

Preparation and Photo-Electrochemical Properties of TiO₂ Thin Film Electrode with Different Titanium Source

Li Li^{1,2}, Ren-jie Chen^{1,2}, Feng Wu^{1,2}, Gui-you Zhang¹, Shi Chen^{1,2}

1. Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. National Development Center of Hi-tech Green Materials, Beijing 100081, China

Email: lily863@bit.edu.cn

Abstract: In this paper, tetraisopropyl titanate and tetra-n-butyl titanate were used as titanium source to prepare the TiO₂ nano-material by the hydrothermal method. The effect of heat treatment temperature on the crystal structure, surface morphology and spectral characteristics of the prepared TiO₂ electrode has been studied. The best titanium source and synthesis conditions are obtained. The results indicated that the crystal structure and particle size of TiO₂ have an obvious effect on the performance of DSSC, such as open circuit voltage, short circuit current, fill factor and conversion efficiency. After 450°C heat-treatment, photoelectric conversion efficiency is 4.36% and tetraisopropyl titanate is more suitable for the preparation of TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells.

Keywords: hydrothermal method; TiO₂ film electrode; tetraisopropyl titanate; tetra-n-butyl titanate

不同钛源制备 TiO₂ 薄膜电极及光谱特性

李丽^{1,2}, 陈人杰^{1,2}, 吴锋^{1,2}, 张贵友¹, 陈实^{1,2}

¹北京理工大学化工与环境学院 北京市(环境科学与工程)重点实验室, 北京 中国 100081

²国家高技术绿色材料发展中心, 北京 中国 100081

Email: lily863@bit.edu.cn

摘要: 本文分别以钛酸四异丙酯和钛酸四正丁酯为钛源, 采用水热法合成制备了TiO₂纳米材料。考察了热处理温度对不同钛源制备的TiO₂材料晶体结构、表面形貌及电极的光谱特性的影响, 得出制备TiO₂纳米晶膜电极的最佳钛源及合成条件。结果表明, TiO₂材料的晶型结构与颗粒粒径对DSSC的开路电压、短路电流、填充因子以及光电转换效率有较大影响。经过450°C热处理后, 光电转换效率可达4.36%, 钛酸四异丙酯更适合作为制备染料敏化太阳能电池电极的钛源。

关键词: 水热法; TiO₂薄膜电极; 钛酸四异丙酯; 钛酸四正丁酯

1 引言

染料敏化太阳能电池是利用具有高比表面积多孔特性的薄膜吸附染料敏化剂, 吸收未被半导体吸收的光而产生电动势, 对半导体电极的光电动势显示敏化作用, 因其具有较高的比表面积和较高的光电转换率, 且工艺简单、稳定性好和寿命长等特点, 成为国际各个研究机构开发和研究的热点^[1-3]。纳米 TiO₂ 电极是染料敏化纳米晶太阳能电池(DSSC)的关键材料, 其性能直接影响到电池的光电转换效率, 包括薄膜的制

备方法、孔径、晶体类型、表面形态以及组成等。制备 TiO₂ 胶体的钛源的种类很多, 相应制备的电池光电化学性能也各不相同^[4-5]。

本文以两种不同钛源为原料, 通过水热法制备 TiO₂ 胶体, 系统地研究了钛源对 TiO₂ 材料的性能影响, 将制备的 TiO₂ 制作成电极后进行高温热处理, 并组装电池进行光电性能测试。

2 实验部分

2.1 药品和仪器

异丙醇, 硝酸(68%), 聚乙二醇, KOH, Triton-X100 (OP 乳化剂), 乙腈, 乙二醇, 无水乙醇, I₂, KI,

基金来源: 国家重点基础研究发展 973 计划(2002CB211800); 国家自然科学基金(20803003)

丙酮，氯化镍，硝酸钼溶液，购自北京韦斯实验用品有限公司；钛酸四异丙酯，钛酸四正丁酯，购自北京恒业中远；FTO 玻璃(掺 F 的 SnO₂ 涂层)，购自武汉格奥科教仪器有限公司。CHF-XM-500W 氙灯；电化学工作站 CHI604a；Philips APD-10 X 射线衍射仪。

2.2 TiO₂ 胶体及纳米晶膜电极的制备

将 10mL 钛酸四异丙酯与 4mL 异丙醇混合，逐滴滴加到 pH 为 1~2 的 60mL 去离子水中，生成白色沉淀。在 80℃ 下搅拌约 7h 形成乳白色胶体。在 230℃ 条件下水热处理后搅拌至 TiO₂ 胶体胶溶，然后超声分散 30min。加入约为二氧化钛质量 40% 的聚乙二醇，搅拌使其均匀溶解，最后加入大约 1% 的 OP 乳化剂并搅拌 10min。

