

TiO₂/MWCNTs 复合光阳极的制备 及其在 DSSC 中的应用

汤 杰, 熊 杰

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用旋涂法制备二氧化钛/多壁碳纳米管(TiO₂/MWCNTs)复合光阳极,并将其用于染料敏化太阳能电池(DSSCs)。研究改性后 MWCNTs 及其不同添加量(质量分数分别为 0%、0.1%、0.3%、0.5%、1%)对 DSSCs 的影响。用场发射扫描电镜(FESEM)、透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)对试样形貌及组成进行表征,并用电流-电压(*J-E*)特性曲线研究 DSSCs 的光电转换性能。结果表明:与纯 TiO₂ 光阳极相比,加入质量分数为 0.3%的 MWCNTs 后,DSSCs 的光电转化效率提高了 4.3%;当添加量相同为 0.3%时,改性后 MWCNTs 使电池光电转化效率提高了 10.2%;而当改性 MWCNTs 的质量分数为 0.5%时,DSSCs 的光电转化效率最高为 4.26%,此时电池的光电转换效率提高了 23.5%。

关键词: 二氧化钛; 多壁碳纳米管; 酸处理; 旋涂法; 染料敏化太阳电池

中图分类号: TM914.4 **文献标志码:** A

0 引 言

科学家们预测,地球上的石化燃料将在本世纪末消耗殆尽,寻找清洁、可再生能源已成为全球性问题。染料敏化太阳电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)以其发电成本低、制备工艺简单、光电转化效率高等优势,受到研究者的极大关注^[1-3]。光阳极是构成 DSSCs 的核心部分,主要起着吸附染料、接收和传输光电子的作用,对染料敏化太阳能电池的光电性能有着重要的影响。目前,锐钛矿晶型的二氧化钛(TiO₂)纳米晶依然是制备 DSSCs 光阳极膜的首选材料,但纳米晶 DSSCs 获取高转换效率的一大瓶颈在于光生电子在通过光阳极膜时,会遭遇数量巨大的晶界,阻碍了电子的快速传输,增加了它们与氧化态染料及电解质中电子受体的复合几率^[4]。因此,如何加快电子的传输和抑制电荷的复合已成为 DSSCs 领域的重要课题之一。

碳纳米管具有优异的电导特性和电子储存能力,被应用于 DSSCs 的研究中以提高其光电转化效

率。研究较多的是将碳纳米管用于 DSSCs 的对电极^[5-6]和电解液^[7]中,另外有学者用刮刀法^[8]、溶胶凝胶法^[9]和静电纺丝法^[10]等将碳纳米管用于光阳极。基于前人的研究,本文用一种相对简单的旋涂法制备二氧化钛/多壁碳纳米管(TiO₂/MWCNTs)复合光阳极膜,组装电池,并考察添加 MWCNTs 对 DSSCs 性能的影响,旨在用简便易行的方法制备性能较好的 DSSCs。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

二氧化钛(TiO₂, P25, Aladdin 公司);多壁碳纳米管(MWCNTs, 法国 Arkema 公司;平均直径 10~15 nm,长度<10 μm,纯度>90%),用 H₂SO₄ 和 HNO₃ 混合酸溶液(V(H₂SO₄):V(HNO₃)=3:1)改性处理;硝酸水溶液(HNO₃, pH=1, Aladdin);聚乙二醇(PEG, Aladdin);乙酰丙酮(Acetylacetone, Aladdin);曲拉通(辛基苯基聚氧乙烯醚, Triton X-100, Aladdin);N719 染料(二-四

丁铵-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基)钌(II), Solaronix); 镀 Pt 对电极(Heptachroma); 60 μm 封装膜(Surlyn 1 702, DuPont); 标准电解质(DHS-E23, Heptachroma), 成分为 0.1 mol · L⁻¹ 的碘化锂(LiI)、0.03 mol · L⁻¹ 的碘(I)、0.6 mol · L⁻¹ 的 1,2-二甲基-3-丙基碘化咪唑(DMPII)、0.5 mol · L⁻¹ 的 4-叔丁基吡啶和 0.1 mol · L⁻¹ 的异硫氰酸胍(GuSCN)。

