

TiO₂ 分枝纳米棒阵列的制备 及其在杂化太阳能电池中的应用

胡 奥^{1,2} 徐玲芳¹ 杨昌平¹ 屈少华² 钟志成² 汪竞阳^{2*}

(1.湖北大学物理与电子科学学院,武汉 430062;

2.湖北文理学院物理与电子工程学院,襄阳 441053)

摘 要 采用水热法制备了 TiO₂ 纳米棒阵列及 TiO₂ 分枝纳米棒阵列,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜观察了样品的微观结构形貌。以 TiO₂ 纳米棒及分枝纳米棒阵列作为光阳极,组装成聚-3 己基噻吩:富勒烯衍生物/TiO₂ (P3HT:PCBM/TiO₂) 杂化太阳能电池,测试了电池的光电性能。结果表明:用分枝结构纳米棒阵列制备的杂化电池效率显著高于普通 TiO₂ 纳米棒阵列电池。由漫反射谱和电化学阻抗谱测量结果分析可知,由于分枝结构增大了 TiO₂ 纳米棒阵列的比表面积,加快了载流子传输,减少了界面载流子复合,同时也增强了入射光散射,从而提升了杂化电池的性能。

关键词 分枝 TiO₂ 纳米棒阵列,水热法,杂化太阳能电池,光电性能

Fabrication of branched TiO₂ nanorod array for organic/inorganic hybrid solar cells

Hu Ao^{1,2} Xu Lingfang¹ Yang Changping¹ Qu Shaohua²
Zhong Zhicheng² Wang Jingyang²

(1.School of Physics and Electronic Science,Hubei University,Wuhan 430062;2.School of Physics and Electronic Engineering,Hubei University of Arts and Science,Xiangyang 441053)

Abstract The TiO₂ nanorod arrays and branched TiO₂ nanorod arrays were prepared by hydrothermal method. The microstructure and morphology of samples were characterized by XRD, SEM. The organic/inorganic hybrid solar cells based P3HT:PCBM/TiO₂ branched TiO₂ nanorod arrays were also assembled. The photoelectric performance of cells were measured. The results showed that the efficiency of hybrid cell based on branched TiO₂ nanorod arrays was significantly higher than that of conventional nanorod arrays. By the analysis of diffuse reflectance spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements, the branching structure not only increased the surface area of TiO₂ nanorod arrays, accelerated the carrier transport and reduced the interfacial recombination of carriers, but also enhanced the incident light scattering, so as to enhance the performance of hybrid cells.

Key words branched TiO₂ nanorod array, hydrothermal method, hybrid solar cells, photoelectric performance

有机/无机杂化太阳能电池具有制备工艺简单、成本低、环保和稳定可控等优点,是目前新型太阳能电池研究的热点^[1-3]。然而有机无机杂化太阳能电池也存在着内部有机无机界面小,聚合物激子扩散距离短等缺点^[4],为进一步改善杂化太阳能电池的光电性能,人们采用了多种技术手段,如采用一维半导体纳米阵列作为光阳极来制备杂化电池,以加快载流子传输,提升电池效率^[5-6],或者利用界面修饰

剂改善有机/无机界面的相容特性,促进激子在界面处的分离和传输,提高激子分离效率^[7-9];再者开发新型窄带隙有机给体材料,提高电池的光谱响应范围^[10-12]等。其中,通过一维纳米阵列结构来优化电池内部结构,增加有机无机界面接触面积,提高光捕获效率^[13-16],提升电池性能,是当前杂化电池研究的重点。

本研究采用两步水热法制备出 TiO₂ 纳米棒阵

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51302075);湖北省教育厅优秀中青年科技创新团队项目(T201511)

作者简介:胡奥(1988-),男,硕士,主要从事光电功能材料与器件的研究。

联系人:汪竞阳,副教授,主要从事纳米功能材料研究。

列和分枝结构的 TiO_2 纳米棒阵列,表征了其微观结构形貌特征;并制备成聚-3 己基噻吩:富勒烯衍生物/ TiO_2 (P3HT:PCBM/ TiO_2)杂化太阳能电池,测量了电池光电性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

掺杂氟的 SnO_2 (FTO)透明导电玻璃,武汉晶格太阳能科技有限公司;浓盐酸(37%),开封市开化化工产品经销有限公司;四氯化钛、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯(TTIP)、1,2,4-三氯苯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚-3 己基噻吩(P3HT),美国 Rieke Metals 公司;富勒烯衍生物(PCBM),美国 American Dye Source 公司;去离子水,自制。