取适量涂料滴在导电玻璃一端，将玻璃棒平放在胶带上滑动，使涂料在导电玻璃表面均匀地铺展。待其室温下自然干燥后，揭去胶带并于 70℃ 下烘干，放入马弗炉中，在 450℃ 的温度条件下烧结 30 分钟之后降至室温，制得 TiO₂ 膜电极。

2.3 电池光电性能的测试

用无水乙醇冲洗电极表面并吹干，将阳极与铂对电极夹紧，于两电极之间滴入电解质溶液，其成分为溶质：0.5mol/L 碘化钾+0.05mol/L 碘；溶剂：乙腈（体积分数 80%）+ 乙二醇（体积分数 20%）。将吸附染料的电极接到工作站的参比电极和对电极上，镀 Pt 的电极连接到工作站的工作电极，在氙灯 100mW/cm² 光强的模拟太阳光照射下，进行 LSV（0~1V）扫描，得到光电流—光电压特性曲线，即 I-V 曲线。

3 结果与讨论

3.1 TiO₂ 电极的 XRD 表征

图 1、图 2 为分别以钛酸四异丙酯和钛酸四正丁酯为钛源制备的电极经过高温热处理后电极的 XRD 图。通过比较可以看出，400℃ 烧结后所得的纳米 TiO₂ 粒子主要为锐钛矿型，但晶化程度较低，且各个特征峰值都不高，表明 TiO₂ 晶型不够成熟，材料中仍存在部分无定形成分。经过 450℃ 高温处理后制得电极的 XRD 中各衍射峰与标准 PDF 卡片锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰相符，衍射图谱中与纯 TiO₂ 的衍射图相一致，所制备的晶型为典型锐钛矿型；经过 500℃ 焙烧处理后，则出现锐钛矿型和金红石型的混晶，衍射峰高度增加，而且出现了金红石的峰。因此，经过 450℃ 高温处理

后制得 TiO₂ 是锐钛矿，各衍射峰与标准 PDF 卡片锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰相符，是热处理制备 TiO₂ 电极的最佳温度^[6]。

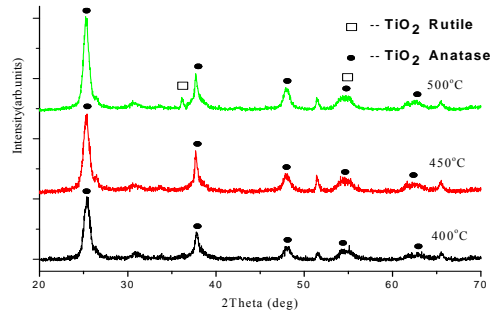


图 1 钛酸四异丙酯为钛源的电极 XRD 表征

Fig. 1 XRD of electrodes by C₁₂H₂₈O₄Ti as titanium source

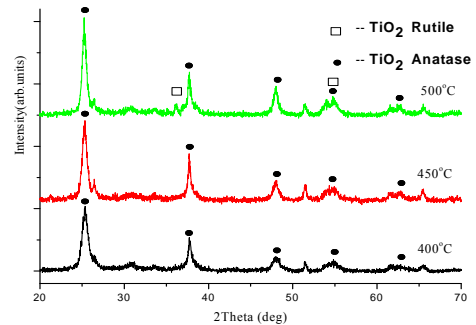


图 2 钛酸四正丁酯为钛源的电极 XRD 表征

Fig.2 XRD of electrodes by C₁₆H₃₆O₄Ti as titanium source

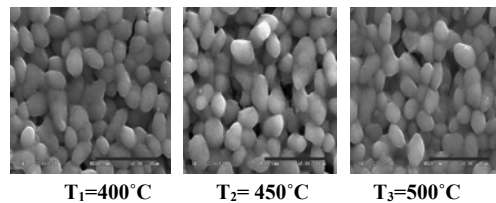


图 3 钛酸四异丙酯为钛源的电极表面形貌

Fig. 3 SEM of the electrodes by C₁₂H₂₈O₄Ti as titanium source

3.2 TiO₂ 电极形貌表征

图 3 为以钛酸四异丙酯为钛源，经水热法制备纳米晶 TiO₂ 电极表面形貌的扫描电镜图。由图可知，在 400℃、450℃ 和 500℃ 的温度条件下烧结 30 分钟之后所得的电极表面形貌基本没有变化，均为多孔的粗糙结构，结晶状态和聚合程度较好^[7-8]。

