

柔性染料敏化太阳能电池多孔纳米 TiO₂ 薄膜的制备

王岳, 吴季怀*, 兰章, 肖尧明, 李庆北, 彭福国, 林建明, 黄妙良

环境友好功能材料教育部工程研究中心, 功能材料福建省高校重点实验室, 华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362021

*联系人, E-mail: jhwu@hqu.edu.cn

2011-01-27 收稿, 2011-04-21 接受

国家高技术研究发展计划(2009AA03Z2470974)和国家自然科学基金(50842027)资助项目

摘要 以商用二氧化钛(P25)为原料, 无水乙醇和蒸馏水为分散剂, 并加入少量的异丙醇钛(TTIP)制备二氧化钛浆体. 水热前, 延长浆体搅拌时间对抑制薄膜的开裂有一定作用, 实验发现搅拌 48 h 较为合适. 少量的 TTIP 加入后, TiO₂ 颗粒之间的化学连接性以及 TiO₂ 薄膜与基底的黏结性明显增强. 研究发现紫外处理 TiO₂ 薄膜时间为 2 h 时效果最佳, 不仅去除了其中的有机物, 而且由此引起的轻微加热对去除薄膜中的少量水分也起了关键作用. 经过 TEM, XRD, SEM 和电池性能的测试及表征, 结果显示: TTIP 水解生成的是锐钛矿型的 TiO₂, 当加入 TTIP 的摩尔百分含量为 6% 时, 电池性能较好. 在 100 mW cm⁻²(AM 1.5)模拟太阳光辐照下, 该电池的光电转换效率达到 3.84%, 开路电压、短路电流和填充因子分别为 0.769 V, 7.20 mA cm⁻² 和 0.686.

关键词

柔性染料敏化太阳能电池
二氧化钛薄膜
异丙醇钛
紫外光处理

自 1991 年染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSC)问世以来, 经过多年的发展, 其光电转化效率已高达 11%^[1,2]. DSSC 主要由导电基底、纳米多孔氧化物薄膜、染料敏化剂、电解质和对电极构成. 其基底多为导电玻璃, 而玻璃具有质量重和易破碎等缺点限制了 DSSC 的应用. 用柔性导电塑料薄膜代替导电玻璃组装成柔性 DSSC, 这种电池具有重量轻、挠性好、抗冲击强、成本低、可进行各种形状或表面设计等优点, 并且可采用成卷连续生产, 快速涂布等技术进行大面积生产, 降低生产成本, 使得这种电池具有更强的竞争力, 成为近年 DSSC 研究的新热点^[3-6].

传统 TiO₂ 薄膜电极的制备方法是采用高温烧结半导体纳米粒子. 在此方法中, 为了获得无裂纹和良好黏附性多孔结构的薄膜, 通常在胶体中加入有机表面活性剂, 它能抑制粒子结块并减少在高温烧结过程中的压力. 高温烧结(>400℃)可以去除 TiO₂ 薄膜中的有机物, 并且有利于促进 TiO₂ 颗粒之间的化

学连接^[7]. 然而, 高温烧结不允许在塑料薄膜基底上使用. 因此, 在低温条件下制备 TiO₂ 薄膜电极成为影响柔性 DSSCs 发展的关键因素. 在胶体中无任何有机表面活性剂, 通过降低烧结温度(<150℃)低温制备多孔 TiO₂ 薄膜. 然而, 与传统制备方法相比, 采用低温制备的多孔薄膜性能要差很多. 与高温下相比, 低温条件下存在 TiO₂ 颗粒之间连接的不完整性以及 TiO₂ 薄膜与基板的黏结性较差等问题. 为了解决低温条件下制备 TiO₂ 薄膜电极存在的问题, 在这方面人们已经作出一些努力^[8-12]. Zhang 等人^[8]以 P25, 异丙醇钛和无水乙醇为原料制备 TiO₂ 薄膜, 经过紫外-臭氧处理后, 发现有机物含量降低, 电池的效率达到 3.27%; Uchida 和 Hart 等人用微波处理 TiO₂ 薄膜, 电池的效率分别达到 2.16%^[9]和 2.44%^[10]; Ma 等人充分利用高温条件下制备 TiO₂ 薄膜的优势, 将陶瓷基片上制备的 TiO₂ 薄膜在 500℃下处理 30 min, 然后转移到柔性基底上, 通过加压法制备厚度为 8~10 μm 的 TiO₂ 薄膜, 电池效率高达 5.7%^[11]; 我们

课题组以 P25, 蒸馏水和无水乙醇为原料制备 TiO₂ 薄膜, 经过 100℃ 低温烧结和紫外光照射处理后, 电池的效率效率达到 3.4%^[12].

