论文

基于单晶 TiO_2 纳米颗粒光阳极的高效染料敏化太阳能电池

兰章*, 吴晚霞, 阙兰芳, 吴季怀

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, 厦门 361021

*通讯作者, E-mail: lanzhang@hqu.edu.cn

收稿日期: 2015-08-25; 接受日期: 2015-09-15; 网络版发表日期: 2016-03-07

国家自然科学基金海峡联合基金重点项目(编号: U1205112)、国家自然科学基金(编号: 51002053、51472094、61474047)、教育部科技重点项目(编号: 212206)、福建省杰出青年科学基金(编号: 2015J06011)、福建省高校新世纪优秀人才和杰出青年研究人才及华侨大学优秀科技创新人才(编号: ZQN-YX102)资助项目

摘要 以阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管阵列为原料, 在含氟化铵的密闭环境中通过热处理直接将 TiO_2 纳米管阵列转化为单晶 TiO_2 纳米颗粒膜. 不同热处理时间样品的扫描电子显微镜(SEM)图表明, 单晶 TiO_2 纳米颗粒是由 TiO_2 纳米管坍塌后重新生长成的. X 射线衍射(XRD)及高倍率透射电子显微镜(HR-TEM)图显示出 TiO_2 纳米颗粒为锐钛矿单晶. 将这种单晶 TiO_2 纳米颗粒膜转移到导电玻璃上制备染料敏化太阳能电池光阳极, 获得良好的光电性能. 对单晶 TiO_2 纳米颗粒膜厚度进行优化后, 染料敏化太阳能电池最高光电转换效率达到 8.66%, 单色光电转换效率最高值为 86.70%. 该方法是一种非水热制备法, 克服了水热法对产量的限制, 从而为大量制备高质量单晶 TiO_2 纳米颗粒提供了一种简单可行的方法.

关键词 染料敏化太阳能电池, 单晶 TiO_2 , 光阳极, 光电转换

1 引言

染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)是第三代太阳能电池的典型代表, 具有理论光电转换效率高、环境友好、易制备等优点^[1-3]. 光阳极是 DSSCs 的重要组成部分, 一般由宽禁带半导体氧化物纳米颗粒如 ZnO 、 SnO_2 、 TiO_2 等构成^[4-7], 其中光电性能最好的 TiO_2 纳米颗粒常用溶胶凝胶加水热方法来制备^[8]. 该方法能获得分散性好, 形貌、粒径及晶型可控的 TiO_2 纳米颗粒^[9]. 其缺陷在于合成

过程耗时较长, 无法大量制备; 且用所制备的 TiO_2 纳米颗粒烧结成的光阳极由于 TiO_2 纳米颗粒间联结性较差, 存在的大量晶界会阻碍光生电子传输^[10,11]. 此外, 溶胶凝胶加水热方法合成的 TiO_2 纳米颗粒一般为多晶结构, 其电子传输性能比单晶差^[12].

鉴于此, 本文采用两步法合成了高结晶度的锐钛矿型单晶 TiO_2 纳米颗粒. 首先用阳极氧化法在钛金属箔片(Ti 片)上生长 TiO_2 纳米管阵列, 其次将这些 TiO_2 纳米管阵列在含氟化铵的密闭环境中通过热处理直接转化为单晶 TiO_2 纳米颗粒^[13]. 采用该合成方

引用格式: 兰章, 吴晚霞, 阙兰芳, 吴季怀. 基于单晶 TiO_2 纳米颗粒光阳极的高效染料敏化太阳能电池. 中国科学: 化学, 2016, 46: 382-388
Lan Z, Wu WX, Que LF, Wu JH. High-efficiency dye-sensitized solar cells based on single crystal TiO_2 nanoparticle photoanodes. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 382-388, doi: 10.1360/N032015-00160

法, 通过增加 TiO_2 纳米管阵列用量, 可以大量制备单晶 TiO_2 纳米颗粒. 这些由 TiO_2 纳米管转变来的单晶 TiO_2 纳米颗粒能联结在一起, 形成具有链状结构和良好界面接触的薄膜. 此薄膜可直接转移到导电玻璃上用于制备光阳极. 由于其单晶结构及良好的晶界联结性, 所制备的光阳极显示出优异的光电性能.