图 4 为以钛酸四正丁酯为钛源，经水热法制备纳米晶 TiO₂ 电极表面形貌的扫描电镜。由图可知，在

400°C、450°C 和 500°C 的温度条件下烧结 30 分钟之后所得的电极表面都成粗糙多孔形态。经过 500°C 热处理后，表面态的粗糙多孔性能明显下降。由此可见，以钛酸四正丁酯为钛源所制备的二氧化钛电极，表面形貌受温度影响较大。因此，钛酸四异丙酯更适合制备出表面粗糙多孔、团聚粒径均匀的 TiO₂ 电极。

3.3 TiO₂ 电极的光谱特性

图 5 是分别以两种钛源制备的二氧化钛膜电极的吸收与透射光谱曲线。以钛酸四正丁酯为钛源制备的二氧化钛膜电极对光具有较高的吸收，因此透射也就相对较低。由于具有较低的光透射度，在吸附染料之后就相对较少的光子达到染料上使电子受激发。而以钛酸四异丙酯为钛源制备的二氧化钛膜电极具有更高的光透光性，可以使染料分子得到更多的光子而使更多的电子受激发，因此电池的各个性能相对较好^[9-10]。

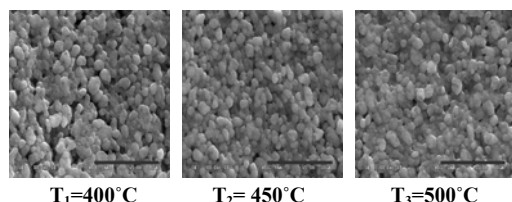
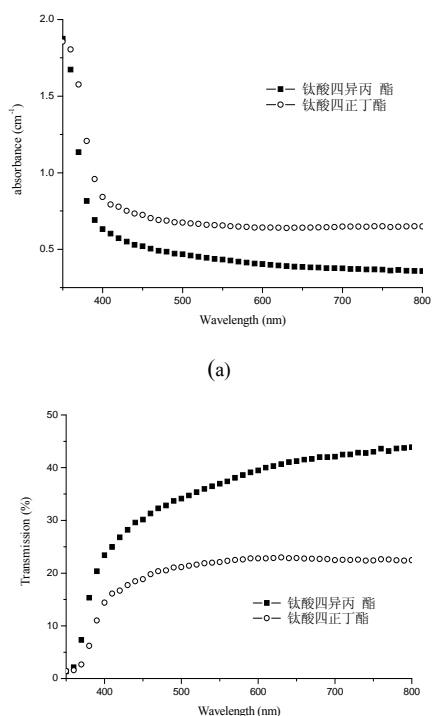


图 4 钛酸四正丁酯为钛源的电极表面形貌

Fig. 4 SEM of the electrodes by C₁₆H₃₆O₄Ti as titanium source



(a)

(b)
图 5 二氧化钛膜电极的吸收与透射光谱曲线
Fig.5 Optical properties of differet electrodes before dye-absorbed(a, Absorption spectra;b, Transmission spectra)
3.4 不同热处理温度对材料性能的影响

分别以钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯为钛源制备的 TiO₂ 电极，经过 400°C、450°C 和 500°C 热处理后，分别组装成电池进行 LSV 测试得到的数据并作图，可以得出各性能如图 6、图 7 所示。由此可见，经过 450°C 热处理后的 TiO₂ 膜电极组装成电池的各个性能参数较好。

经过 450°C 热处理后，以两种钛源制备的 TiO₂ 电极均呈现标准的锐钛矿晶型，比 400°C 和 500°C 热处理的效果好。以钛酸四异丙酯作为钛源制备的二氧化钛膜电极，光电转换效率达到了 4.36%。无论从表面态还是从锐钛矿的结晶程度来看，都比以钛酸四正丁酯作为钛源制备的二氧化钛膜电极优越。因此，钛酸四异丙酯更适合作为钛源制备的二氧化钛膜电极。

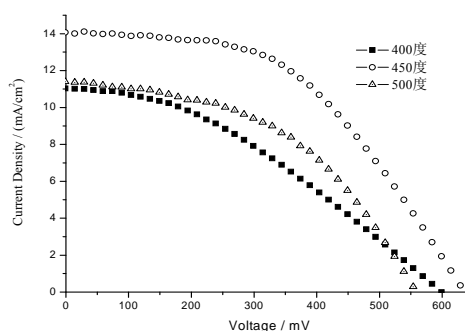


图 6 钛酸四异丙酯为钛源的 DSCs 的 I-V 曲线
Fig.6 I-V curves of DSCs for C₁₂H₂₈O₄Ti as the titanium source

