TiO₂纳米管阵列太阳能电池薄膜材料及电池性能研究

刘艳彪 周保学* 熊必涛 白晶 李龙海

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240. *联系人, E-mail: zhoubaoxue@sjtu.edu.cn)

摘要 寻找一种新型微结构的纳晶半导体以替代无规则的纳晶半导体是染料敏化太阳能领域研究的一个重要方向, 其中有序的TiO₂纳米管结构是最近研究的热点. TiO₂纳米管阵列作为一种新型的纳米TiO₂材料, 由于其独特的阵列结构和优异的光电、氢敏特性, 引起了人们的广泛关注. 利用TiO₂纳米管阵列薄膜组装的染料敏化太阳能电池体系在AM1.5条件下光电转化效率已达到5.44%. 本文就国内外关于TiO₂纳米管阵列太阳能电池材料的制备方法及TiO₂纳米管阵列太阳能电池存在的问题和最新研究进展进行了介绍.

关键词 阳极氧化 TiO₂纳米管阵列 太阳能电池 组装 性能

作为利用太阳能的重要手段, 太阳能电池具有十分广泛的应用前景. 当前市场上的太阳能电池产品主要有晶体硅和非晶硅两种, 但两者均存在某些不尽人意之处, 前者制备工艺复杂, 成本高, 后者的寿命短, 效率低. 1991年, Grätzel等人^[1]研制出以过渡金属Ru的配合物为染料的纳米晶体TiO₂太阳能电池, 目前其最高光电转换效率在AM1.5条件下已达到11.04%^[2], 因其价格低廉、制作简单、效率较高等优点引起了广泛关注.

染料敏化太阳能电池是新一代低成本、高效率的太阳能电池, 一般由多孔纳米TiO₂薄膜组成的光阳极、镀铂对电极、染料敏化剂和电解质溶液(一般是I₃⁻/I⁻)组成, 结构如图1所示. 其工作原理主要是吸附在纳米TiO₂表面上的染料光敏化剂, 在可见光的作

用下, 电子通过吸收太阳光能而从基态跃迁到激发态. 染料的激发态能级略高于TiO₂导带能级, 电子会注入到能级相对较低的TiO₂导带, 被导电层收集后通过外回路回到对电极, 产生光电流. 被氧化的染料分子被电解质溶液中的I⁻还原为基态, 电解质中产生的I₃⁻又被电子还原为I⁻, 从而构成了一个电化学循环^[3~7].

影响染料敏化太阳能电池光电转化效率的主要因素包括染料对太阳光的高效吸收、光生电荷的快速分离和电子的快速传输等^[8]. 现有染料敏化纳米TiO₂太阳能电池在走向实用化方面仍存在着许多急需解决的技术关键, 特别是制备的电极材料和电极薄膜的可控性明显影响着电池的光电转化效率和稳定性. 寻找一种新型微结构的纳晶半导体以替代无规则的纳晶半导体是研究的一个重要方向, 其中有序的TiO₂纳米管结构是最近研究的热点.

2001年, Grimes等人^[9]首次提出了TiO₂纳米管阵列薄膜的制备方法, 采用阳极氧化在钛片表面制备了一层高度有序的纳米管阵列结构. 通过控制阳极氧化电压、电解质组成、pH和氧化时间等, 能够有效地控制TiO₂薄膜的微观结构参数, 如纳米管的管径、管长和管壁厚度等, 从而实现了制膜工艺的控制.

TiO₂纳米管阵列特殊的结构使其表现出许多优异的物理化学特性. 研究表明, TiO₂纳米管阵列表现出优越的室温氢敏特性^[10,11], 在室温下对于1 g/L H₂, 其灵敏度高达10⁸以上, 远远超出了现有其他材料的

图1 纳米TiO₂晶体太阳能电池结构示意图

2006-10-22 收稿, 2007-03-24 接受

国家自然科学基金(批准号: 20677039)、上海市纳米科技专项(批准号: 05nm05004)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0406)资助项目