聚四氟乙烯内衬反应釜,科华仪器设备有限公司;磁力搅拌器,德国 IKA 公司;烘箱,天津中环电炉股份有限公司;马弗炉,合肥科晶材料技术有限公司;匀胶机,中国科学院微电子研究所;蒸镀仪,美国 Kurt J. Lesker 公司。

1.2 实验方法

TiO_2 纳米棒阵列的制备:将清洗干净的 FTO 基底,放入四氯化钛水溶液中,制备种子层^[17];随后将覆盖种子层的 FTO 基底放入钛酸四丁酯、去离子水和浓盐酸的混合溶液中,在 160°C 下水热反应 5h 生长 TiO_2 纳米棒阵列^[18]。

TiO_2 分枝纳米棒阵列的制备:准备 0.25mol/L 的浓盐酸与去离子水的混合溶液,加入一定量的 TTIP,搅拌后倒入反应釜内胆,将制备好的 TiO_2 纳米棒阵列放入其中,放入烘箱中在 90°C 下进行二次水热反应,得到分枝 TiO_2 纳米棒阵列。样品取出后清洗、烘干,在空气中退火。

杂化电池的制备:配制浓度为 40mg/mL P3HT 与 PCBM 的混合溶液,将溶液均匀地旋涂在 TiO_2 纳米棒阵列及分枝纳米棒阵列表面,静置一段时间后,加热 20min。最后蒸镀上 Au 电极,组装成杂化太阳能电池。

以上操作均在手套箱中进行。

1.3 测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance 型, Bruker 公司)对样品结构进行测试;采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)观察纳米棒及分枝纳米棒的形貌;采用分光光度计(Solid-Spec-3700 型,日本 Shimadzu 公司)对样品进行紫外-可见漫反射谱图测试;采用太阳能测试系统

(Newport 91192 型,美国 Newport 公司)测量电池的光电转化效率;在暗态环境下采用仪器(Autolab/PGSTAT 302N 型)测量了电池的电化学阻抗(EIS)谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiO_2 纳米棒阵列与 TiO_2 分枝纳米棒阵列的 XRD 谱图。由图可知,通过对比标准的衍射谱图(JCPDS No. 88-1175)可以看出 TiO_2 纳米棒与 TiO_2 分枝纳米棒阵列均为金红石相结构,两种阵列的衍射峰尖锐并且没有其他杂峰,说明 TiO_2 纳米棒的结晶度良好。从图中还可以看到,相对于普通 TiO_2 纳米棒阵列, TiO_2 分枝纳米棒阵列在 (101) 峰的衍射强度明显增强,表明分枝结构的晶粒沿着 (101) 方向生长,与 TiO_2 纳米棒主体的生长取向一致。

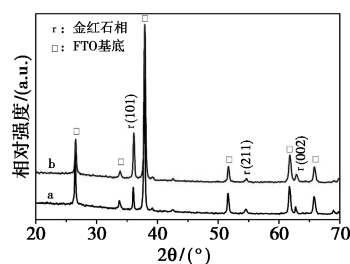


图 1 TiO_2 纳米棒(a)与 TiO_2 分枝纳米棒(b)的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

TiO_2 纳米棒和 TiO_2 分枝纳米棒的 SEM 图见图 2。由图 2(a)可知, TiO_2 纳米棒分布均匀,棒的直径在 $80\sim 100\text{nm}$ 之间;由图 2(b)可知, TiO_2 纳米棒近乎垂直生长在 FTO 表面,长度大约为 $1.5\mu\text{m}$ 。由图 2(c)一图 2(d)可知,经二次水热反应后,可以