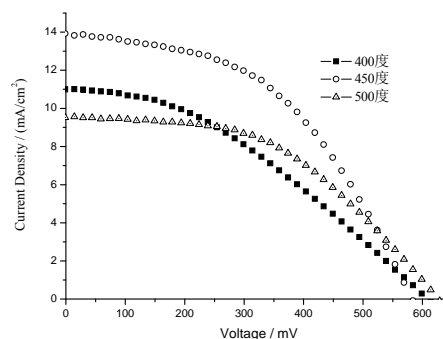


图 7 钛酸四正丁酯为钛源的 DSCs 的 I-V 曲线
Fig.7 I-V curves of DSCs for C₁₆H₃₆O₄Ti as the titanium source

4 结论

通过研究以不同钛源制备出 TiO₂ 膜电极, 分别经过 400°C、450°C 和 500°C 热处理后, 对材料的结构与性能进行测试。结果表明, 以钛酸四异丙酯为钛源制备的电极表面粗糙多孔、团聚粒径均匀。经 450°C 高温处理后, 制得 TiO₂ 具有完整的锐钛矿型晶型结构, 且所制备的 TiO₂ 电极表面形貌均匀, 呈粗糙多孔结构。而以钛酸正丁酯为钛源制备的电极表面形貌受热处理温度影响较大, 透光性较差, 在吸附染料之后只有相对较少的光子达到染料上使电子受激发。通过水热法制备的 TiO₂ 电极经过 450°C 热处理后, 光电转换效率可达 4.36%。钛酸四异丙酯更适合作为钛源制备的二氧化钛膜电极。

References (参考文献)

- [1] Regan B O, Grätzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991, 353(24): 737-740.
- [2] Christophe J, Grätzel M. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic application [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 80(12):3157-3171.
- [3] Songyuan Dai, Shuanghong Chen, Shangfeng Xiao et al. Effect of temperature on DSC Modules performance with different solvents in electrolyte, [J]. *Chemical journal of Chinese universities*, 2005, 26(6): 1102-1105(Ch)
戴松元, 陈双宏, 肖尚锋, 等. 温度对不同电解质的大面积 DSCs 电池性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(6): 1102-1105.
- [4] Li Li, Guiyou Zhang, Renjie Chen et al. Preparation and modification of TiO₂ thin film electrode in Dye-sensitized solar cell and its photoelectrochemical properties [J]. *Chemical journal of Chinese universities*, 2009, 30 (11): 2247-2251 (Ch).
李丽, 张贵友, 陈人杰等. 染料敏化太阳能电池用 TiO₂ 薄膜电极的改性制备及光电化学性能[J]. *高等学校化学学报* 2009,30 (11): 2247-2251
- [5] Fernando C A N, Kumarawadu I, Takahashi K. Crystal violet dye-sensitized photocurrent by participation of surface states on p-CuSCN photocathode [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, 58(4): 337-347 .
- [6] Li Li, Renjie Chen, Ge Jing et al. Improved performance of TiO₂ electrodes coated with NiO by magnetron sputtering for dye-sensitized solar cells[J].*Applied Surface Science*. 2010,256 :4533-4537
- [7] Lao C F, Chui Y T, Su L, et al. Mix-solvent-thermal method for the synthesis of anatase nanocrystalline titaniumdioxide used in dye-sensitized solar cell[J]. *Solar Energy Mater&Solar Cells*. 2005, 85(3): 457-465.
- [8] Li Y, Hagen J, Schaffrath W, et al. Titanium Dioxide Films for Photovoltaic Cells Derived from a Sol-Gel Process[J]. *Solar Energy Materials and Solar cells*, 1999, 56(2):167-174.
- [9] Songyuan Dai, Qincong Wu, Kongjia Wang et al. Preparation of nanocrystalline TiO₂ film[J].*Chinese science bulletin.*, 1996, 41(17): 1560-1562 (Ch)
戴松元, 邬钦崇, 王孔嘉, 等. TiO₂(锐钛矿)纳米晶体薄膜的制备[J]. *科学通报*, 1996, 41(17): 1560-1562.
- [10] Henrik Lindström, Eva Magnusson, Anna Holmberg. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on glass substrates [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2002, 73(1):91-101.