

酸处理对TiO₂纳米棒阵列染料敏化太阳能电池的光电性能影响

朱媛媛¹, 曲 婕², 袁宁一¹

¹常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州

²湖南师范大学化学化工学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2023年4月28日; 录用日期: 2023年6月5日; 发布日期: 2023年6月12日

摘 要

通过水热法制备TiO₂纳米棒阵列, 并采用水热法对TiO₂纳米棒阵列进行酸处理。用扫描电子显微镜对所得样品进行了形貌表征。将所得TiO₂纳米棒阵列作为光阳极组装成染料敏化太阳电池(DSSCs), 并用电流-电压曲线研究DSSCs的光电性能。结果表明酸处理能提高TiO₂纳米棒阵列制备的DSSCs的光电性能, 盐酸处理的TiO₂纳米棒阵列的DSSCs光电性能优于硝酸处理的。采用电化学阻抗谱(EIS)、强制光电流谱(IMPS)和强制光电压谱(IMVS)进一步研究TiO₂纳米棒阵列的动力学过程。结果显示酸处理的TiO₂纳米棒阵列制作的DSSCs具有更低的电荷转移阻抗和更快的电子传输速度。

关键词

染料敏化太阳电池, TiO₂, 纳米棒阵列, 酸处理, 光电性能

The Influence of Acid Treatment of TiO₂ Nanorod Arrays on Photoelectric Performance of Dye-Sensitized Solar Cells

Yuanyuan Zhu¹, Jie Qu², Ningyi Yuan¹

¹School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou Jiangsu

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha Hunan

Received: Apr. 28th, 2023; accepted: Jun. 5th, 2023; published: Jun. 12th, 2023

Abstract

TiO₂ nanorod arrays were prepared by hydrothermally process, and TiO₂ nanorod arrays were

acid treated by hydrothermal method. These samples were used to fabricate photoelectrodes for dye-sensitized solar cells (DSSCs). It was found from current voltage curve measurements that DSSCs with the acid treated TiO_2 nanorod arrays showed better photoelectric performance than that with untreated TiO_2 , and DSSCs with TiO_2 treated by hydrochloric acid had better photoelectric performance than that with TiO_2 treated by nitric acid. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS), and intensity-modulated voltage spectroscopy (IMVS) were used to further investigate the kinetics process of TiO_2 electrodes. The results indicate that TiO_2 nanorod arrays with the acid treatment have lower charge-transfer resistance and faster electron transport.

Keywords

Dye-Sensitized Solar Cells, TiO_2 , Nanorod Arrays, Acid Treatment, Photoelectrical Property

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

染料敏化太阳电池由于低成本、易组装等优点而受到广泛关注[1] [2] [3] [4] [5]。一维纳米阵列膜的高度有序性可促进光生电荷沿轴向快速传输,有效降低电荷的复合效率,广泛应用于染料敏化太阳电池的光阳极研究领域。作为光电性能优异的 n-型半导体 TiO_2 一维纳米阵列获得了很多研究者的关注[6] [7] [8]。对 TiO_2 进行表面处理可以有效提高电池的光电性能,研究发现,对 TiO_2 纳米颗粒或纳米纤维进行酸处理可以提高 DSSCs 的光电参数[9] [10] [11]。Hee-Gon Bang 等研究表明, TiO_2 纳米颗粒制备的 DSSCs 的光电转换效率、短路电流(J_{sc})和单色光转化效率(IPCE)随着乙酸浓度的增加而增加[10]。Lixin Song 等用盐酸处理 TiO_2 纳米颗粒/纳米纤维双层膜,其 DSSCs 的光伏参数都是随着盐酸浓度的增加先增加,达到最大值后下降,最大单色光转化效率(IPCE)和最大光电转换效率(η)分别比基于未处理 TiO_2 膜的 DSSCs 提高了 14%和 6.3% [11]。

本文以钛酸四丁酯为钛先驱体通过水热法制备 TiO_2 纳米棒阵列,采用水热法对 TiO_2 纳米棒阵列进行酸处理,以期改善电池的光电性能。对上述材料进行性能表征,并组装成电池,进行电化学性能测试,研究酸处理对 TiO_2 纳米棒阵列制备的 DSSCs 的光电性能的影响。

2. 实验方法

2.1. TiO_2 纳米阵列的制备

2.1.1. TiO_2 纳米棒阵列的制备

取 30 mL HCl、30 mL 蒸馏水、1 mL 钛酸四丁酯混合,经磁力搅拌至透明溶液。将洁净的 FTO 导电玻璃相对反应釜内衬底 75°角斜靠放置,沿反应釜内壁缓缓加入搅拌好的透明液体,经 150°C 水热反应 21 h,冷却至室温后取出 FTO 导电玻璃。将所得薄膜用蒸馏水清洗干净,得到 TiO_2 纳米棒阵列。