1.2 TiO₂/MWCNTs 复合光阳极的制备

用酸先对 MWCNTs 进行改性, 处理方法同 Li^[11] 所采用的方法。将 1.5 mg(质量分数 0.1%) MWCNTs 加入 2 mL 无水乙醇中 60℃ 超声 40 min, 得到稳定的 MWCNTs 溶液。加入 1.5 g 二氧化钛粉末、3 mL 硝酸水溶液、适量聚乙二醇、0.1 mL 乙酰丙酮和 0.1 mL 曲拉通, 磁力搅拌 8 h。搅拌结束后, 在冷水浴中超声 2 h, 使 MWCNTs 充分分散, 得到旋涂液。用 2 500 r/min 的转速, 将该旋涂液涂覆在洁净的 FTO 玻璃上, 每次旋涂 20 s, 共旋涂 4 次, 空气中干燥 30 min 后, 转入马弗炉烧结, 以 1℃/min 的升温速率升温至 500℃, 继续保温 40 min, 自然冷却至室温, 得到 TiO₂/MWCNTs 复合光阳极。用同样的方法制备不同 MWCNTs 含量(质量分数分别为 0、0.1%、0.3%、0.5% 和 1.0%) 的 TiO₂/MWCNTs 复合光阳极。

1.3 DSSCs 的组装

将得到的光阳极膜进行处理, 使之形成 0.36 cm² 的有效面积。电极用 0.5 mmol/L 的 N719 染料溶液浸泡 24 h, 溶剂为 1:1 体积比的乙腈/叔丁醇混合液。用经过敏化的电极、镀 Pt 对电极、60 μm 封装膜和标准电解质组装电池。

1.4 测试与表征

采用 Hitachi/S4800 型场发射扫描电镜(FESEM)和 JEOL/JEM-2100 型透射电镜(TEM)观察试样的形貌。用 Pyris Diamond 型热重分析仪(TGA)测定试样的热性能, 氮气保护下的测试温度范围为 20~800℃, 升温速率 10℃/min。样品的晶体结构用 Thermo/ARL X'TRA 型 X 射线衍射(XRD)仪表征, Cu 靶 Kα 辐射, 扫描范围为 10~80°(2θ)。样品的组成用 Jobin Yvon/T64000 型拉曼研究系统测定。用 JDSGC-8B 型太阳能测试仪(西安交大太阳能研究所)测定电池的电流-电压(J-E)特性曲线, 通过由电脑控制的电化学分析仪(CH1600C Instruments, 上海)进行记录测量。

2 结果与讨论

2.1 烧结工艺的确定

图 1 为 TiO₂/MWCNTs(质量分数 0.5%) 复合光阳极薄膜的热失重曲线。从图 1 可以看出样品主要有两个质量损失阶段。第一个质量损失阶段为 20~100℃, 伴随的变化主要是试样中无机物(水和 HNO₃) 的蒸发, 质量损失 3% 左右; 第二阶段是 100~500℃, 质量损失 16% 左右, 主要是有机物(PEG、乙酰丙酮、曲拉通) 的蒸发和分解。当温度大于 500℃ 后, 曲线出现平台, 不再有质量损失, 有机成分被除去。由此可以初步确定试样的烧结温度为 500℃。

