热液法低温制备纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极

李成玉 林 原 李学萍* 王正平 马玉涛 周晓文 冯树京 肖绪瑞

(中国科学院化学研究所分子科学中心光化学重点实验室, 北京 100080; 哈尔滨工程大学化工学院, 哈尔滨 150001.

* 联系人, E-mail: al703@iccas.ac.cn)

摘要 用钛酸四丁酯前驱体与纳晶 TiO_2 颗粒组成的浆液通过简单便捷的热液法在低温下成功制备了纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极. 钛酸四丁酯水解生成的锐钛矿型 TiO_2 将纳晶 TiO_2 颗粒之间以及颗粒与导电基底之间牢固连接起来, 形成高度多孔、机械性能稳定的纳晶多孔薄膜. 用导电玻璃及柔性导电基底上制备的这种纳晶多孔薄膜电极组成染料敏化太阳能电池, 在 100 mW/cm^2 光照条件下, 光电转换效率分别达到 4.8% 和 1.9%.

关键词 纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极 钛酸四丁酯 热液法 低温制备 染料敏化太阳能电池

自 1991 年 Grätzel 等人发明染料敏化太阳能电池以来, 这种以纳晶 TiO_2 多孔薄膜为基础的新型太阳能电池成了国内外研究的热门课题^[1~3]. 制备纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极的传统方法是先将 TiO_2 胶体溶液涂敷在导电玻璃基底上, 再经过高温烧结(400~450 °C)使 TiO_2 颗粒之间以及 TiO_2 颗粒与导电基底之间结合牢固形成良好的电接触, 并且可以去除有机残留物, 从而提高纳晶 TiO_2 多孔薄膜内电子的输运速度及电极的稳定性^[4]. 但玻璃重量大, 易破碎, 给染料敏化太阳能电池的实际应用带来了很大的不便. 近年来, 柔性导电基底以其重量轻、可随意变形以及可实现卷轴式连续生产等特点引起了人们的广泛关注^[5,6]. 但柔性导电基底的耐热温度在 150 °C 左右, 不能经受传统制备方法中的高温烧结^[7]. 为了避免对柔性导电基底的破坏, 低温制备是解决这一问题的关键途径. 文献报道中采用了化学沉积法^[8]、机械压膜法^[9]、电泳沉积法^[9]和胶体涂膜直接低温烧结^[6]等方法在低温下制备纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极. 但由于这些方法得到的纳晶 TiO_2 多孔薄膜具有较大的内阻, 大大影响了电池的光电性能^[6]. Zhang 等^[4]则采用低温水热法制备纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极, 电池的光电转换效率高于上述几种方法. 但这种方法需在密闭的压力体系中进行且反应时间较长. 热液法是一种简单便捷的低温制备方法^[10], 它可以用于非密闭体系, 在温度为 100 °C 或低于 100 °C 的常压条件下进行, 适合于电池的大面积制备和规模化生产.

本文以钛酸四丁酯前驱体与纳晶 TiO_2 组成的浆液, 用热液法分别在导电玻璃基底及柔性基底上成功制备了纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极, 并对工艺条件参

数进行了优化. 用这些电极组装的染料敏化太阳能电池获得了较高的光电转换效率.

1 实验

() 纳晶 TiO_2 薄膜电极的制备. 取 3.6 g 1 mol/L 钛酸四丁酯正丁醇溶液与适量的商品纳晶 TiO_2 粉末 P25(Degussa 公司, 平均直径 25 nm) 经过 2 h 充分搅拌得到具有适当粘度的浆液, 然后用涂敷法均匀涂到清洗干净的导电玻璃基底(FTO, 方块电阻 30 Ω , 黑龙江哈克新能源有限公司)或柔性导电基底(PET/ITO, 方块电阻 90 Ω , 深圳昂志薄膜科技有限公司)上, 制得 TiO_2 薄膜电极.

() 电极的热液法低温处理及染料敏化. 将 TiO_2 薄膜电极放于盛满蒸馏水的非密闭容器中, 在温度为 100 °C 条件下, 加热 4 h. 热处理后的电极从蒸馏水中取出后在 100 °C 下加热 1 h, 随即浸于 5×10^{-4} mol/L 4,4'-二羧酸联吡啶染料(顺二硫氰根-双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)合钌())的无水乙醇溶液中, 吸附 12 h.

() 染料敏化太阳能电池的制备. 在室温下将组成为 0.5 mol/L LiI/0.05 mol/L I_2 /0.5 mol/L 四特丁基吡啶/三甲氧基丙腈的电解质溶液涂到染料敏化纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极表面, 将金属铂片覆盖其上, 组装成染料敏化太阳能电池.

() 表征与测量. 用 Hitachi S-4300F 型扫描电子显微镜(SEM)观察 TiO_2 薄膜的表面形貌及微结构. 膜厚用 LG-1 型测厚仪测定. TiO_2 纳晶薄膜的染料吸附量用 UV-120-2 型分光光度计测量吸收光谱后再经计算获得^[4]. 用 Rigaku D/max2500 型 X 射线多晶衍射仪测定 TiO_2 薄膜的结晶性能. 电池的光电性能用 273

型恒电位仪及 3036 型 x-y 记录仪在室温下测量. 光源为卤钨灯, 光强采用 UV-A 型紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂)测量, 入射光强为 100 mW/cm^2 , 光照面积为 0.2 cm^2 .