氢敏活性;在光解水方面也表现出优越的光解水特性^[11,12],光量子效率高达16.25%。同时TiO₂纳米管阵列还表现出良好的光催化和光电催化性能,在降解某些难降解有机污染物,如五氯苯酚、环境激素双酚A(bisphenol A)等的过程中也显示出较高的活性^[13~15]。由于TiO₂纳米管整齐垂直地排列在导电基底上,这种结构使得光生载流子电荷的复合大大降低,有利于光生载流子的快速迁移,从而产生很强的光电性能。此外,TiO₂纳米管阵列薄膜与粉体纳米TiO₂薄膜相比具有更大的比表面积和更强的吸附能力,这有利于构成性能优良的TiO₂染料太阳能电池的电极薄膜。最近一些研究者^[16~23]报道了采用TiO₂纳米管阵列薄膜电极材料组装成的TiO₂染料太阳能电池表现出较好的光电性能。本文对国内外TiO₂纳米管阵列太阳能电池电极材料的制备、现存的问题及电池的最新研究进展进行了介绍。

1 TiO₂纳米管阵列的制备

传统的TiO₂纳米管的制备方法主要包括利用TiO₂粉末在一定浓度的碱性条件下反应的水热合成法^[24,25]及利用多孔氧化铝^[26,27]、氧化锌^[28]和有机聚合物^[29,30]等作为模板的模板合成法,采用最多的是碱性条件下的水热合成法和多孔氧化铝模板法。在利用多孔氧化铝制备TiO₂纳米管的过程中,纳米管的孔径往往较大,且模板法制备工艺复杂,生成纳米管的大小和形状取决于模板孔的尺寸和形状,在模板和纳米管的分离过程的后序工艺中往往会造成纳米管的形貌被破坏,重现性较差,产量也十分有限;水热法制得的纳米管不仅长度有限而且排列杂乱无章,反应过程一般需要在高温高压的条件下进行,而且反应所需时间也相对较长^[31]。这些纳米管均不适合直接作为纳米TiO₂太阳能电池电极薄膜的材料。

自2001年以来,Grimes^[9,32]和Schmuki^[33~36]等人研究了利用阳极氧化在钛片表面合成TiO₂纳米管阵列的方法。在低氧化电压下将钛片置于含氟的电解液内,经过阳极氧化,在钛片上形成一层分布均匀、排列整齐且高度有序的TiO₂纳米管阵列。该阵列具有3层结构^[37],最上面是TiO₂纳米管层,其次是致密的TiO₂阻挡层,最下层是钛金属基底。文献^[38~42]报道了利用多种电解质制备TiO₂纳米管阵列的方法,如HF, HAC/HF, H₃PO₄/HF, H₂SO₄/HF, FA/HF和DMSO/HF等。通过控制不同的试验参数可制备管长0.2~134 μm,管径20~200 nm,管壁厚10~70 nm的纳

米管阵列。文献^[9,43]除了报道了采用金属钛、钛合金在含氟介质中制备TiO₂纳米管阵列的研究工作外,还报道了沉积在玻璃表面金属钛的TiO₂纳米管阵列的制备研究^[18~20]。在导电玻璃表面上沉积一层Ti膜,于含氟介质中阳极氧化也可得到TiO₂纳米管阵列。本实验室先后研究了HF, C₆H₈O₇(柠檬酸)/HSO₄⁻/F⁻, DMSO/HF等不同电解条件下,阳极氧化电压、氧化时间、烧结时间和pH等对纳米管阵列的形成和微结构的影响,并研究了其形成机制。图2为本实验室在20 V阳极氧化电压下,pH 4的C₆H₈O₇/HSO₄⁻/F⁻介质中制备的TiO₂纳米管阵列^[44]。图3给出了有机电解质(DMSO/HF)制备的约12 μm厚钛基TiO₂纳米管阵列电极和磁控溅射约100 nm厚TiO₂薄膜电极,于4 mW/cm² UV光强下,在1 mol/L KOH溶液中的光电流响应曲线。由图3可以看出,钛基底TiO₂纳米管阵列在紫外光的照射下产生的短路光电流值很大,能够达到0.7 mA/cm²左右,比相同实验条件下磁控溅射制备的TiO₂薄膜电极产生的短路光电流值(小于0.05 mA/cm²)要高得多。这表明TiO₂纳米管阵列具更高的光电转化效率,在同样条件下可以生成更多的电子-空穴对。这种TiO₂纳米管阵列结构用于降解有机物时将会直接或间接形成更多的羟基(OH[·])自由基,从而加快有机物的氧化处理。此外,磁控溅射制备的