2 实验部分

2.1 试剂

异丙醇、乙醇、乙二醇、氟化铵、双氧水(30%水溶液)、钛酸四正丁酯、乙酸、乙腈、四氯化钛、四丁基碘化铵、4-叔丁基吡啶、碘化钠、碘单质均为分析纯, 且均由上海国药集团化学试剂有限公司(中国)提供. 染料 N719 ($\text{cis}[(\text{dcbH}_2)_2 \text{Ru}(\text{SCN})_2]^{2-}$, $2(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, $\text{dcbH}_2=2,2'$ -bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)由 Dye Sol 公司(瑞士)提供, Ti 片(厚度 0.2 mm, 纯度 99%)由宝鸡云杰金属有限公司(中国)提供, 导电玻璃(FTO, 方块电阻 $15 \Omega/\text{sq}$)购自 Nippon 玻璃公司(日本).

2.2 单晶 TiO_2 纳米颗粒的合成

采用阳极氧化法合成 TiO_2 纳米管阵列^[14].

(1) Ti 片预处理: 将 Ti 片剪成 $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 大小, 依次用去离子水、异丙醇、乙醇各超声 5 min, 去掉表面油污后储存在无水乙醇中备用. (2) 电解液的配制: 将乙二醇、去离子水、氟化铵按质量比 98:2:0.3 配成溶液, 室温下搅拌 24 h 备用. (3) TiO_2 纳米管阵列的制备: 用稳压稳流电源 DH-1718G 提供 50 V 电压(北京大华无线电仪器厂, 中国), 用 Ti 片作阳极和阴极, 阳极氧化 1 h 后, 将生成的 TiO_2 膜超声除掉之后再在相同电压和电解质下进行第二次阳极氧化, 时间为 1~4 h, 获得 TiO_2 纳米管阵列.

将上述第二次阳极氧化获得的 TiO_2 纳米管阵列用乙醇清洗晾干后, 夹在两片 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 玻璃之间, 置于马弗炉中, 经过 15 min 快速升温至 500°C , 并在 500°C 下保温 2 h, 冷却后, 得到附在 Ti 片上的白色单晶 TiO_2 纳米颗粒膜. 将其在 80 V 下阳极氧化 10 min 后浸入 30% 双氧水中 1 h, 可将单晶 TiO_2 纳米颗粒膜从 Ti 片上剥离下来.

2.3 器件制备

将浓度为 0.07 g/mL TiO_2 量子点(平均粒径为 3.6

nm)的甲苯溶液旋涂在清洗干净的 FTO 导电玻璃上, 自然晾干后, 500°C 热处理 30 min 形成厚度约 200 nm 的致密阻挡层^[15]. 用平均粒径 15~20 nm 的 TiO_2 纳米颗粒为黏结剂^[16], 将面积为 $0.4 \text{ cm} \times 0.4 \text{ cm}$ 的单晶 TiO_2 纳米颗粒膜黏结在上述制备好的阻挡层上, 450°C 热处理 30 min. 将黏附在导电玻璃上的单晶 TiO_2 纳米颗粒膜浸泡在 70°C 0.05 mol/L 的 TiCl_4 水溶液中 30 min, 之后在 450°C 热处理 30 min. 自然冷却后, 将膜置于 0.25 mol/L N719 染料乙醇溶液中浸泡 24 h, 形成染料敏化的光阳极.

铂对电极采用热分解法制备^[17]. 将光阳极和对电极夹在一起, 两电极间填充液体电解质(组分为 0.4 mol/L NaI、0.1 mol/L 四丁基碘化铵、0.5 mol/L 4-特丁基吡啶和 0.05 mol/L I_2 的乙腈溶液). 用厚度为 30 μm 的氰基丙烯酸双面胶初步封装电池, 再用双酚 A 型环氧树脂进一步封装.

2.4 测试表征

用场发射扫描电镜(FE-SEM, SU-8000, Hitachi, 日本)和高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM, JEM-2100, JEOL, 日本)观察样品形貌. 用 X 射线衍射仪(XRD, Cu $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, BRUKER D8 Adv, 德国)表征 TiO_2 晶型. 电池光电转换效率用 PVIV-94043A 系统测试(含 #94043A 型太阳光模拟器, Newport, 美国), 单色光光电转换效率用 Newport IPCE 系统测试, 扫描波长 300~800 nm. 电池的有效面积为 $0.4 \text{ cm} \times 0.4 \text{ cm}$, 所用数据为 5 次测试的平均值.