2.1.2. TiO_2 纳米棒阵列的盐酸处理

将生长 TiO_2 纳米棒阵列的 FTO 表面朝上平放在内衬底部,倒入配置的 0.5 M 的盐酸溶液,经 120°C 水热反应 12 h,冷却至室温后取出 FTO 导电玻璃。将所得薄膜用蒸馏水清洗干净,得到盐酸处理的 TiO_2

纳米棒阵列。

2.1.3. TiO₂ 纳米棒阵列的硝酸处理

将生长 TiO₂ 纳米棒阵列的 FTO 表面朝上平放在内衬底部，倒入配置的 0.5 M 的硝酸溶液，同样上述实验方法处理得到硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列。

2.2. 电池的组装

将生长好 TiO₂ 纳米棒阵列的 FTO 基片放入马弗炉中于 450°C 烧结 30 min，然后在 N-719 染料中 60°C 浸泡 24 h 制成光阳极。以 Pt 电极为对电极，并用石蜡封装，组装成太阳能电池。电解液为含 0.5 M LiI、0.05 M I₂ 和 0.5 M TBP (4-叔丁基吡啶) 的乙腈溶液。电池的有效测试面积为 0.5 * 0.5 cm²。

2.3. 测试与表征

采用场发射扫描电镜(FESEM, Zeiss, Supra55)对 TiO₂ 纳米棒阵列的形貌分析。

电池的光电性能参数通过 Zahner CIMPS-2 电化学工作站测量，采用氙灯光源(Trusttech CHF-XM-500W, GlobalAM 1.5, 100 mW/cm²)模拟太阳光照射。电化学交流阻抗谱测试使用 Zahner CIMPS-2 电化学工作站，频率范围为 100 kHz~0.1 Hz，振幅为 10 mV。强度调制光电流谱(IMPS)和强度调制光电电压谱(IMVS)测试采用 Zahner CIMPS-2，光源由 PP210 驱动的波长为 470 nm 的发光二极管提供，正弦扰动光强为直流光强的 10%，测试频率范围为 1000~0.01 Hz。

3. 结果与分析

图 1 给出了 TiO₂ 纳米棒阵列不同处理的 SEM 截面图。图 1(a)、图 1(b)为未处理 TiO₂ 纳米棒的 SEM 图，从图中可以看出 TiO₂ 纳米棒在 FTO 基体上垂直生长，阵列致密，棒径均匀，棒长为 3~4 μm，侧面平直光滑，底部较宽，顶部较细窄，在阵列中有生长不是很完全的短的纳米棒横穿在其中。图 1(c)、图 1(d)是 TiO₂ 纳米棒经过盐酸处理后的 SEM 图。从图中可以看出，经过盐酸处理后，TiO₂ 纳米棒依然以较完整的阵列形式紧密排列，棒径和棒长保持不变。图 1(e)、图 1(f)为 TiO₂ 纳米棒经过硝酸处理后的 SEM 图。从图中可以看出，经过硝酸处理后，TiO₂ 纳米棒阵列形貌同样变化不大。

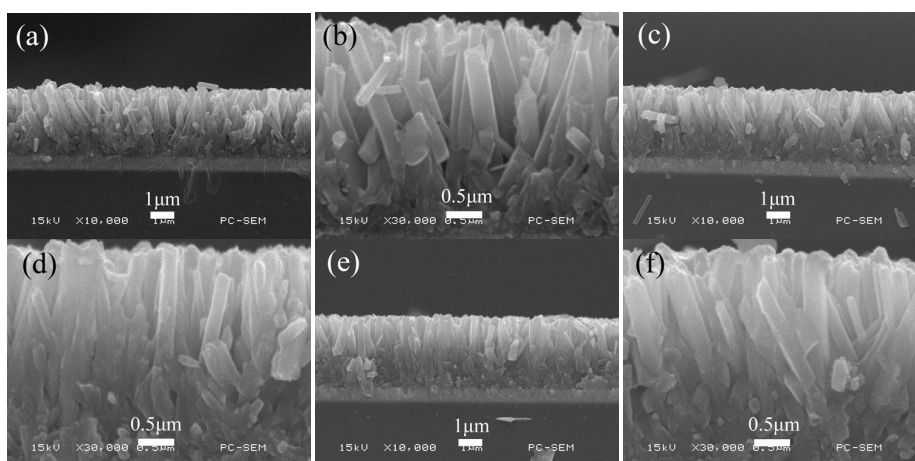


Figure 1. Cross-sectional SEM micrographs of untreated TiO₂ nanorod arrays (a, b), HCl treated TiO₂ nanorod arrays (c, d) and HNO₃ treated TiO₂ nanorod arrays (e, f)