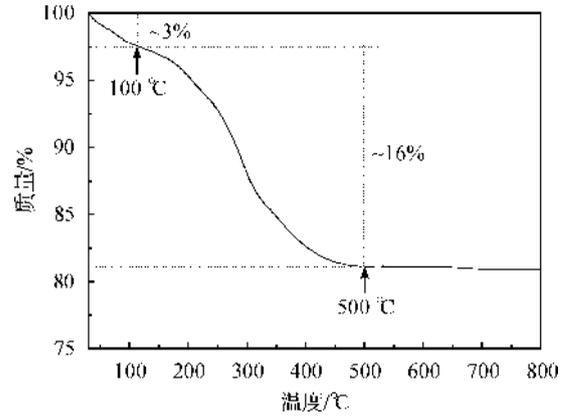


图 1 TiO₂/MWCNTs(质量分数 0.5%) 复合光阳极薄膜的热失重曲线

2.2 TiO₂/MWCNTs 复合光阳极膜的微观形貌

图 2 为 TiO₂/MWCNTs 复合膜经烧结后的微观形貌图。从图 2(a)、图 2(b) 和 (c) 中可以看出, 光阳极薄膜的表面及内部, 既有纳米级的 TiO₂ 粒子和孔隙, 又有微米级的孔道, 具有微-纳米复合结构^[12]。纳米级 TiO₂ 粒子的存在保证了薄膜上大的比表面积, 为染料的吸附提供充足的场所, 保证了染料的吸附量; 而由这些纳米级的 TiO₂ 粒子堆积起来形成的亚微米级的颗粒体, 彼此之间构成了孔径不一的孔道, 为染料的浸入和电解液的扩散提供了途径, 能够加快染料再生的速度。这种微-纳米复合结构的形成是由于纳米级 TiO₂ 分散在混合溶液中的同时极易团聚, 并且烧结时高聚物分解产生大量极其微小的气孔, 从而形成了这种比表面积大且不规则的亚微米孔道的结构。通过测量薄膜的截面, 可知旋涂 4 次后, 薄膜的厚度为 18 μm 左右。由图 2(d) 可知, 多壁碳纳米管与二氧化钛纳米颗粒的分布状态为物理共混, 并且二氧化钛团聚为小颗粒, 多壁碳纳米管分散在二氧化钛中。

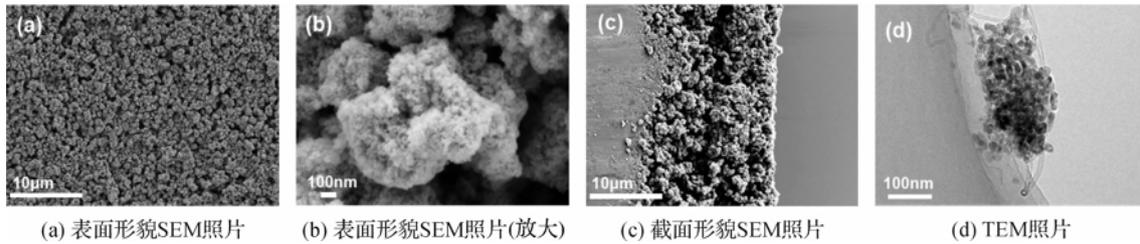


图2 TiO₂/MWCNTs(质量分数0.5%)旋涂膜烧结后的微观结构

2.3 TiO₂/MWCNTs 光阳极的组成和结构分析

用XRD来表征试样的晶相组成。图3为含质量分数0.5%MWCNTs的复合光阳极薄膜的XRD曲线。由图3可知,TiO₂的晶型为锐钛矿结构,并且500℃温度下40min的烧结不会改变TiO₂晶体组成,只是在烧结后,峰强稍微有所增强,表面结晶度略微增大,但是由于烧结时间短,并且TiO₂本身晶体趋于完整,所以烧结对试样的晶型变化影响不大,其主要作用是除去有机物等杂质。另外,还可以发现,图中 2θ 为22.7°处有一个小峰,这对应于碳纳米管的(120)晶面(JCPDS#50-0926,hexagonal phase)^[13]。碳纳米管的存在,并没有改变TiO₂的晶型,说明MWCNTs并没有进入TiO₂晶格内部,二者只是以两相共混体系存在,证实了图2(d)所示结果。因为MWCNTs的含量低(仅为TiO₂质量的0.5%),TiO₂的结晶度比MWCNTs高很多^[14],并且MWCNTs的26.0°的峰与TiO₂的25.4°峰位置很接近,两个峰发生重叠覆盖,所以图中并没有监测出碳纳米管在 2θ 为26.0°和43.4°位置的峰^[15]。

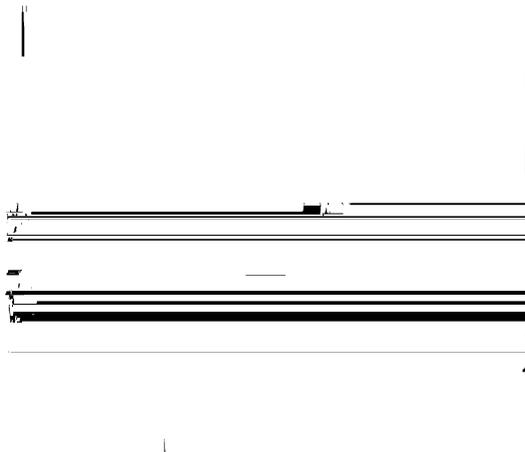
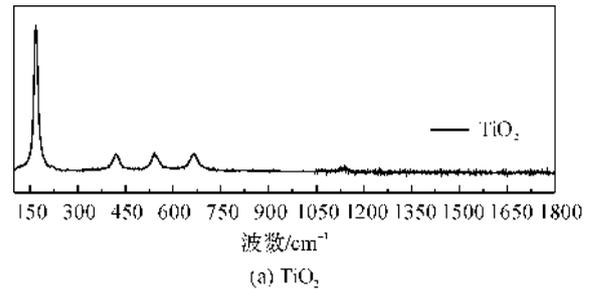