3 结果与讨论

图 1 曲线 a、b 和 c 分别为 Ti 片、热处理后的 Ti 片上 TiO_2 纳米管阵列及 TiO_2 纳米颗粒的 XRD 图. 从图中可以看出, 除去 Ti 片衍射峰外, 热处理后 TiO_2 纳米管阵列与 TiO_2 纳米颗粒的衍射峰完全相同, 含 25.3° 、 36.9° 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 、 68.8° 和 75.0° 衍射峰, 与标准锐钛矿型 TiO_2 衍射峰(JCPDS#21-1272)一致, 分别对应(101)、(103)、(004)、(200)、(105)、(211)、(116)和(215)晶面. 没有出现金红石和板钛矿型特征峰, 说明合成了纯锐钛矿型 TiO_2 纳米管阵列和纳米颗粒^[18]. 从图 1(b, c)可看出, TiO_2 纳米颗粒的(101)特征峰更尖锐, 强度更高, 说明其结晶度优于 TiO_2 纳米管阵列^[19].

图 1 Ti 片(a)、热处理后的 Ti 片上 TiO_2 纳米管阵列(b)及 TiO_2 纳米颗粒(c)的 XRD 图

图 2 为 500°C 密闭处理不同时间的 TiO_2 纳米管阵列正面及截面扫描电子显微镜 (SEM) 图。从图 2(a~d) 的形貌变化可以看出, 随着热处理时间的延长, 纳米管的管壁逐渐变粗, 管径逐渐变小最后演变成联结在一起的纳米颗粒。图 2(e~h) 则显示, 样品从具有光滑表面且有一定间隙的纳米管阵列变为含颗粒较粗糙致密的纳米管阵列, 然后纳米管逐渐坍塌, 最后全部转变为纳米颗粒。由此可见, 纳米颗粒是由纳米管逐渐崩塌转变成的, 这一过程在 TiO_2 纳米管阵列表面和内部同时发生。从图 2(d, h) 可看出, TiO_2 纳米颗粒大小不是非常均匀, 由 TiO_2 纳米管阵列表面

转变成的纳米颗粒均匀性好于由其内部转变来的纳米颗粒。

图 3 是经过 1~4 h 阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管阵列在 500°C 密闭处理 2 h 前后纳米管阵列及纳米颗粒膜截面 SEM 图。图 3(a~h) 膜的厚度列于表 1 中。由图可知, 500°C 密闭处理 2 h 后, 不同阳极氧化时间制备的不同厚度 TiO_2 纳米管阵列均能完全转化为纳米颗粒膜。从表 1 数据可知, 除 1 h 阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管阵列密闭热处理后样品的厚度变化较小外, 其他阳极氧化时间为 2~4 h 的样品密闭热处理后厚度均减少到原来的 70% 左右。从图 3(e~h) 的形貌变化可看出, 随着纳米管厚度的增大, 由纳米管转变成的纳米颗粒粒径逐渐减小且均匀性逐渐提高。上述形貌变化的主要原因可能为不同厚度的纳米管阵列内残留的氟化铵量不同, 越厚的膜能吸附的氟化铵量越大, 在密闭热处理情况下, 浓度越高的氟化铵越有利于生成均匀的粒径较小的纳米颗粒。这些纳米颗粒比粒径较大且不均匀的纳米颗粒更能致密地联结在一起, 从而使纳米颗粒膜的厚度比原来纳米管阵列明显减小。

图 4 是以阳极氧化 3 h 的 TiO_2 纳米管阵列为原料制备的 TiO_2 纳米颗粒的 TEM 图、HR-TEM 图、选区电子衍射 (SAED) 图及两颗粒联结处的 TEM 图。由图 4(a) 可看出, TiO_2 纳米颗粒形貌近似于长方体, 粒径为 60~80 nm。图 4(b) 标出的间距为 0.485 和 0.357 nm 的晶面分别对应于锐钛矿型 TiO_2 的 (004) 和 (101)

图 2 500°C 密闭处理不同时间的 TiO_2 纳米管阵列正面及截面 SEM 图。(a~d) 正面图; (e~h) 截面图。(a, e)、(b, f)、(c, g)、(d, h) 的热处理时间分别为 0.5、1、1.5 和 2 h; 图中标尺为 200 nm