图 1. 未处理的 TiO₂ 纳米棒阵列(a, b)，盐酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列(c, d)，硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列(e, f)的 SEM 图

图 2 展示了未处理 TiO₂ 和盐酸处理、硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列光阳极制备出的电池的 J-V 曲线, 其性能参数列于表 1。从图 2 和表 1 都可看出, 与未处理 TiO₂ 纳米棒阵列样品的光电性能参数相比, 酸处理提高了样品的短路电路(J_{sc})、开路电压(V_{oc})和光电转换效率(η)。经过两种酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列显示出更好的光电性能。酸处理有助于 TiO₂ 纳米棒阵列吸附更多的染料分子, 以提高光捕获能力, 从而提高光电性能, 因而其性能比未处理 TiO₂ 纳米棒阵列具有更好的光电转换效率。在相同浓度的酸处理下, 盐酸处理的 TiO₂ 光阳极表现出更好的光电性能。这可能是因为盐酸是一种强的非氧化性酸, 可以在 TiO₂ 纳米棒上形成合适的活性点, 而 TiO₂ 纳米棒阵列的表面结构没有被破坏, 并且没有新的杂质进入到 TiO₂ 纳米棒阵列中。硝酸是一种强氧化酸, 可以破坏 TiO₂ 膜的表面结构, 因此硝酸处理对提高 TiO₂ 纳米棒阵列吸附染料分子的影响较小[12]。

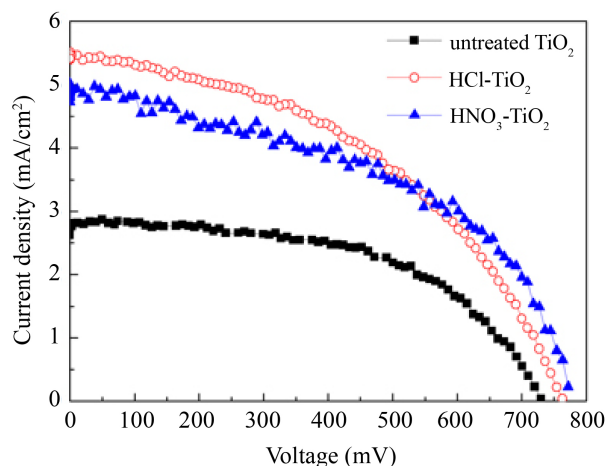


Figure 2. J-V curves of the DSSCs assembled by untreated, HCl and HNO₃ treated TiO₂ photoanodes

图 2. 未处理 TiO₂ 和盐酸处理、硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列 DSSCs 的 J-V 曲线

Table 1. Detailed photovoltaic parameters of DSSCs assembled by untreated, HCl and HNO₃ treated TiO₂ photoanodes

表 1. 未处理 TiO₂ 和盐酸处理、硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列 DSSCs 的光电性能参数

样品	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
untreated TiO ₂	2.64	730	0.584	1.13
HCl-TiO ₂	5.41	763	0.551	1.85
HNO ₃ -TiO ₂	4.90	772	0.470	1.78

图 3 显示了由不同 TiO₂ 纳米棒阵列制成的 DSSCs 的电化学阻抗谱(EIS)。通常, DSSCs 的典型 EIS 光谱包含三个半圆, 分别为高频区 Pt/(I⁻/I₃⁻) 界面电荷传输电阻(R_{pt})和中频区 TiO₂/染料/电解质界面电荷转移电阻(R_{ct}), 以及低频区电解质中 I⁻/I₃⁻ 氧化还原对的扩散电阻(R_{dt}) [13] [14]。如图 3 所示, 所有 DSSCs 的电化学阻抗谱仅为半圆, 指派为 TiO₂/染料/电解质界面的 R_{ct} , 与 R_{pt} 和 R_{dt} 相对应的另外两个半圆很可能被与 R_{ct} 相对应的大半圆遮蔽。图 3 中插图为等效电路图, 由恒相位角元件(CPE)和电阻(R_s)组成, 采用该电路图对相应的阻抗图谱进行拟合。拟合结果显示, 未处理 TiO₂ 纳米棒阵列的 DSSCs 的 R_{ct} 值最大, 盐酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列的 DSSCs 比硝酸处理的的小。从结果可以看出, 酸处理可以降低电子在