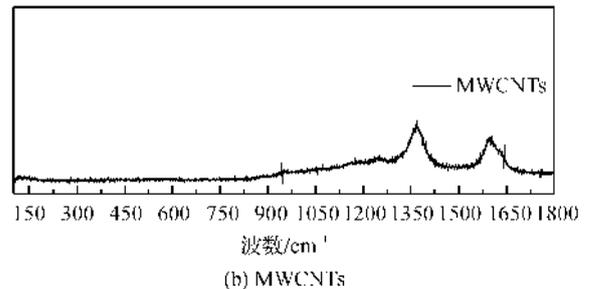
图3 烧结前后TiO₂/MWCNTs(质量分数0.5%)的XRD曲线与锐钛矿TiO₂标准XRD卡片的对比

虽然碳纳米管的含量很低,但为了进一步确认其存在,又对试样进行了拉曼测试。图4(a)为TiO₂的拉曼曲线,其中168、418、537 cm⁻¹和664 cm⁻¹出现四个峰,分别对应锐钛矿晶型二氧化钛的E_{g(1)}、

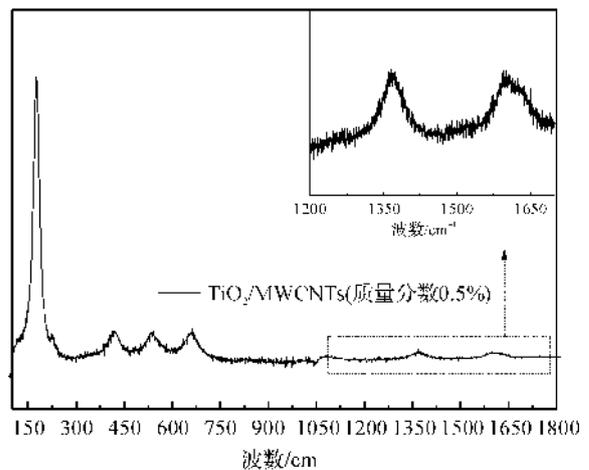
B_{1g}、A_{1g}+B_{1g(2)}和E_{g(2)}^[14,16]。图4(b)是MWCNTs的拉曼谱图,可以看到1367 cm⁻¹和1598 cm⁻¹的两个峰,对应于MWCNTs的切向模式吸收带D带和无序模式吸收带G带^[14,17]。对于TiO₂/MWCNTs来说,出现了TiO₂和MWCNTs的特征峰。拉曼结果证实了复合TiO₂/MWCNTs光阳极中的确存在MWCNTs。



(a) TiO₂



(b) MWCNTs



(c) TiO₂/MWCNTs(质量分数0.5%)

图4 样品的拉曼谱图

2.4 MWCNTs 改性对 DSSCs 光电性能的影响

为了研究改性前后MWCNTs对TiO₂基DSSCs

光电性能的影响,用 JDSGC-8 型太阳能测试仪测试相关试样,其 $J-E$ 曲线见图 5,由图 5 得到的 DSSCs 的光电性能参数列于表 1 中,其中, J_{sc} 、 E_{oc} 、FF 和 η 分别表示电池的短路电流、开路电压、填充因子和光电转化效率。FF 的计算公式为: $FF = (E_{MAX} \times J_{MAX}) / (E_{oc} \times J_{sc})$ 。DSSCs 的内阻为 r ,当电池产生电流 J 后,电池的电压为 $E_{oc} - Jr$ 。当理想情况 $FF=1$ 时,电池内阻 $r=0$ 。FF 的增大表明电池内阻的减小。由表 1 可知,添加 MWCNTs 后,填充因子 FF 提高了 4%~26%。FF 的增大,表明添加 MWCNTs 后,DSSCs 的内阻减小,这是由于 MWCNTs 自身的优点所造成的,由于其管道结构、扩散运输和管状形貌的有机结合,使得 MWCNTs 成为一种快速的电子传输网^[18]。