图 3 500℃密闭处理 2 h 前后不同阳极氧化时间获得的 TiO_2 纳米管阵列截面 SEM 图. (a~d) TiO_2 纳米管阵列截面图; (e~h) 与(a~d)相同反应时间的样品为原料热处理后的截面图. (a~d)样品的阳极氧化时间分别为 1、2、3 和 4 h; 图中标尺为 2 μm

表 1 不同阳极氧化时间的 TiO_2 纳米管阵列经 500℃密闭处理 2 h 前后的厚度

阳极氧化时间(h)	纳米管阵列厚度(μm)	纳米管颗粒膜厚度(μm)
1	6.2	6.0
2	12.2	8.5
3	16.7	10.1
4	18.4	13.2

图 4 以阳极氧化 3 h 的 TiO_2 纳米管阵列为原料 500℃密闭处理 2 h 后获得的 TiO_2 纳米颗粒的 TEM 图(a)、HR-TEM 图(b)、SAED 图(c)和两颗粒联结处的 TEM 图(d)

晶面^[20]. 从图 4(c)的衍射花样可以知道 TiO_2 纳米颗粒是单晶锐钛矿结构, 同时根据中心点与任何一个亮点间距离的倒数值所对应的晶面间距值, 图中标出了与锐钛矿型对应的(101)、(004)和(200) 3 个晶面. 图 4(d)是 TiO_2 纳米颗粒膜中两颗粒联结处的 TEM 图, 可看出有明显的晶格存在, 说明 TiO_2 纳米颗粒膜中各颗粒间不是物理联结在一起, 而是交叠生长在一起, 这种单晶结构及以交叠生长联结在一起的 TiO_2 纳米颗粒膜将为光生电子提供快速完整的传输通道, 减少暗反应^[21].

图 5 和表 2 分别是阳极氧化 1~4 h 的 TiO_2 纳米管阵列为原料制备的不同厚度 TiO_2 纳米颗粒光阳极所组装 DSSCs 的 J - V 曲线及光电性能参数. 由表 2 中数据可知, 3 h 样品表现出最佳的光电性能. 为了比较密闭热处理前后两种结构光阳极的光电性能差异, 同时将未经过密闭热处理的 3 h TiO_2 纳米管阵列光阳极所组装的 DSSCs 的 J - V 曲线及光电性能参数列于图 5 和表 2 中.

由于 DSSCs 的开路电压(V_{oc})是由光阳极材料的费米能级与电解质氧化还原电对电势差所决定^[4], 实验中使用的电解质相同, 光阳极均由 TiO_2 纳米材料构成, 因此 5 种电池的 V_{oc} 相差不大, 见表 2. 比较 a1~d1 可知, 随着电池 TiO_2 纳米颗粒膜厚度的增加, 短路电流密度(J_{sc})先增加后减小. 同样地, 电池光电转换效率(η)也与 J_{sc} 呈相同变化规律, 最大值为 8.66%. DSSCs 对光的利用率以及 DSSCs 内存在的暗

图 5 不同厚度 TiO_2 纳米颗粒与 TiO_2 纳米管阵列组装的 DSSCs 的 J - V 曲线. a1、b1、c1 和 d1 是用阳极氧化 1、2、3 和 4 h 的 TiO_2 纳米管阵列为原料制备的 TiO_2 纳米颗粒, c 为阳极氧化 3 h 的 TiO_2 纳米管阵列(网络版彩图)

表 2 图 5 所示电池的光电性能参数

DSSCs	V_{oc} (V) ^{a)}	J_{sc} (mA/cm ²) ^{b)}	FF (%) ^{c)}	η (%) ^{d)}	IPCE _{max} (%) ^{e)}
a1	0.768	14.39	0.662	7.12	71.28
b1	0.765	15.91	0.656	7.98	82.63
c1	0.766	17.34	0.652	8.66	86.70
d1	0.761	15.22	0.646	7.48	77.00
c	0.766	16.28	0.676	8.43	83.10

a) 开路电压; b) 短路电流密度; c) 填充因子; d) 光电转换效率; e) 单色光光电转换效率

反应是影响 η 的两个重要因素. 由图 3 可知, 用阳极氧化时间较长的 TiO_2 纳米管阵列为原料制备的 TiO_2 纳米颗粒粒径较小, 比表面积也相应增加, 有利于提高染料吸附量, 从而提高电池对太阳光的利用率^[22].