本文以 P25, 蒸馏水和无水乙醇为原料, 并加入少量的异丙氧醇钛混合搅拌, 经过水热处理后制备 TiO₂ 浆体, 采用刮涂法, 在低温条件下在 ITO/PEN 基底上制备出 TiO₂ 薄膜, 以镀铂 ITO/PEN 为对电极, 以 N719 为染料, 以碘、碘化锂、四丁基碘化铵、4-特丁基吡啶和无水乙腈为电解质, 制备出高效柔性染料敏化太阳能电池. 在 100 mW cm⁻² 的模拟太阳光照射条件下, 该电池的光电转换效率达到 3.84%.

1 实验

1.1 实验原料与仪器

乙醇、碘、碘化锂、四正丁基碘化铵、4-特丁基吡啶、无水乙腈; 商用二氧化钛(P25, 德国), 异丙氧醇钛(95%, Aldrich corporation); 敏化染料 N719(*cis*-di(thiocyanato)-N, N'-bis (2,2'-bipyridyl-4-carboxylic acid-4-tetrabutylammonium carboxylate)ruthenium (II), SOLARONIX SA.); 导电柔性基片 ITO/PEN(12/cm², 日本 Peccell 公司); 柔性对电极 Pt-ITO/PEN(5/cm², 日本 Peccell 公司); 可控温磁力搅拌器(CMAGHS4, 德国 IKA); 马弗炉(上海光地仪器设备有限公司); 100 W 氙灯(XQ-100 W, 上海电光器件有限公司); 扫描电子显微镜(SEM) S-4800(日本日立公司); 透射电子显微镜(TEM) H-7650(日本日立公司); 紫外高压汞灯(V8-30 W, 通用国际照明集团); 电化学分析仪/工作站 CHI660C(上海辰华仪器有限公司); 数字式黏度计 NDJ-8S(上海尼润智能科技有限公司).

1.2 TiO₂ 纳晶薄膜电极的制备

取一定量的 P25(由 30%的金红石和 70%锐钛矿组成, 颗粒大小 25nm 左右)置于马弗炉中 450℃ 煅烧 30 min, 得到预处理的 P25^[8]. 将预处理的 P25, 无水乙醇和去离子水按摩尔比 1:5:1 于锥形瓶中, 放在可控温磁力搅拌器上常温搅拌. 制备 6 种上述 TiO₂ 浆体, 分别加入少量异丙氧醇钛(TTIP), 其中 TTIP 摩尔百分含量分别为: 0, 2%, 4%, 6%, 8%和 10%. 搅拌一定时间后置于高压反应釜(填充度小于 80%)中, 在温度 185℃ 水热处理 12 h, 自然冷却到室温, 得到几种不同的 TiO₂ 浆体. 使用前, 超声 0.5 h 后即可涂膜.

将导电柔性基片 ITO/PEN 剪裁后浸泡在 50%的乙醇溶液中, 24 h 后取出, 在 95%的乙醇液中反复荡洗数次, 以清洗基片表面杂质, 最后保存在无水乙醇中备用, 使用前吹干即可.

将洗净的 ITO/PEN 柔性导电基底四边用透明胶带覆盖, 通过控制胶带的厚度来控制 TiO₂ 薄膜的厚度^[13,14], 中间留出约 0.5 cm×0.4 cm 的面积, 用刮刀法将 TiO₂ 浆体平铺在留出的空间中. 在空气中自然晾干后, 经过紫外光照射处理一段时间^[8,15,16]. 将该基板浸泡于染料 N719 溶液中 24 h 以上, 使染料充分地吸附在 TiO₂ 薄膜上, 取出后用乙醇浸泡数分钟, 洗去吸附在表面的染料, 在暗处自然晾干, 得到染料敏化柔性二氧化钛 ITO/PEN 薄膜电极.

1.3 柔性 DSSC 的组装

以 ITO/PEN 柔性染料敏化 TiO₂ 纳晶多孔薄膜为光阳极, 以镀铂 ITO/PEN 为对电极, 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 M(mol/L), 碘 0.1 mol L⁻¹, 碘化锂 0.1 mol L⁻¹, 4-特丁基吡啶 0.5 mol L⁻¹, 溶剂为无水乙腈, 封装后得到染料敏化太阳能电池.