图2 TiO₂纳米管阵列的SEM图像
(a)俯视图;(b)侧视图

图3 钛基TiO₂纳米管阵列电极和磁控溅射TiO₂薄膜电极在1 mol/L KOH溶液中的光电流响应曲线
4 mW/cm²光强, UV 254

TiO₂薄膜电极的氧释放电位仅为0.8 V左右,而钛基底TiO₂纳米管阵列的氧释放电位则较高,达到2 V以上,这意味着在进行光电催化反应时,TiO₂纳米管阵列可以施加更高的偏电压,使光生电子更快地转移到电极表面,而不发生电解水的反应.因此钛基底TiO₂纳米管阵列的光电性质较为稳定,在光电催化、光解水等方面具有很大的应用潜力.

2 TiO₂纳米管阵列太阳能电池及性能

2006年Grimes研究小组^[20]报道了采用TiO₂纳米管阵列薄膜作为电极组装的染料敏化太阳能电池体系.通过阳极氧化制备的TiO₂纳米管阵列,经580℃烧结6 h后由无定形TiO₂转变成锐钛矿TiO₂,再经TiCl₄溶液处理并烧结后,浸泡N719染料,即得到太阳能电池的光阳极.对电极采用溅射少量Pt(1 nm左右)的透明掺F导电玻璃,将电解质注入对电极与钛基TiO₂纳米管阵列光阳极之间,就构成了太阳能电池.模拟太阳光由透明Pt对电极一侧射入(背光式),其组装示意图见图4所示.由于纳米管阵列和导电基体Ti一体化,不需另外制膜,且纳米管阵列结构可控,因而有利于电子在TiO₂纳米管与导电基体Ti之间的传输,降低了电荷复合程度. Grimes研究小组^[19]组装的膜厚仅6 μm的TiO₂纳米管阵列太阳能电池,在AM1.5的条件下开路电压高达 $V_{oc}=0.842$ V,短路电流 $J_{sc}=15$ mA/cm²,光电转换效率已达 $\eta=5.44\%$.但这种组装方式也有其不足之处,模拟太阳光直接从对电极侧面入射,Pt层以及电解质溶液会阻挡或吸收部分入射光而降低光生强度^[20]. Grimes研究小组^[18,19]还组装了另外一种方式(见图5),利用导电

图4 钛基TiO₂纳米管太阳能示意图

图5 玻璃基TiO₂纳米管太阳能电池示意图

玻璃表面沉积的Ti膜制备的纳米管阵列做光阳极,这种光阳极透明,能透过太阳光,可避免对电极Pt层以及电解质溶液对光强的影响.他们利用在导电玻璃表面制备的厚度仅为3.6 μm的TiO₂纳米管阵列薄膜做光阳极,组装太阳能电池.在AM1.5条件下其开路电压达 $V_{oc}=0.84$ V,短路电流 $J_{sc}=10.3$ mA/cm²,光电转换效率达 $\eta=4.7\%$.

通过测定电压衰减(voltage decay measurements)证实了TiO₂纳米管阵列与纳米晶TiO₂相比,更有利于电子在内部传输,产生的电荷复合更小^[18]. Wada研究小组^[17]通过测定电子扩散系数和电子寿命也得出了相似的结论. Frank研究小组^[23]通过对光电流强度的测定进一步认为纳米管阵列比纳米粒子具有更高的吸光效率. Djuricic研究小组^[22]同样利用阳极氧化的方法制备了TiO₂纳米管阵列光电极,在晶膜面积为0.785 cm²的电池上获得了3.28 mA/cm²的短路电流密

度.