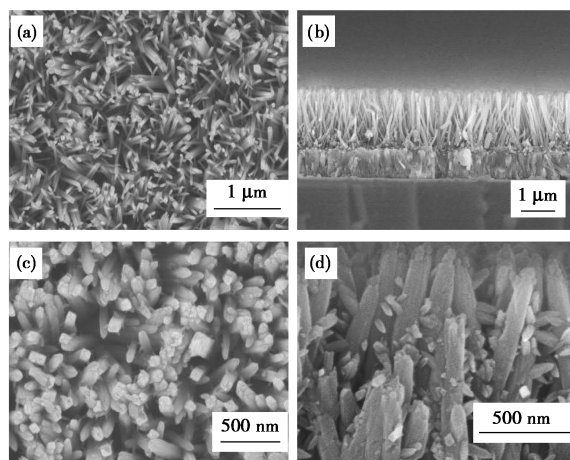


图 2 TiO_2 纳米棒和 TiO_2 分枝纳米棒的 SEM 图
[(a) TiO_2 纳米棒阵列表面形貌图;(b) 纳米棒断面图;
(c) 分枝纳米棒阵列表面图;(d) 分枝纳米棒断面图]

清晰看到枝状晶体分散生长在 TiO₂ 纳米棒侧面, 这些侧面分枝结构可有效增大阵列的比表面积。实验还发现分枝的数量与二次水热反应中钛酸四异丙酯的浓度在一定范围内成正比关系。

2.3 光电转换性能分析

以 TiO₂ 纳米棒及 TiO₂ 分枝纳米棒阵列作为光阳极, 组装成 P3HT:PCBM/TiO₂ 杂化太阳能电池, 图 3 为两种阵列制备成杂化电池在模拟太阳光 (AM1) 照射下的光电流与光电压测试结果。由图可知, TiO₂ 分枝纳米棒制备的杂化电池, 其开路电压 (V_{oc})、短路电流密度 (J_{sc})、填充因子 (FF) 和光电转换效率 (η) 分别为 0.50 V、10.29 mA/cm²、39.83% 和 2.13%, 明显优于普通 TiO₂ 纳米棒阵列杂化电池的 0.39 V、8.74 mA/cm²、38.73% 和 1.41%, 电池的光电转换效率增幅达到 51%。从结果可以看出, TiO₂ 分枝纳米棒阵列杂化电池的开路电压和短路电流密度的提高是其效率提升的主要原因。

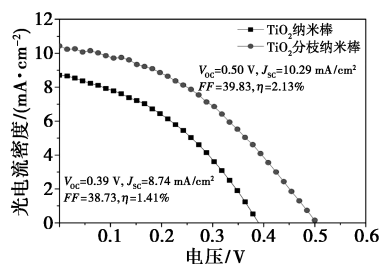


图 3 两种结构阵列制备成杂化电池的光电流与光电压关系图

2.4 紫外-可见漫反射光谱和 EIS 分析

为进一步了解效率增加的机制, 对两种阵列样品进行了紫外-可见漫反射光谱及 EIS 测试, 结果见图 4。

由图 4(a) 可知, 在 400~700 nm 的范围内, TiO₂ 分枝纳米棒的反射率高于普通 TiO₂ 纳米棒阵列, 这主要是因为分枝结构扩大了 TiO₂ 纳米棒阵列的比表面积, 同时也使得光散射能力相比普通 TiO₂ 纳米棒阵列有所增强, 有利于提高杂化电池对入射光的捕获效率。

图 4(b) 显示了两种杂化电池暗态下的电化学阻抗谱恩奎斯特 (Nyquist) 曲线, 测试频率范围从 0.01 Hz~100 kHz, 右上角的插图为阻抗的低频部分, 反映了载流子在 FTO/TiO₂ 界面的传输情况^[19-20]; 图中两个半圆所在的中频范围对应的是电荷在 TiO₂/P3HT 界面的转移过程。由图可知, TiO₂ 分枝纳米棒阵列的电池显示的半径明显大于

普通 TiO₂ 纳米棒阵列, 说明在 TiO₂/P3HT 界面分枝结构的电池界面载流子复合阻抗比普通 TiO₂ 纳米棒阵列要大, 降低了电子在此界面的复合率^[21]。结合光散射效果的增强, 从而使得电池的光电转换性能得以提升。

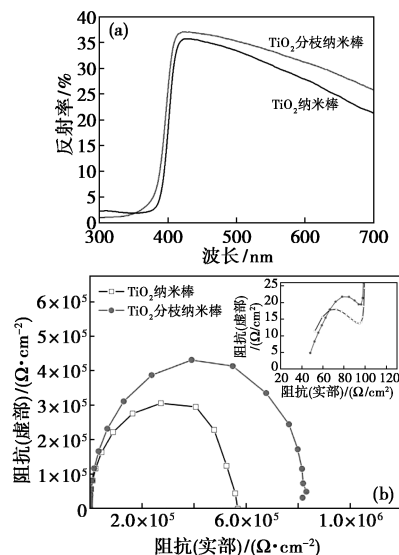


图 4 TiO₂ 纳米棒和 TiO₂ 分枝纳米棒的紫外-可见漫反射谱图(a)和 EIS 谱图(b)