1.4 电池的光电性能测量

柔性太阳能电池的光电性能通过在 100 mW cm⁻² 的光强下测定电池的 *J-V* 曲线来获得. 电池性能指标主要包括: 短路电流密度(*J_{SC}*), 开路电压(*V_{OC}*), 填充因子(*FF*)和光电转化效率(*η*)等四个参数. 具体测试方法: 采用 100 W 氙灯作为太阳光模拟器, 其入射光强 *P_{in}* 为 100 mW cm⁻², 在室温下用电化学分析仪/工作站进行测量, 测出伏安曲线(*V-J*). *J_{SC}* 和 *V_{OC}* 可以由 *J-V* 曲线直接读出, 填充因子 *FF* 和总光电转化效率 (*η*) 可以用下式计算得到:

$$ff = \frac{P_{max}}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{J_{mp} \times V_{mp}}{J_{SC} \times V_{OC}}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times ff}{P_{in}}, \quad (2)$$

式(1)及(2)中 *V_{mp}* 和 *J_{mp}* 为最大输出功率 *P_{max}* 时对应的电压和电流, *V_{OC}* 和 *J_{SC}* 为电池的开路电压和短路电流, *P_{in}* 为入射光强.

1.5 表征与分析

用 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪

(XRD, CuK α), 对加入不同量异丙氧醇钛(TTIP)TiO₂浆体干燥后的粉末进行分析. 用透射电子显微镜(TEM)H-7650(日本日立公司)和扫描电子显微镜(SEM)S-4800N(日本日立公司)观察 TiO₂ 薄膜的形貌.

2 结果与讨论

2.1 浆体搅拌时间对薄膜表面形貌的影响

均一稳定的浆体对抑制薄膜开裂起到一定的作用^[17], 延长搅拌时间能够使 P25 在水和乙醇中分散更均匀. 为了得到高度均一稳定的 TiO₂ 浆体, 我们尽量延长浆体搅拌时间. 本文研究了加入 TTIP 的量为 6%(注: 以下所说的加入 TTIP 的量都是摩尔百分含量), 使用搅拌时间分别为 0, 24, 48, 72 和 96 h 时的几种浆体涂膜, 自然晾干. 实验发现: 当浆体搅拌时间低于 48 h, TiO₂ 薄膜会有明显的开裂现象出现(图 1(a)是浆体搅拌时间为 24 h 时 TiO₂ 薄膜的 SEM 图片); 当浆体搅拌时间长于 48 h, TiO₂ 薄膜表面几乎没有裂纹出现(图 1(b)是浆体搅拌时间为 48 h 时 TiO₂ 薄膜的 SEM 图片).

表 1 是浆体在不同搅拌时间下, 水热处理 12 h 后, TiO₂ 浆体的黏度值. TiO₂ 浆体在不搅拌的条件下, 黏度很小, 这表明 TiO₂ 团聚颗粒较大, 比表面积较小, 易出现开裂现象. 当搅拌时间增加时, 黏度显著增大. 当搅拌时间增加到 48 h 以后, 浆体的黏度保持在 8000 mPa s 左右, 这表明 TiO₂ 颗粒分散均匀, 比表面积增大, 使得黏度增大, 所以得到的 TiO₂ 薄膜表面平整无开裂现象. 实验表明浆体黏度在 8000 mPa s 时利于成膜, 综合各种因素我们认为选择搅拌

48 h 的浆体为宜, 以下实验浆体搅拌时间均为 48 h.

2.2 异丙氧醇钛的掺入量对电池性能的影响

为了提高 TiO₂ 颗粒之间的化学连接性以及 TiO₂ 薄膜与柔性基底的黏结性, 我们在制备 TiO₂ 浆体时加入少量的异丙氧醇钛(TTIP). 图 2 是加入 TTIP 的摩尔百分含量为 6%时, 从柔性基底上刮下的 TiO₂ 薄膜的 TEM 图片. TEM 图片显示, 薄膜中的 TiO₂ 粒子在 25 nm 左右, 当加入少量的 TTIP 时, TiO₂ 粒径没有变化, 这表明 TTIP 水解生成的是锐钛矿相或者金红石相. 如图 3(图中从下到上依次是 TTIP 的摩尔百分含量分别为 0, 2%, 4%, 6%, 8% 和 10% 时 TiO₂ 浆体干燥后的粉末所得的 XRD 图谱)所示, XRD 分析也显示没有 TiO₂ 的其他相(如板钛矿相)的出现. 同时 TEM 图片还显示, 加入少量的 TTIP 后, 提高了 TiO₂ 纳米粒子的连接性能.