目前TiO₂纳米管阵列染料敏化太阳能电池的光电转化效率还不高,作为一种新型的半导体薄膜材料仍有许多问题有待于进一步研究.现有报道的TiO₂纳米管阵列薄膜尚不超过 6 μm,这与传统纳晶薄膜 10~20 μm的最佳膜厚相比尚有一定的差距,这会限制染料的吸附和光的吸收,从而会影响电池的光电转化效率.此外,纳米管阵列薄膜的稳定性也直接决定太阳能电池的使用寿命.因此深入研究纳米管阵列的制备过程的影响因素,进一步优化TiO₂纳米管阵列薄膜的制备方法,特别是导电玻璃表面纳米管阵列薄膜的制备方法,提高纳米管的结构稳定性将有助于提高电池的光电性能.

3 展望

TiO₂纳米管阵列薄膜电极具有制备可控、比表面积大、光生载流子迁移快的特点,有助于克服当前纳米TiO₂染料敏化太阳能电池电极薄膜材料的不足.随着TiO₂纳米管阵列制备工艺水平的提高,TiO₂纳米管阵列太阳能电池的光电性能将会得到进一步提高,从而在纳米TiO₂染料敏化太阳能电池领域表现出重要的应用价值.

参 考 文 献

- 1 Regan B O, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353(4): 737—739 [\[DOI\]](#)
- 2 Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2004, 164: 3—14 [\[DOI\]](#)
- 3 杨天明, 李富友, 黄春辉. 染料敏化纳米晶太阳能电池. *化学通报*, 2002, (5): 292—296
- 4 Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2003, (4): 145—153
- 5 Grätzel M. Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells. *C R Chimie*, 2006, 9(5-6): 578—583
- 6 Grätzel M. The advent of mesoscopic injection solar cells. *Prog Photovoltaics*, 2006, 14(5): 429—442 [\[DOI\]](#)
- 7 王森, 杨雷, 周晓文, 等. 一种新型的准固态电解质在染料敏化太阳能电池中的应用. *科学通报*, 2006, 51(9): 1011—1015
- 8 张哲, 周保学, 葛伟杰, 等. 染料敏化纳米TiO₂薄膜太阳能电池中的电荷复合. *科学通报*, 2005, 50(18): 1929—1934
- 9 Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J Mater Res*, 2001, 16(12): 3331—3334 <https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-10-1102>
- 10 Varghese O K, Gong D W, Paulose M, et al. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure. *Adv Mater*, 2003, 15(7-8): 624—627 [\[DOI\]](#)
- 11 Paulose M, Shankar K, Yoriya S, et al. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. *J Phys Chem B*, 2006, 10(33): 16179—16184 [\[DOI\]](#)
- 12 Varghese O K, Paulose M, Shankar K, et al. Water-photolysis properties of micron-length highly-ordered titania nanotube-arrays. *J Nanosci Nanotech*, 2005, 5(7): 1158—1165 [\[DOI\]](#)
- 13 Quan X, Yang S G, Ruan X L, et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(10): 3770—3775 [\[DOI\]](#)
- 14 Xie Y B, Li X Z. Preparation and characterization of TiO₂/Ti film electrodes by anodization at low voltage for photoelectrocatalytic application. *J Appl Electrochem*, 2006, 36(6): 663—668 [\[DOI\]](#)
- 15 Jiang F, Zheng S R, Zheng Z, et al. Photo-degradation of Acid-red 3B dye catalyzed by TiO₂ nanotubes. *J Environ Sci*, 2006, 18(4): 783—787
- 16 Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, et al. Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes. *Electrochem Commun*, 2005, 7(11): 1133—1137 [\[DOI\]](#)
- 17 Ohsaki Y, Masaki N, Kitamura T, et al. Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, (7): 4157—4163
- 18 Mor G K, Karthik S, Paulose M, et al. Use of Highly-Ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2006, 6(2): 215—218 [\[DOI\]](#)
- 19 Paulose M, Shankar K, Varghese O K, et al. Application of highly-ordered TiO₂ nanotube-arrays in heterojunction dye-sensitized solar cells. *J Phys D-Appl Phys*, 2006, 39(12): 2498—2503 [\[DOI\]](#)
- 20 Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, 90(14): 2011—2075 [\[DOI\]](#)
- 21 Paulose M, Shankar K, Varghese O K, et al. Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes. *Nanotech*, 2006, 17(5): 1446—1448 [\[DOI\]](#)
- 22 Wang H, Yip C T, Cheung K Y, et al. Titania-nanotube-array-based photovoltaic cells. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(2): 023508 [\[DOI\]](#)
- 23 Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays. *Nano Letter*, 2007, 7(1): 69—74 [\[DOI\]](#)
- 24 马玉涛, 林原, 肖绪瑞, 等. TiO₂纳米管薄膜的制备及其光散射性能. *科学通报*, 2005, 50(17): 1824—1828
- 25 Miyauchi M, Tokudome H, Toda Y, et al. Electron field emission from TiO₂ nanotube arrays synthesized by hydrothermal reaction. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 043114 [\[DOI\]](#)
- 26 Cheng L F, Zhang X T, Liu B, et al. Template synthesis and char-