3 结论

(1) 通过二次水热法制备出具有分枝结构的 TiO₂ 纳米棒阵列, 采用 XRD、SEM 表征了其微观结构与形貌, 测试结果表明 TiO₂ 分枝纳米棒阵列为金红石相结构, 分枝生长在 TiO₂ 纳米棒的侧面, 有效增加了 TiO₂ 纳米棒阵列的比表面积。

(2) 以 TiO₂ 纳米棒阵列和 TiO₂ 分枝纳米棒阵列作为光阳极, 组装了 P3HT:PCBM/TiO₂ 杂化太阳能电池, 光电性能测试发现基于 TiO₂ 分枝纳米棒阵列的杂化电池效率明显优于普通 TiO₂ 纳米棒阵列电池, 达到了 2.13%, 相比普通 TiO₂ 纳米棒阵列电池提升了 51%。

(3) 紫外-可见漫反射光谱和 EIS 测试结果表明: 分枝结构增强了 TiO₂ 纳米棒阵列对入射光的散射效果, 提高了光捕获能力; 同时在分枝结构电池的界面, 载流子复合阻抗比普通 TiO₂ 纳米棒阵列要大, 降低了载流子在界面的复合率, 从而使得电池的光电转换性能得以大幅提升。

[光电技术湖北省协同创新中心为本研究提供了样品测试服务, 在此致谢。]