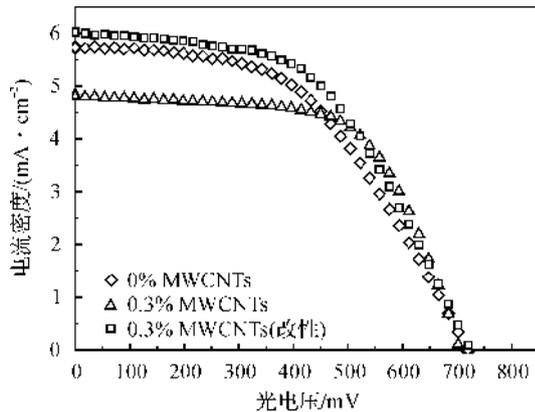


图 5 纯 TiO₂ 及添加 MWCNTs(质量分数 0.3%)的 DSSCs 的 $J-E$ 曲线

另外,通过对比表 1 的数据可以发现,当碳纳米管的添加量相同时(质量分数为 0.3%),改性后碳纳米管对电池发电效率的提升效果明显。这是由于经过酸处理后的 MWCNTs,其表面酸性基团增加,表面粗糙度变大,增加了电极与电解质的接触几率,提高了电池的催化效率^[5]。并且,酸处理后的碳纳米管由于其极性的增强,对染料的吸附性也大大增强,电池的 J_{sc} 大幅度提高,这也有助于 DSSCs 效率的提高。

2.5 MWCNTs 含量对 DSSCs 光电性能的影响

图 6 为不同 MWCNTs 添加量的 DSSCs 的 $J-E$ 曲线。由图 6 所得 DSSCs 的光电性能参数见表 1。由表 1 可知,随着 MWCNTs 含量的增加,其对应 DSSCs 的效率呈现出先增加后减小的变化,当添加量为质量分数 0.5% 时,DSSCs 的光电转化效率为 4.26%,达到最高值。再继续添加 MWCNTs 至质量分数 1% 时,电池效率反而降低为 3.64%,该值甚至低于未添加 MWCNTs 时纯 TiO₂ 的电池效率。

这可能是因为高含量的 MWCNTs 更易发生团聚,并且高含量 MWCNTs 与染料竞争光子^[19],从而增加了电池的内阻,使得电池效率降低。

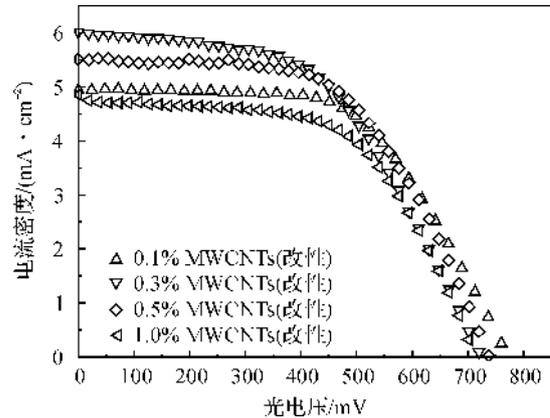


图 6 不同 MWCNTs(改性)添加量的 DSSCs 的 $J-E$ 曲线

表 1 相关试样 DSSCs 的光伏参数

MWCNT 的质量分数/%	$J_{sc}/$ (mA · cm ⁻²)	$E_{oc}/$ mV	FF	$\eta/$ %
0.0	5.73	719	0.50	3.74
0.3	4.81	705	0.63	3.90
0.1(改性)	4.94	774	0.58	4.08
0.3(改性)	6.02	723	0.52	4.12
0.5(改性)	5.51	739	0.57	4.26
1.0(改性)	4.85	714	0.57	3.64

3 结 论

用旋涂法制备了 TiO₂/MWCNTs 和 TiO₂/改性 MWCNTs 复合光阳极,用于组装染料敏化太阳能电池,并对改性 MWCNTs 及其不同添加量对电池性能的影响做了研究。结果表明,加入 MWCNTs,可以提高电池的光电转化效率。另外,经过酸处理改性的 MWCNTs,由于羟基浓度的提高,本身极性的增加,又进一步增加纳米管的导电性及对染料的吸附性,从而进一步改善电池的性能。但添加量超过质量分数 0.5% 后,由于 MWCNTs 的团聚并且与染料争夺光子从而使得电池效率下降。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. Nature, 1991, 353: 737-740.
- [2] Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conduction substrates for dye-sensitized solar cells[J]. Am Chem Soc, 2009, 131(11), 3985-3990.