- acterization of WO_3/TiO_2 composite nanotubes. *Nanotech*, 2005, 16(8): 1341—1345 [\[DOI\]](#)
- 27 Lee S, Jeon C, Park Y. Fabrication of TiO_2 tubules by template synthesis and hydrolysis with water vapor. *Chem Mater*, 2004, 16(22): 4292—4295 [\[DOI\]](#)
- 28 Lee J H, Leu I C, Hsu M C, et al. Fabrication of aligned TiO_2 one-dimensional nanostructured arrays using a one-step templating solution approach. *J Phys Chem B Lett*, 2005, 109(27): 13056—13059 [\[DOI\]](#)
- 29 Jung J H, Kobayashi H, Kjeld J C, et al. Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO_2 structures. *Chem Mater*, 2002, 14(4): 1445—1447 [\[DOI\]](#)
- 30 Hoyer P. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, 1996, 12: 1411—1413 [\[DOI\]](#)
- 31 吴省, 蒋淇忠, 马紫峰, 等. 利用微波法合成二氧化钛纳米管. *无机化学学报*, 2006, 22(2): 341—345
- 32 Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *J Mater Res*, 2003, 18(11): 2588—2589
- 33 Jan M M, Saule A, Andrei G, et al. Smooth anodic TiO_2 nanotubes: Annealing and structure. *Phys Stat Sol*, 2006, 203(10): R67—R69 [\[DOI\]](#)
- 34 Macak J M, Tsuchiy H, Taveira L, et al. Smooth anodic TiO_2 nanotubes. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(45): 7463—7465 [\[DOI\]](#)
- 35 Hiroaki T, Schmuki P. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization. *Electrochem Commun*, 2005, 7(1): 49—52 [\[DOI\]](#)
- 36 Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. High-aspect-ratio TiO_2 nanotubes by anodization of titanium. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(14): 2100—2102 [\[DOI\]](#)
- 37 Lai Y K, Sun L, Zuo J, et al. Electrochemical fabrication and formation mechanism of TiO_2 nanotube arrays on metallic titanium surface. *Acta Phys-Chim Sin*, 2004, 20(9): 1063—1066
- 38 Beranek R, Hildebrand H, Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ electrolytes. *Electrochem Solid-state Lett*, 2003, 6(3): B12—B14 [\[DOI\]](#)
- 39 Tsuchiya H, Macak J M, Taveira L, et al. Self-organized TiO_2 nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes. *Electrochem Commun*, 2005, 7(6): 576—580 [\[DOI\]](#)
- 40 Bauer S, Kleber S, Schmuki P. TiO_2 nanotubes: Tailoring the geometry in $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HF}$ electrolytes. *Electrochem Commun*, 2006, 8(8): 1321—1325 [\[DOI\]](#)
- 41 Ghicov A, Tsuchiya H, Macak J M, et al. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochem Commun*, 2005, 7(5): 505—509 [\[DOI\]](#)
- 42 Cai Q Y, Paulose M, Varghese O K, et al. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *J Mater Res*, 2005, 20(1): 230—236 [\[DOI\]](#)
- 43 Zhao J L, Wang X H, Chen R Z, et al. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Commun*, 2005, 134(10): 705—710 [\[DOI\]](#)
- 44 郑青, 周保学, 白晶, 等. TiO_2 纳米管阵列及其应用研究进展. *化学进展*, 2007, 19(1): 117—122