传输过程中的复合概率，低电荷传输电阻意味着 DSSCs 的高反应活性，这与相应 DSSCs 的光电性能结果是一致的。

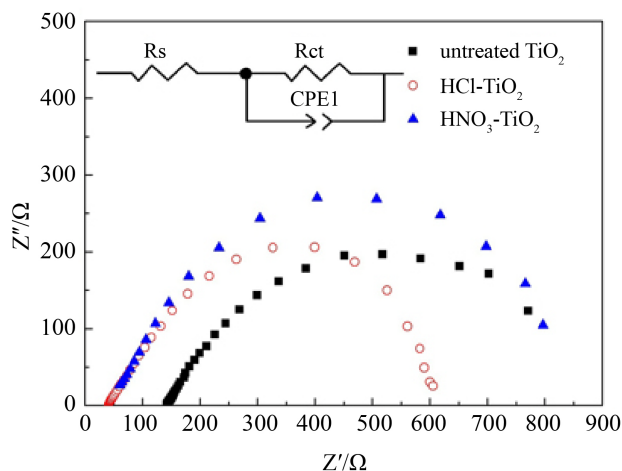


Figure 3. Nyquist plots of the DSSCs made of untreated, HCl and HNO₃ treated TiO₂ nanorod arrays and the equivalent circuit for the impedancespectrum. Rs: serial resistance; Rct: charge-transfer resistance of photoanode; CPE: a constantphase element.

图 3. 未处理 TiO₂ 和盐酸处理、硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列 DSSCs 的交流阻抗谱(EIS), 图中插入的是阻抗图谱的等效电路图, Rs: 电阻; Rct: TiO₂/染料/电解质界面的电荷转移阻抗; CPE: 恒相位角元件

图 4 为测得的未处理的 TiO₂ 和盐酸处理、硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列制备的染料敏化电池的 IMPS 响应和 IMVS 响应图。作为反应动力学的重要参数，电子在膜内的传输时间(τ_d)和电子寿命(τ_n)可以分别从 IMPS 和 IMVS 图上计算得到，详细参数见表 2。从表 2 中可以看出，酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列的 DSSCs 的电子传输时间(τ_d)均比未处理的短，这表明酸处理可以改善电子传输。酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列的 DSSCs 的 τ_n/τ_d 的值都高于未处理的，表明酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列的 DSSCs 具有更高的电子收集效率。

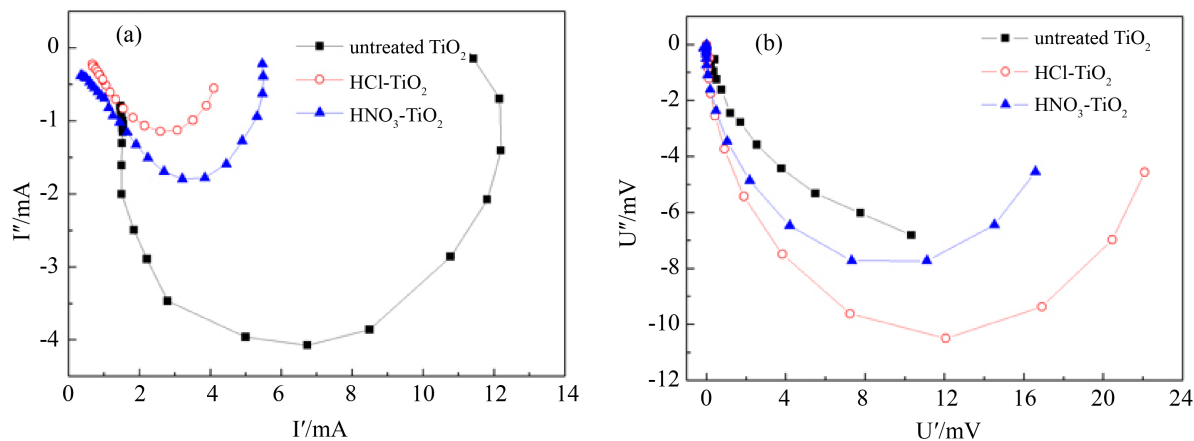


Figure 4. Short-circuit IMPS response (a) and IMVS response (b) of DSSCs with untreated, HCl and HNO₃ treated TiO₂ nanorode arrays.