与此同时, 由于膜厚的增加, 光生电子需要通过更长的距离才能传输到外电路, 增加了电子复合几率^[23], 这两个因素互相作用使得 J_{sc} 和 η 出现了先增加后减小的变化趋势. 比较 c 与 c1 可知, 由 TiO_2 纳米颗粒光阳极构成的 DSSCs 的 J_{sc} 比用其原料 TiO_2 纳米管阵列构成的 DSSCs 高, 这可归因于 TiO_2 纳米颗粒的特殊结构, 即锐钛矿单晶且颗粒间具有良好的联结性. 这种特殊结构使 TiO_2 纳米颗粒膜具有良好的电子传输性能, 减少暗反应^[24].

此外, 由表 2 数据可知, 由 TiO_2 纳米颗粒光阳极构成的 DSSCs 的填充因子(FF)均低于用 TiO_2 纳米管阵列构成的 DSSCs, 且随其所用原料 TiO_2 纳米管阵列厚度的增加而减小. FF 的这些变化规律与电解质

在光阳极中的渗透性能有关. 从图 2 和 3 形貌变化趋势可以看出, TiO_2 纳米管阵列中存在连续贯通的管道, 有利于电解质充分渗透, 电池内阻较低; 而随着 TiO_2 纳米管阵列厚度的增加, 转变成的 TiO_2 纳米颗粒粒径逐渐减小且均匀性逐渐提高, 所形成的膜也逐渐变致密, 影响电解质渗透, 使 FF 下降^[25].

图 6 是图 5 及表 2 所对应的 DSSCs 的单色光光电转换效率(IPCE)曲线. 5 种电池的 IPCE 曲线均在 530 nm 左右波长位置出现最大值, 比较 a1~d1 可知, 随着 TiO_2 纳米颗粒膜厚度的增加, IPCE 值是先增大后减小, 其中用 3 h 阳极氧化的 TiO_2 纳米管阵列为原料制备的 TiO_2 纳米颗粒光阳极组装的 DSSCs 的 IPCE 达到最大值, 与表 2 中 J_{sc} 的变化趋势相对应. 在 650~800 nm 波段, 各 TiO_2 纳米颗粒光阳极组装的 DSSCs 的 IPCE 值均高于 3 h 阳极氧化的 TiO_2 纳米管阵列组装的 DSSCs; 此外, 由 TiO_2 纳米颗粒光阳极组装的 DSSCs 的 IPCE 波峰位置在 530 nm 处, 比 3 h 阳极氧化的 TiO_2 纳米管阵列组装的 DSSCs 的最大 IPCE 位置(510 nm)红移了 20 nm, 说明 TiO_2 纳米管阵列转化为 TiO_2 纳米颗粒膜后, 光散射性能增强, 从而增加了 DSSCs 对长波段太阳光的利用率^[26].

4 结论

将阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管阵列在密闭环境中热处理, 在残留氟化铵的作用下, 随着热处理时间的延长, TiO_2 纳米管阵列逐渐坍塌并转化为 TiO_2 纳米颗粒. XRD 和 TEM 图显示, 所生成的 TiO_2 纳米

图 6 图 5 及表 2 对应的 DSSCs 的 IPCE 曲线(网络版彩图)

颗粒为锐钛矿型单晶, 且 TiO_2 纳米颗粒间具有良好的联结性. 采用这一特殊结构 TiO_2 纳米颗粒膜光阳极组装的 DSSCs 具有良好的光电性能, 光电流和单色光光电转换效率明显高于由其原料 TiO_2 纳米管阵

列构成的 DSSCs, 最高光电转换效率达到 8.66%, 最大 IPCE 值为 86.70%. 该方法是一种非水热制备法, 克服了水热法对产量的限制, 从而为大量制备高性能单晶 TiO_2 纳米颗粒提供了一种简单可行的方法.