在 P25, 无水乙醇和去离子水摩尔比例固定的条

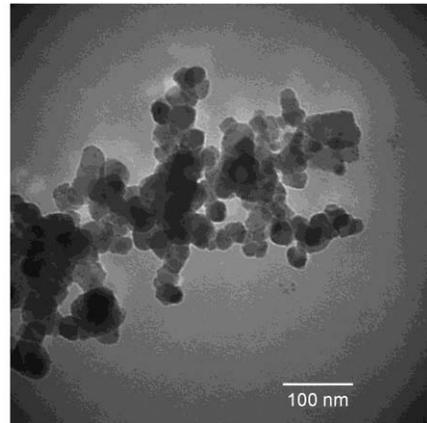


图 2 TTIP 的摩尔百分含量为 6% 时的 TEM 图片

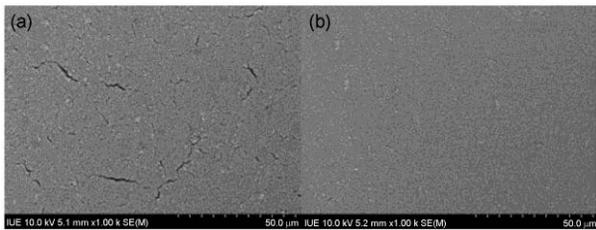


图 1 (a), (b) 分别是浆体搅拌时间为 24 和 48 h 时, TiO₂ 薄膜的 SEM 图片

表 1 不同搅拌时间下浆体的黏度值

搅拌时间(h)	0	24	48	72	96
黏度(mPa s)	238.7	4687.3	7965.6	8055.9	8673.8

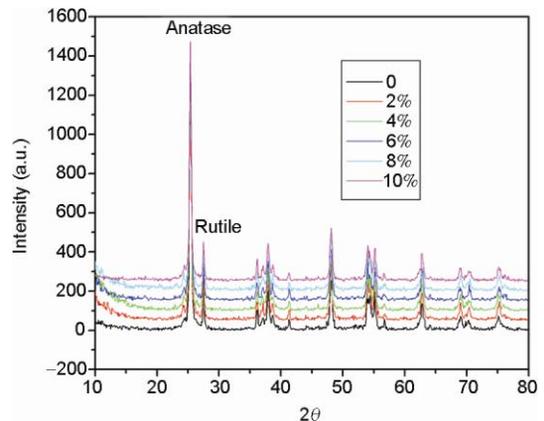


图 3 加入不同量的 TTIP 时, TiO₂ 粒子的 XRD 图谱

件下,当加入少量的 TTIP 后,为了得到性能较好的 TiO₂ 薄膜电极,我们对 TTIP 与 P25 的摩尔比进行了优化.当加入 TTIP 的摩尔百分含量分别为: 0, 2%, 4%, 6%, 8%和 10%时,制备得到 TiO₂ 薄膜电极,经过紫外光照射处理 2 h 后,所组装的柔性染料敏化太阳能电池的开路电压、短路电流密度、填充因子和总的光电转换效率如表 2 所示.

表 2 显示,少量 TTIP 加入后,开路电压由 0.721 V 增加到 0.76 V 左右;填充因子也略有提高.短路电流密度随着 TTIP 含量增大而增大,当加入 TTIP 量为 6%时短路电流密度最大,达到 7.20 mA cm⁻².当加入 TTIP 的量继续增大时,短路电流密度开始降低.图 4(a)和 (b)分别为加入 TTIP 的量为 6%和 10%时, TiO₂ 薄膜的 SEM 图片.图 4(a)显示,在加入 TTIP 的量为 6%时, TiO₂ 颗粒大小均匀,粒子大小在 25 nm 左右,与 P25 粒子大小相同,没有无定形的结构出现.它表现出多孔形态,这种多孔结构有利于染料的吸附. TiO₂ 颗粒之间连接性也较好,这对电子的传输有利,所以能够得到高的光电流和高的光电转换效率.图 4(b)显示,当加入 TTIP 的量为 10%时, TiO₂ 颗粒出现团聚现象,孔隙率下降,所以表现出光电流降低以及电池性能下降.