- [3] Hoyer P. Formation of a titanium dioxide nanotube array[J]. *Langmuir*, 1996, 12(6): 1411-1413.
- [4] Kongkanand A, Domínguez R, Kamat P V. Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar cells: capture and transport of photogenerated electrons [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 676-680.
- [5] Zhang D W, Li X D, Chen S, et al. Fabrication of double-walled carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *J Solid State Electrochem*, 2010, 14: 1541-1546.
- [6] Im J S, Lee S K, Yun J, et al. CNT-Pt counter electrode prepared using a polyol process to achieve high performance in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(3): 1023-1028.
- [7] Lee S U, Choi W S, Hong B. A comparative study of dye-sensitized solar cells added carbon nanotubes to electrolyte and counter electrodes[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94: 680-685.
- [8] Andréiade M, Livia M D L, João E B, et al. Enhancing in the performance of dye-sensitized solar cells by the incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes into TiO₂ films: the role of MWCNTs addition [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, 251: 78-84.
- [9] Lee T Y, Alegaonkar P S, Yoo J B. Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO₂ coated carbon nanotubes [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(12): 5131-5135.
- [10] Du P F, Song L X, Xiong J, et al. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂/multi-walled carbon nanotubes composite nanofibers photoanode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 651-656.
- [11] Li L Y, Li Y J, Liu J B, et al. Preparation and electrochemical properties of dye-sensitized solar cells based on counter-electrodes with multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(11): 1800-1805.
- [12] 王文佳. 染料敏化太阳能电池光阳极材料的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008.
- [13] Wang L Y, Cheng Y Q, Wang H, et al. A homogeneous fluorescence sensing platform with water-soluble carbon nanoparticles for detection of microRNA and nuclease activity[J]. *Analyst*, 2012, 137: 3667-3672.
- [14] Yu J G, Fan J J, Cheng B. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ hollow spheres/carbon nanotube composite films[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7891-7898.
- [15] Lee S W, Sigmund W M. Formation of anatase TiO₂ nanoparticles on carbon nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2003, 6: 780-781.
- [16] Zhu P N, Nair A S, Yang S Y, et al. Rice grain-shaped TiO₂-CNT composite: a functional material with a novel morphology for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, 231(1): 9-18.
- [17] Somani S P, Somani P R, Umeno M. Carbon nanotube incorporation: a new route to improve the performance of organic-inorganic heterojunction solar cells[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(4/5): 585-588.
- [18] Ramasamy E, Lee W J, Lee D Y. Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide reduction in dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10(7): 1087-1089.
- [19] Umeyama T, Imahori H. Carbon nanotube-modified electrodes for solar energy conversion[J]. *Energy Environ Sci*, 2008, 1(1): 120-133.

Preparation of TiO₂/MWCNTs Composite Photoanode and Its Application in DSSC

TANG Jie, XIONG Jie

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: TiO₂/multiwalled carbon nano tubes (TiO₂/MWCNTs) composite photoanode is prepared with spin-coating method and is used in dye-sensitized solar cells (DSSCs). This paper studies the influence of modified MWCNTs and its different additive amounts (mass fraction is respectively 0, 0.1%, 0.3%, 0.5% and 1%) on DSSCs; characterizes the morphology and composition of samples with FESEM, TEM, XRD and Raman and studies photovoltaic conversion performance of DSSCs using current-voltage (J-E) characteristic curve. The result shows that, compared to pure TiO₂ photoanode, the photovoltaic

conversion efficiency of DSSCs increases by 4.3% after MWCNTs with mass fraction 0.3% is added; when the additive amount is equivalent, modified MWCNTs makes the photovoltaic conversion efficiency of cells increase by 10.2%; when the photovoltaic conversion efficiency of DSSCs is the highest, i. e. 4.26%, the mass fraction of modified MWCNTs is 0.5% in cells and the photovoltaic conversion efficiency of cells increases by 23.5% at this time.

Key words: TiO₂; multiwalled carbon nano tubes (MWCNTs); acid treatment; spin-coating method; dye-sensitized solar cell (DSSC)

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 837 页)

Study on Coating Process of Spunlaced Nonwoven Used as Wallpaper

LIU Jin-hua, YANG Bin

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The method of knife coating is used for coating finish of spunlaced nonwoven to make it applicable for being used as wallpaper. This paper discusses the influence of coating method on smoothness and optimizes coating process through orthogonal test. The result shows that, when the coating method is knife coating on the obverse side for two layers, curing temperature is 160°C, time is 60 s and fabric tension is 3 dN/20 cm, the water absorption of coating fabric prepared reaches the standard of first-class goods and smoothness, flexibility and wet tensile load reach the standard of superior products.

Key words: spunlaced nonwoven; coating finish; smoothness; water absorption; wet tensile load

(责任编辑: 王 宁)