参考文献

- 1 Wu JH, Lan Z, Lin JM, Huang ML, Huang YF, Fan LQ, Luo GG. *Chem Rev*, 2015, 115: 2136–2173
- 2 兰章, 吴季怀, 林建明, 黄妙良. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1213–1220
- 3 Huo Z, Tao L, Dai S, Zhu J, Zhang C, Chen S, Zhang B. *Sci China Mater*, 2015, 58: 447–454
- 4 Kamat PV, Tvrdy K, Baker DR, Radich JG. *Chem Rev*, 2010, 110: 6664–6688
- 5 Keis K, Bauer C, Boschloo G, Hagfeldt A, Westermarck K, Rensmo H, Siegbahn H. *J Photoch Photobio A*, 2002, 148: 57–64
- 6 Dong ZH, Ren H, Hessel CM, Wang JY, Yu RB, Yang M, Hu ZD, Chen YF, Tang ZY, Zhao HJ, Wang D. *Adv Mater*, 2014, 26: 905–909
- 7 戴松元, 李兆乾, 桃李, 胡林华. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2015, 4: 307–315
- 8 Lan Z, Wu JH, Lin JM, Huang ML. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1308–1313
- 9 Wu JH, Hao SC, Lin JM, Huang ML, Huang YF, Lan Z, Li PJ. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 247–252
- 10 Law M, Greene LE, Johnson JC, Saykally R, Yang PD. *Nat Mater*, 2005, 4: 455–459
- 11 戴松元, 寇东星, 刘伟庆. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2013, 6: 516–521
- 12 Nowotny MK, Bak T, Nowotny J. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 16270–16282
- 13 Zhang TC, Hu XY, Fang M, Zhang LD, Wang ZM. *CrystEngComm*, 2012, 14: 7656–7661
- 14 Gao SW, Lan Z, Wu WX, Que LF, Wu JH, Lin JM, Huang ML. *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, 30: 446–452
- 15 Que LF, Lan Z, Wu WX, Wu JH, Lin JM, Huang ML. *J Power Sources*, 2014, 268: 670–676
- 16 Que LF, Lan Z, Wu WX, Wu JH, Lin JM, Huang ML. *J Power Sources*, 2014, 266: 440–447
- 17 Lan Z, Wu JH, Lin JM, Huang ML. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3948–3954
- 18 Ye MD, Xin XK, Lin CJ, Lin ZQ. *Nano Lett*, 2011, 11: 3214–3220
- 19 Yang HG, Sun CH, Qiao SZ, Zou J, Liu G, Smith SC, Cheng HM, Lu GQ. *Nature*, 2008, 453: 638–642
- 20 Cozzoli D, Kornowski A, Weller H. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14539–14548
- 21 Tetreault N, Horvath E, Moehl T, Brillet J, Smajda R, Bungener S, Cai N, Wang P, Zakeeruddin SM, Forro L, Magrez A, Gratzel M. *ACS Nano*, 2010, 4: 7644–7650
- 22 Saito Y, Kambe S, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S. *Sol Energy Mat Sol C*, 2004, 83: 1–13
- 23 Baglio V, Girolamo M, Antonucci V, Arico S. *Int J Electrochem Sci*, 2011, 6: 3375–3384
- 24 Adachi M, Murata Y, Takao J, Jiu JT, Sakamoto M, Wang FM. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14943–14949
- 25 Peng X, Feng YQ, Meng SX, Zhang B. *Electrochim Acta*, 2014, 115: 255–262
- 26 Lan Z, Wu JH, Lin JM, Huang ML. *J Mater Chem*, 2011, 21: 15552–15557

High-efficiency dye-sensitized solar cells based on single crystal TiO₂ nanoparticle photoanodes

Zhang Lan^{*}, Wanxia Wu, Lanfang Que, Jihuai Wu

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, Xiamen 361021, China

**Corresponding author (email: lanzhang@hqu.edu.cn)*

Abstract: Single crystal TiO₂ nanoparticles were synthesized by high temperature thermal treatment of TiO₂ nanotube arrays, which were prepared with potentiostatic anodization of Ti foils, in a closed environment. SEM images of samples with different time of thermal treatment revealed that the single crystal TiO₂ nanoparticles were regrown from TiO₂ nanotube arrays along with collapsing and disappearing of nanotube structure gradually. XRD pattern and high magnification TEM images showed that the synthesized TiO₂ nanoparticles were anatase single crystal. Photoanodes were fabricated by transferring the single crystal TiO₂ nanoparticle films from Ti foils to FTO glasses. Through optimizing thickness of the single crystal TiO₂ nanoparticle films, the highest power conversion efficiency of the DSSCs can attain to 8.66%, with the maximum monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency of 86.70%. Meanwhile, the presented preparation method is a kind of non-hydrothermal method, so it can overcome the output limitation of the hydrothermal method and give a facile way for large scale synthesis of high quality single crystal TiO₂ nanoparticles.

Keywords: dye-sensitized solar cell, single crystal TiO₂, photoanode, photon-to-electron conversion

doi: 10.1360/N032015-00160