2.3 紫外光处理 TiO₂ 薄膜对电池性能的影响

由于在一般环境条件下,异丙氧醇钛的水解是不完全的,即使 TiO₂ 颗粒经过预处理后也可能在薄膜中引入一些有机物.因此我们尝试通过紫外光照射来进一步去除薄膜中的有机物.这种方法常常用于清洁基底和/或去除合成有序多孔硅薄膜中的有机物和制备自主装单层膜^[18,19].2004 年, Murakami 等人^[20]报道了用紫外线照射法辅助化学气相沉积法和电泳沉积法制备二氧化钛薄膜,从而大幅提高柔性 DSSCs 的光电流和光电压^[20].表 3 是加入 TTIP 量为最优的 6%(样品 A)和未加 TTIP(样品 B)时,紫外光处理 TiO₂ 薄膜的时间对电池性能的影响.

从表 3 和图 5 可以看出,随着紫外光处理 TiO₂ 薄膜的时间增加,电池的开路电压略有升高,短路电

表 2 不同的 TTIP 摩尔百分含量对电池性能的影响

TTIP 的量 (%)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
0	6.19	0.721	0.641	2.86
2	6.70	0.760	0.655	3.33
4	6.89	0.763	0.669	3.52
6	7.20	0.769	0.686	3.84
8	6.92	0.763	0.681	3.60
10	6.28	0.755	0.644	3.05

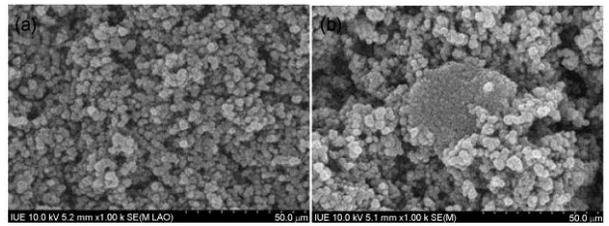


图 4 (a), (b) TTIP 的含量分别为 6%和 10%时 TiO₂ 薄膜的 SEM 图

表 3 紫外光处理 TiO₂ 薄膜时间对电池的性能的影响

样品	时间 (h)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
A	0	4.85	0.730	0.624	2.21
	1	6.49	0.747	0.671	3.25
	2	7.20	0.769	0.686	3.84
	3	6.44	0.772	0.677	3.59
B	4	6.17	0.757	0.661	3.08
	0	5.23	0.697	0.571	2.08
	2	6.19	0.721	0.641	2.86

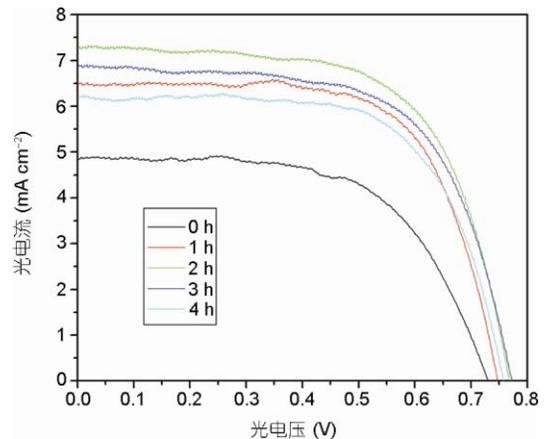


图 5 TTIP 的摩尔百分含量 6%时,随着紫外光照射时间增加,电池的光电流密度-光电压曲线

流密度、填充因子和效率提高明显.图 5 中曲线不平整,偶有忽高忽低的现象可能是由光强小幅波动或者 TiO₂ 薄膜厚度不均匀造成的.当紫外光处理 TiO₂ 薄膜的时间为 2 h 时,电池的性能较好,效率最高.当紫外处理 TiO₂ 薄膜的时间继续增加时,短路电流密度、填充因子和效率开始下降.这是因为紫外线处 TiO₂ 薄膜的同时,它能够引起薄膜轻微的加热.在短时间内这种轻微的加热不足以破坏 PET 膜和 ITO 层, TiO₂ 薄膜和 ITO/PEN 基底接触也较好,而且这也有利于去除 TiO₂ 薄膜中的乙醇和少量的水,而这两者都是影响电池性能的重要因素.当紫外光处理 TiO₂ 薄膜时间足够长时,就会对 TiO₂ 薄膜和基底接触有一定的破坏作用.实验中发现,当紫外光处理 TiO₂ 薄

膜的时间较短时, TiO₂薄膜和基底接触较好, TiO₂薄膜不易从基底上刮下来. 紫外光处理 TiO₂薄膜的时间达到 2 h 时, 薄膜中的有机物几乎完全去除, 而且对 TiO₂薄膜和基底接触影响较小, 因此组装的电池性能较好. 当紫外光处理 TiO₂薄膜的时间达到 4 h 时, TiO₂薄膜很容易地就从基底上刮下来. 这说明由长时间的紫外光照射引起的微热导致 TiO₂薄膜和基底接触较差, 因而影响了电子的传输, 从而电池的性能下降.

