO_2 粉末的反射率，样品是在 450 ℃热处理 30 min，曲线 1 是在酸性条件下制备的粒径在 10~20 nm 左右的小粒径的纳晶 TiO_2 粉末的反射率，曲线 2 是粒径在 150 nm 左右的纳晶 TiO_2 粉末的，曲线 3 是粒径在 250 nm 左右的纳晶 TiO_2 粉末的。从图中可以看出，波长范围在 400~800 nm 的可见光区域中,3 种纳晶粉末的反射率值明显不同，小粒径的纳晶反射率要明显低于大粒径纳晶的反射率[15]。随着粒径的不断增大,纳晶 TiO_2 的反射率也在增大,反射率增大,表明大粒径纳晶薄膜对光有强的反射作用。在双层纳晶薄膜电极所组装的电池中,底层是小粒径纳晶 TiO_2 制备的纳晶多孔薄膜层,纳晶多孔薄膜中吸附着大量的染料;上层是由大粒径纳晶 TiO_2 制备的反射薄膜层,由于粒径

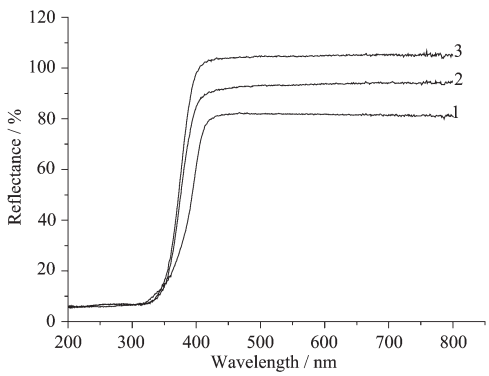


图 5　是不同粒径的纳晶 TiO_2 粉末的反射率，样品是在 450 ℃热处理 30 min

Fig.5　Reflectance of nanocrystalline TiO_2 with different size, calcined at 450 ℃ for 30 min

较大,反射层纳晶薄膜的表面积较小,只能吸附极少量的染料。当太阳光照射到染料敏化太阳能电池上时,光首先被吸附在纳晶薄膜上的染料吸收一部分,还有一部分透射过来,当遇到大粒径的纳晶时,大粒径可以把照射过来的光反射回去,并且可以进行多次反射,使染料对反射回来的光进行再一次的吸收[16]。大粒径纳晶的多次反射效应,增长了光子在纳晶薄膜中的传播路程,增加了染料分子吸收光子的概率,使光能吸收效率进一步提高,特别是提高染料分子在长波区的光能吸收效率,这样会增加光电流的输出,从而达到提高染料敏化太阳能电池光电转换效率的目的[17]。但是反射层的厚度不宜太厚,根据文献报道[18],1~2 μm 比较合适,因为太厚的反射层反而会增加 DSSC 的内阻,降低电池的填充因子,不利于 DSSC 效率的提高。不同粒径的纳晶做反射层,对染料敏化太阳能电池性能的影响也不相同,从图 5 可知,250 nm 的纳晶 TiO_2 的反射率要高于 150 nm 纳晶 TiO_2 的反射率,从染料敏化太阳能电池的光电流-光电压曲线可知,250 nm 的纳晶 TiO_2 做反射层的纳晶薄膜电极所组装的电池的光电转化率要高于 150 nm 纳晶 TiO_2 做反射层的电极所组装的电池的,所以不同粒径反射率的不同会对染料敏化太阳能电池的光电性能有一定的影响。

3 结 论

采用水热法,使用有机碱四甲基氢氧化铵做胶化剂制备了大粒径纳晶 TiO_2,并用其制备反射层,应用于染料敏化太阳能电池的双层纳晶薄膜电极中。在这双层纳晶薄膜电极的结构中,小粒径可以吸收大量的染料,而大粒径纳晶反射层可以提高对光的反射率。结果表明,大粒径反射层的制备,增加光在薄膜中的传播路程,提高了染料对光的吸收率,从而增加光电输出,提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率。

参考文献:

[1] WU Wei-Bing(武卫兵), JIN Zheng-Guo(靳正国), HUA Zhen(华 缜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2005**,**21**(3): 383~388

[2] WU Di(吴 迪), SHEN Zhen(沈 珍), XUE Zhao-Li(薛兆历), et al. *Chinese J. Inorg. Chem*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2007**, **23**(1):1~14

[3] Feber J, Luther J. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **1998**,**54**: 265~275

[4] Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, et al. *J. Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**:1381~1389

[5] Nazeruddin M K, Kay A, Radicio I, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**,**115**(14):6382~6390

[6] Moritz T, Reiss J, Diesner K, et al. *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, **101**:8052~8053

[7] WANG Dong-Bo(王东波), WU Ji-Huai(吴季怀), HAO San-Cun(郝三存), et al. *Chinese Photographic Science and Photochemistry*(*Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue*), **2006**,**24** (3):173~179

[8] HAO San-Cun(郝三存), WU Ji-Huai(吴季怀), LIN Jian-Ming(林建明), et al. *Chinese Photographic Science and Photochemistry*(*Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue*), **2004**,**22** (3):175~181

[9] Chen Y X, He X, Zhao X J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**310**:171~177

[10]YAO Chao(姚 超), CHEN Zhi-Gang(陈志刚), GONG Fang-Hong(龚方红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**,**22**(6):1000~1006

[11]Wu J H, Hao S C, Lin J M, et al. *J .Cryst. Growth*, **2008**,**8**: 247~252

[12]RONG Jian-Nan(彤建娜), ZHAO Xiu-Jian(赵修建), LIU Bao-Shun(刘保顺), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**,**22**(3):546~550

[13]Ryu Y B, Lee M S, Jeong E D, et al. *J. Catal.*, **2007**,**124**: 88~93

[14]Ding Xing-Zhao(丁星兆), Luo Ju(罗 菊), Cheng Li-Fang (程黎放), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.*(*Wuji.Cailiao Xuebao*), **1993**,**8**(8):114~118

[15]LIN Yuan(林 原), XIAO X-Rui(肖绪瑞), ZHANG Dou-She (张东社), et al. *Chinese Science Bulletin*(*Kexue Tongbao*), **2002**,**47**(15):1145~1147

[16]Usami A. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**,**277**:105~108

[17]Usami A. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **2000**,**64**:73~83

[18]HAO San-Cun(郝三存). *Thesis for the Doctorate of Huaqiao University*(华侨大学博士论文). **2007.**