图 4. 未处理 TiO₂ 和盐酸处理、硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列制备的 DSSCs 的短路 IMPS 响应(a)和 IMVS 响应(b)

Table 2. Detailed IMPS/IMVS parameters for DSSCs made of untreated, HCl and HNO₃ treated TiO₂
表 2. 未处理 TiO₂ 和盐酸处理、硝酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列 DSSCs 的 IMPS/IMVS 性能参数

样品	τ_d (ms)	τ_n (ms)	τ_n/τ_d
untreated TiO ₂	64.8	511	7.89
HCl-TiO ₂	26.96	354	13.13
HNO ₃ -TiO ₂	20	293	14.65

4. 结论

本论文研究了盐酸和硝酸处理对 TiO₂ 纳米棒阵列制备的 DSSCs 的光电性能的影响, 研究发现, 酸处理均能提高 TiO₂ 纳米棒阵列的光电参数, 在相同的条件下, 用盐酸处理 TiO₂ 纳米棒阵列的 DSSCs 的光电性能优于用硝酸处理, 这表明盐酸处理更有利于提高 DSSCs 对染料分子的吸附, 从而提高了电池的光电性能。EIS、IMPS 和 IMVS 测试显示, 经过酸处理的 TiO₂ 纳米棒阵列的 DSSCs 的电子传输动力学性能也优于未处理的, 因而其光电性能优良。

参考文献

- [1] Gätzel, M. (2004) Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **164**, 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.08.014>
- [2] Qu, J. and Lai, C. (2013) One-Dimensional TiO₂ Nanostructures as Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Nanomaterials*, **2013**, Article ID: 762730. <https://doi.org/10.1155/2013/762730>
- [3] 吕喜庆, 张环宇, 李瑞, 张梅, 郭敏. Nb₂O₅ 包覆对 TiO₂ 纳米阵列/上转换发光复合结构柔性染料敏化太阳能电池性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(6): 590-598.
- [4] 杨煌, 李神, 王锐, 杨伟光. 复合分级结构的锐钛矿 TiO₂ 纳米花合成及其光电性能[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2020, 26(4): 544-551.
- [5] Lu, Y.C., Ou, X.Y., Wang, W.G., Fan, J.J. and Lv, K.L. (2020) Fabrication of TiO₂ Nanofiber Assembly from Nanosheets (TiO₂-NFs-NSs) by Electrospinning-Hydrothermal Method for Improved Photoreactivity. *Chinese Journal of Catalysis*, **41**, 209-218. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63470-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63470-4)
- [6] Liu, B. and Aydil, E.S. (2009) Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 3985-3990. <https://doi.org/10.1021/ja8078972>
- [7] Choi, J., Kang, G. and Park, T. (2015) A Competitive Electron Transport Mechanism in Hierarchical Homogeneous Hybrid Structures Composed of TiO₂ Nanoparticles and Nanotubes. *Chemistry of Materials*, **27**, 1359-1366. <https://doi.org/10.1021/cm504516n>
- [8] Wang, M.K., Bai, J., Formal, F.L., et al. (2012) Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Ordered TiO₂ Nanorods on Transparent Conductive Oxide as Photoanodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 3266-3273. <https://doi.org/10.1021/jp209130x>
- [9] Park, D.-W., Choi, Y.-K., Hwang, K.-J., Lee, J.-W., Park, J.K., Jang, H.D., Park, H.-S. and Yoo, S.-J. (2011) Nanocrystalline TiO₂ Films Treated with Acid and Base Catalysts for Dye-sensitized Solar Cells. *Advanced Powder Technology*, **22**, 771-776. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.11.003>
- [10] Bang, H.-G., Chung, J.-K., Jung, R.-Y. and Park, S.-Y. (2012) Effect of Acetic Acid in TiO₂ Paste on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Ceramics International*, **38S**, 511-515. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.065>
- [11] Song, L.X., Du, P.F., Shao, X.L., Cao, H.B., Hui, Q. and Xiong, J. (2013) Effects of Hydrochloric Acid Treatment of TiO₂ Nanoparticles/Nanofibers Bilayer Film on the Photovoltaic Properties of Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials Research Bulletin*, **48**, 978-982. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.094>
- [12] Hao, S.C., Wu, J.H., Fan, L.Q., Huang, Y.F., Lin, J.M. and Wei, Y.L. (2004) The Influence of Acid Treatment of TiO₂ Porous Film Electrode on Photoelectric Performance of Dye-Sensitized Solar Cell. *Solar Energy*, **76**, 745-750. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.12.010>
- [13] Qu, J., Gao, X.P., Li, G.R., et al. (2009) Structure Transformation and Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Nanomaterials Calcined from Titanate Nanotubes. *Journal of Physics Chemistry C*, **113**, 3359-3363.

<https://doi.org/10.1021/jp810692t>

- [14] 郑家伟, 姜玲, 丁勇, 莫立娥, 丁有才, 胡林华, 戴松元. Au 掺杂对 TiO₂ 薄膜表面态及电荷传输性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(11): 2038-2044.