参考文献

[1] 郝彦忠, 马洁霞, 孙宝, 等. TiO₂ 纳米棒和 CdSe 纳米棒复合膜

- 与聚 3-甲基噻吩杂化太阳能电池研究[J].化学学报,2010,68(1):33-40.
- [2] Solanki C S,Beaucarne G.Advanced solar cell concepts[J].Energy Sustain Dev,2007,11(3):17-23.
- [3] Fujii A,Ohmori Y,Yoshino K.An organic infrared electroluminescent diode utilizing a phthalocyanine film [J]. IEEE Trans Electron Dev,1997,44(8):1204-1207.
- [4] Liang T J,Kuo Y C,Chen J F.Single-stage photovoltaic energy conversion system[J].IEE Proc Electr Power Appl,2001,148(4):339-344.
- [5] Huang J Y,Lee S A,Lee Y H,et al.Improved photovoltaic response of nanocrystalline CdS-sensitized solar cells through interface control[J].Appl Mater Interfaces,2010,2(5):1343-1348.
- [6] Hao Y,Cao Y,Sun B,et al.A novel semiconductor sensitized solar cell based on P3HT@CdS@TiO₂ core-shell nanotube array[J].Sol Energy Mater Sol Cells,2012,101(2):107-113.
- [7] 于清跃,于荟.CdS 量子点/染料共敏化 TiO₂ 纳米结构的光电化学性能研究[J].化工新型材料,2015,43(7):140-142.
- [8] 毛永强,李娜,张敏,等.CdS ZnO 核壳纳米棒阵列结构的制备及在太阳能电池中的应用[J].化工新型材料,2016,44(3):226-228.
- [9] 李慧,韩兵,郝晓刚,等.氮掺杂 TiO₂ 纳米棒阵列的制备及光电化学性能研究[J].化工新型材料,2015,43(1):93-95.
- [10] Peet J,Kim J Y,Coates N E,et al.Efficiency enhancement in low-bandgap polymersolar cells by processing with alkane dithiols[J].Nature Mater,2007,6(7):497-500.
- [11] Pei J,Hao Y Z,Lv H J,et al.Optimizing the performance of TiO₂/P3HT hybrid solar cell by effective interfacial modification[J].Chem Phys Lett,2016,644:127-131.
- [12] Greene L E,Law M,Yuhas B D,et al.ZnO-TiO₂ core-shell nanorod/P3HT solar cells[J].Phys Chem C,2007,111(50):18451-18456.
- [13] Lin Y Y,Chen C W,Chu T H,et al.Nanostructured metal oxide/conjugated polymer hybrid solar cells by low temperature solution processes [J].J Mater Chem,2007,17(43):4571-4576.
- [14] Huang J S,Chou C Y,Lin C F.Enhancing performance of organic-inorganic hybrid solar cells using a fullerene interlayer from all-solution processing[J].Sol Energy Mater Sol Cells,2010,94(2):182-186.
- [15] Lee K H,Kumar B,Park H J,et al.Optimization of an electron transport layer to enhance the power conversion efficiency of flexible inverted organic solar cells[J].Nanoscale Res Lett,2010,5(12):1908-1912.
- [16] Lee Y J,Lloyd M T,Olson D C,et al.Optimization of ZnO nanorod array morphology for hybrid photovoltaic devices[J].J Phys Chem C,2009,113(35):15778-15782.
- [17] Wang H,Bai Y S,Wu Q,et al.Rutile TiO₂ nano-branched arrays on FTO for dye-sensitized solar cells [J].Phys Chem Chem Phys,2011,13(15):7008-7013.
- [18] Liu J,Yu X L,Liu Q Y,et al.Surface-phase junctions of branched TiO₂ nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting[J].Applied Catalysis B: Environmental,2014,159(1):296-300.
- [19] Conings B,Baeten L,Boyen H G,et al.Influence of interface morphology onto the photovoltaic properties of nanopatterned ZnO/poly(3-hexylthiophene) hybrid solar cells,an impedance spectroscopy study[J].J Phys Chem C,2011,115(33):16695-16700.
- [20] Xia H M,Zhang T J,Wang D F,et al.Improved morphology and photovoltaic performance in TiO₂ nanorod arrays based dye sensitized solar cells by using a seed layer[J].J Alloys Compd,2013,551(3):82-87.
- [21] Kim H,Jeong H,An T K,et al.Hybrid-type quantum-dot co-sensitized ZnO nanowire solar cell with enhanced visible-light harvesting[J].Appl Mater Interfaces,2013,5(2):268-275.
- 收稿日期:2017-01-04
-
- (上接第 98 页)
- [6] Hizume Y,Tashiro K,Charvet R,et al.Chiroselective assembly of a chiral porphyrin-fullerene dyad: photoconductive nanofiber with a top-class ambipolar charge-carrier mobility [J].J Am Chem Soc,2010,132(19):6628-6629.
- [7] Miyazawa K,Mashino T,Suga T,et al.Structural characterization of the C₆₀[C(COOC₂H₅)₂] whiskers prepared by the liquid-liquid interfacial precipitation method[J].J Mater Res,2003,18(11):2730-2735.
- [8] Xin H,Reid O G,Ren G Q,et al.Polymer nanowire/fullerene bulk heterojunction solar cells;how nanostructure determines photovoltaic properties[J].ACS Nano,2010,4(4):1861-1872.
- [9] Charvet R,Acharya S,Hill J P,et al.Block-copolymer-nanowires with nanosized domain segregation and high charge mobilities as stacked p/n heterojunction arrays for repeatable photocurrent switching[J].J Am Chem Soc,2009,131(50):18030-18031.
- [10] Kawauchi T,Kumaki A J,Yashima E.Nanosphere and nanonetwork formations of [60] fullerene-end-capped stereoregular poly(methylmethacrylate)s through stereocomplex formation combined with self-assembly of the fullerenes[J].J Am Chem Soc,2006,128(32):10560-10567.
- [11] 黄飞,魏先文.N-甲基-2-五氟苯基-3,4-富勒烯基吡咯烷及其二维纳米材料的制备[J].黄山学院学报,2013,15(3):17-21.
- [12] Shi Z Q,Jin J,Li Y L,et al.C₆₀ based nanoparticles: self-assembly of a novel fullerene derivative[J].New J Chem,2001,25(5):670-672.
- [13] Shen Y F,Wang J B,Kuhlmann U,et al.Supramolecular templates for nanoflake-metal surfaces[J].Chem Eur J,2009,15(12):2763-2767.
- [14] Maggini M,Scorrano G.Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines[J].J Am Chem Soc,1993,115(21):9798-9799.
- [15] 黄飞.C₆₀ 吡咯烷衍生物微纳结构的控制合成与表征[D].芜湖:安徽师范大学,2010.
- [16] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学[M].北京:高等教育出版社,2006,346-349.
- 收稿日期:2016-09-08