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 薄膜结晶性能的 XRD 表征

由图 1 的 X 射线衍射谱图(XRD)可看出, 不含 P25 的钛酸四丁酯正丁醇溶液在空气中室温下干燥后形成的膜没有出现任何衍射峰(曲线 1), 这表明钛酸四丁酯在空气中室温下水解生成的 TiO_2 是无定形的. 同样的膜在空气中 100°C 下加热 4 h, 仍然没有衍射峰存在(曲线 2), 这进一步说明单纯直接加热不能使钛酸四丁酯水解后产生的 TiO_2 颗粒晶化. 然而, 同样的膜经热液法处理后情况就不一样了. 如将膜放在蒸馏水中在 25°C 下加热 4 h, 在图上就可明显看到衍射峰(曲线 3), 它表明经过这种热处理后无定形 TiO_2 颗粒开始晶化. 当同样的膜放入蒸馏水中在 100°C 下加热 4 h 后, 图中就出现了明显的锐钛矿特征衍射峰(曲线 4), 说明钛酸四丁酯水解产生的无定形 TiO_2 颗粒已完全晶化, 其晶型为锐钛矿型.

图 1 由钛酸四丁酯正丁醇溶液干燥得到并经不同处理后膜的 X 射线衍射谱图

1. 1 mol/L 钛酸四丁酯正丁醇溶液在空气中室温干燥 4 h 后制得的厚膜; 2. 同样的膜在空气中 100°C 下加热 4 h; 3. 同样的膜放在蒸馏水中 25°C 下加热 4 h; 4. 同样的膜放在蒸馏水中 100°C 下加热 4 h

本文用钛酸四丁酯前驱体与 P25 组成的浆液在导电基底上所制备的 TiO_2 纳晶薄膜电极具有良好机械稳定性、不溶于水(醇)及电解质溶液. 因此用热液法进行低温热处理时, TiO_2 薄膜电极可以完全浸没在

100°C 的水中, 水热反应可以在液/固界面上充分进行. 钛酸四丁酯前驱体室温水解生成的无定形 TiO_2 按照“溶解-结晶机理”^[10]可完全晶化为锐钛矿晶型.

2.2 热液法处理前后 TiO_2 薄膜的表面形貌

热液法热处理前后 TiO_2 薄膜表面形貌的变化通过 SEM 观察. 从图 2 清楚可见, 未经热处理的 TiO_2 薄膜(a)具有非多孔结构, 其中所加 P25 颗粒似乎被钛酸四丁酯室温水解生成无定形产物覆盖或包围. 热处理后, 薄膜(b)变得明显高度多孔, 颗粒平均直径约为 25 nm , 与 P25 颗粒的尺寸正好相符. 这表明 P25 颗粒被钛酸四丁酯在热液法处理后水解生成的非常薄层的锐钛矿型 TiO_2 所包裹. 水解所生成的 TiO_2 起到胶粘作用将 P25 纳晶 TiO_2 颗粒之间以及颗粒与导电基底之间牢固连接起来形成高度多孔、机械性能稳定的纳晶多孔薄膜.

图 2 热液法热处理(100°C 下 4 h)之前(a)和之后(b) TiO_2 薄膜的表面形貌

2.3 热液法低温制备纳晶 TiO_2 多孔薄膜的条件参数对电池光电性能的影响

(1) 浆液中 P25 的含量对电池光电性能的影响.

从表 1 列出的数据可以看出, 制备纳晶 TiO_2 薄膜的浆液中加入适量的 P25 使电池的短路光电流(I_{sc})、开路光电压(V_{oc})和光电转换效率(η)均得到明显提高. 当 P25 为 0.8 克时, I_{sc} , V_{oc} 及 η 均达到最大; 继续增加 P25 含量, I_{sc} , V_{oc} 及 η 则随之下降. 这是因为在其他条件固定不变时, P25 含量的增加使浆液的粘度增大, 所制得的薄膜厚度增加, 染料吸附量增加, 光电性能也逐渐提高. 但当 P25 的含量增大到一定程度时(1.0 克), 薄膜明显增厚, 电子在膜内的传输速度大大减缓, 因此电池的光电性能下降. 同时, P25 含量过多时, 水解生成的 TiO_2 不足以使薄膜内所有 P25 纳晶 TiO_2 颗粒之间以及与导电基底之间形成牢固的接触, 薄膜的机械强度也会因此下降.