3 结论

以 P25 为原料, 以无水乙醇和蒸馏水为分散剂,

加入少量的异丙醇钛(TTIP)后搅拌 48 h, 使用经过水热处理后浆体涂膜, 制备无裂纹的 TiO₂薄膜. 加入少量的 TTIP 后, TiO₂之间的化学连接性以及 TiO₂薄膜与 ITO/PEN 基底之间的黏结性明显增强. 经过对 TTIP 的量进行优化, 结果发现, 当加入 TTIP 的量为 6%时, 电池性能较好. 通过此方法制备的 TiO₂薄膜电极所组装的柔性染料敏化太阳能电池的稳定性较好, 重复性高. 紫外光处理 TiO₂薄膜 2 h 时, 不仅去除了薄膜中的有机物, 而且由此而引起的轻微加热对去除薄膜中的少量水分起了关键作用, 因此得到的电池性能较好, 电池的光电转换效率达到 3.84%.

参考文献

- O'Regan B, Grätzel M. Low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353: 737-740
- Grätzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg Chem*, 2005, 44: 6841-6851
- Lindstrom H, Holmberg A, Magnusson E, et al. A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2001, 145: 107-112
- Longo C, Freitas J, DePaoli M A. Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2003, 159: 33-39
- 马廷丽. 新型有机太阳能电池塑料薄膜化的研究进展. *化学进展*, 2006, 18: 176-181
- 李成玉, 林原, 李学萍, 等. 热液法低温制备纳晶 TiO₂多孔薄膜电极. *科学通报*, 2005, 50: 527-530
- Gutierrez T D, Zumeta I, Vigil E, et al. New low-temperature preparation method of the TiO₂ porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2005, 175: 165-171
- Zhang D S, Yoshida T, Oekermann T, et al. Room-temperature synthesis of porous nanoparticulate TiO₂ films for flexible dye-sensitized solar cells. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1228-1234
- Uchida S, Tomiha M, Takizawa H, et al. Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2004, 164: 93-96
- Hart J N, Menzies D, Cheng Y B, et al. Microwave processing of TiO₂ blocking layers for dye-sensitized solar cells. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2006, 40: 45-54
- Yang L, Wu L, Wu M, et al. High-efficiency flexible dye-sensitized solar cells fabricated by a novel friction-transfer technique. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1000-1003
- 肖尧明, 吴季怀, 李清华, 等. 柔性染料敏化太阳能电池光阳极的制备及其应用. *科学通报*, 2009, 54: 2425-2430
- Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. A novel thermosetting gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Adv Mater*, 2007, 19: 4006-4011
- Wu J H, Hao S C, Lan Z, et al. An all-solid-state dye-sensitized solar cell-based poly (*N*-alkyl-4-vinyl-pyridine iodide) electrolyte with efficiency of 5.64%. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11568-11569
- Gutierrez T, Zumeta I, Vigil E, et al. New low-temperature preparation method of the TiO₂ porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV irradiation. *Photochem Photobiol A Chem*, 2005, 175: 165-171
- Nemoto J, Sakata M, Hoshi T, et al. All-plastic dye-sensitized solar cell using a polysaccharide film containing excess redox electrolyte solution. *J Electro Chem*, 2007, 599: 23-30
- Zhang D S, Downing J A, Knorr F J, et al. Room-temperature preparation of nanocrystalline TiO₂ films and the influence of surface properties on dye-sensitized solar energy conversion. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21890-21898
- Clark T, Ruiz Jr J D, Fan H, et al. A new application of UV-Ozone treatment in the preparation of substrate-supported, mesoporous thin films. *Chem Mater*, 2000, 12: 3879-3884
- Zhang Y, Terrill R H, Bohn P W. Ultraviolet photochemistry and *ex situ* ozonolysis of alkanethiol self-assembled monolayers on gold. *Chem Mater*, 1999, 11: 2191-2198
- Takuroti N M, Yujiro K, Norimichi K, et al. Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation. *Photochem Photobiol A Chem*, 2004, 164: 187-191