(2) 热处理温度对电池光电性能的影响. 图 3 说明电池的光电性能随热处理温度的变化. 随着温度由 25 升至 100, 电池的 I_{sc} , V_{oc} 及 η 均明显增大. 上述 XRD 分析结果已经表明, 升高温度有利于钛酸四丁酯水解反应的进行, 有利于水解生成的无定形 TiO_2 完全晶化成为锐钛矿型结晶. 因此所制得的

图 3 热液法热处理温度对电池光电性能的影响
热处理时间: 4 h

TiO_2 薄膜电极的内阻减小, 电池的光电性能显著提高.

(3) 热处理时间对电池光电性能的影响. 从图 4 可知随着热液法热处理时间增长, 电池的光电性能由开始增加到 4 h 后逐渐趋于平缓. 这是因为热液法过程实质上也是一种水热反应过程, 只是在非密闭体系常压条件下进行. 按照“溶解-结晶机理”, 较长的水热时间对形成晶型完整的纳米 TiO_2 结晶是有利的, 与升高热处理温度的影响一样, 也会提高电池的光电性能. 考虑到电池的制备成本, 热处理时间不宜过长, 一般选择 4 h. 此条件下电池的效率可达 4.82%, 与热处理 12 h 的电池效率 4.88% 十分相近.

图 4 热液法热处理时间对电池光电性能的影响
热处理温度: 100

2.4 用不同导电基底制备的电极经热液法处理后组装电池的光电性能

图 5 比较了在 FTO 玻璃及 PET/ITO 柔性基底上所制备的电池的光电流、光电压特性. 由于导电基底材料自身特性的差异, 两种电池呈现出不同的光电

表 1 浆液中 P25 的含量对电池光电性能的影响

P25/g	短路光电流/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	开路光电压/V	光电转换效率/%	填充因子	膜厚/ μm	染料吸附量/ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.4	2.5	0.60	1.1	0.75	4.5	5.0×10^{-8}
0.6	5.5	0.76	3.0	0.74	6.0	8.0×10^{-8}
0.8	8.8	0.77	4.8	0.71	8.5	1.4×10^{-7}
1.0	5.6	0.74	3.0	0.72	13.0	1.6×10^{-7}

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2005-50-6-527>

图5 用不同导电基底制备的电极经热液法处理(100 ℃, 4 h)后组装电池的光电流-光电压曲线
1. 导电玻璃基底(FTO); 2. 柔性导电基底(PET/ITO)

性能. 与前者电池相比, 后者电池具有较低的 I_{sc} , FF 及较高的 V_{oc} . 这是因为 PET/ITO 与 TiO_2 薄膜之间电荷传递速度较慢导致 I_{sc} 减小. PET/ITO 与电解液之间电荷传递速度较慢, 减少了电子与 I^- 复合机会使得 V_{oc} 增大. PET/ITO 基底的高电阻明显降低了电池的 FF. 因此, 柔性电池总的光电转换效率低于前种电池.

用热液法在低温下成功制备了机械性能稳定、高度多孔的纳晶 TiO_2 薄膜电极. 这种低温制备方法简单易行, 适合于大面积电极制备和规模化生产. 采用的钛酸四丁酯前驱体不腐蚀破坏柔性导电基底, 特别适合柔性电池的应用. 通过对热液法水热过程条件参数的优化, 在 FTO 及 PET/ITO 基底上制备的染料敏化电池的光电转换效率在入射光强 100 mW/cm^2 条件下分别达到了 4.8% 及 1.9%. 进一步合理优化制备条件参数, 降低导电基底尤其是柔性基底的电阻, 电池的效率有望获得更大的提高.

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划(批准号:

G2000028205)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA302403)和国家自然科学基金创新群体(批准号: 50221201)资助项目.

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*, 1991, 353: 737~739[DOI]
- 2 Barbe C J, Arendse F, Grätzel M, et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(12): 3157~3171
- 3 Zaban A, Aruna S T, Tirosh S, et al. The effect of the preparation condition of TiO_2 colloids on their surface structures. *J Phys Chem B*, 2000, 104(17): 4130~4133[DOI]
- 4 Zhang D S, Yoshida T, Minoura H. Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid/gas interface. *Adv Mater*, 2003, 15: 814~817[DOI]
- 5 Lindstrom H, Holmberg A, Magnusson E, et al. A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature. *J Photochem and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 145: 107~112[DOI]
- 6 Longo C, Freitas J, DePaoli M A. Performance and stability of TiO_2 /dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte. *J Photochem and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 159: 33~39[DOI]
- 7 Lindstrom H, Holmberg A, Lindquist S E, et al. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates. *Nano Lett*, 2001, 1: 97~100[DOI]
- 8 Kim K J, Benkstein K D, Frank A J, et al. Characteristics of low-temperature annealed TiO_2 film deposited by precipitation from hydrolyzed $TiCl_4$ solutions. *Chem Mater*, 2002, 14(3): 1042~1047[DOI]
- 9 Miyasaka T, Kijitori M, Murakami T N, et al. Efficient nonsintering type dye-sensitized photocells based on electrophoretically deposited TiO_2 layers. *Chem Lett*, 2002, 1250~1251
- 10 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用(第2版). 北京: 化学工业出版社, 2003. 88~93

(2004-10-19 收稿, 2004-12-14 收修改稿)