

水热法制备柔性 TiO_2 纳米管复合薄膜电极

时方晓¹,陶海全¹,仝玉莲¹,高 旭²

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学学报编辑部,辽宁 沈阳 110168)

摘 要 目的 利用水热法制备得到的 TiO_2 纳米管粉末制备柔性 TiO_2 复合薄膜电极,提升电池的光电性能. 方法 利用水热法制备 TiO_2 纳米管,控制 TiO_2 纳米管水热合成时间、温度两个重要参数,通过掺杂不同 TiO_2 纳米管以及改变 TiO_2 纳米管的掺量分别制样,测试电池的光电转化效率. 结果 150 °C 48 h 制备 TiO_2 纳米管性能参数最佳,掺杂 5% 纳米管粉末的薄膜电极的光电性能为 1.37%. 结论 温度和时间增加对 TiO_2 纳米管的水热合成有明显影响,三种条件下温度和时间达到最高时, TiO_2 纳米管的管长、管径均达到最佳值,掺杂 TiO_2 纳米管粉末的薄膜电极的光电性能亦随之逐渐提高. 随着 TiO_2 纳米管掺量的增多,其制备电极的染料吸附量也随之调高,其光电性能呈现先增大后降低的趋势.

关键词 TiO_2 纳米管;掺杂;光电性能;薄膜电极

中图分类号 TU53;TB34

文献标志码 A

Preparation of Flexible TiO_2 Nanotube Composite Thin Film Electrodes by Hydrothermal Method

SHI Fangxiao¹,TAO Haiquan¹,TONG Yulian¹,GAO Xu²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. Editorial Department of Journal, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In this paper, a hydrothermal method was modified to improve the photovoltaic performance of flexible dye-sensitized solar cells. TiO_2 nanotube powders were prepared through hydrothermal process, a variety of TiO_2 nanotubes with different structures and morphologies had been synthesized by adjusting two important parameters: the temperature and time of hydrothermal synthesis. These TiO_2 nanotubes were then doped to the flexible TiO_2 thin film electrodes, and the photoelectric conversion efficiency of the corresponding fabricated solar cells had been measured accordingly. The results showed that TiO_2 nanotubes prepared under conditions of 150 °C and 48h gained optimal performance parameters; while the photoelectric properties of the thin film electrode with 5% nanotube powder doping reached its highest value of 1.37%. In conclusion, with the increase of hydrothermal synthesis time and temperature, both tube length and tube diameter shows a

收稿日期:2016-10-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21103112);辽宁省科技计划项目(2011222005);中国建筑材料联合会项目(2015-M4-1)

作者简介:时方晓(1968—),男,教授,博士,主要从事薄膜太阳能电池和光伏建筑一体化研究.

gradual increasing trend, the photoelectric properties of doped TiO_2 thin film electrodes also increases gradually. On the other hand, although the dye absorption amount increase with the increasing TiO_2 nanotubes doping, the photoelectric performance shows a tendency of first increase and later decrease.

Key words: TiO_2 nanotube; doping; photoelectric properties; thin film electrode

目前被广泛使用的硅太阳能电池虽然光电转换效率高,但是存在着制备工艺复杂、原料缺乏、成本高、环境污染等问题.而染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)因其成本低廉,制备工艺简单,光电转换效率高,绿色环保等优点备受人们关注.在染料敏化太阳能电池中柔性染料敏化太阳能电池由于具有质轻、可弯曲、能够实现卷对卷生产等优势尤为引人注目^[1-2].柔性染料敏化太阳能电池(简称FDSSC)是在柔性材料(如PET、PEN、金属箔板等)上制作的薄膜太阳能电池,属于新型薄膜太阳能电池.

TiO_2 光阳极一直以来都是电池研究的重点,采用何种方法在柔性基板上制备 TiO_2 薄膜成为研究柔性染料敏化太阳电池的核心技术.常用的六种低温合成方法,如水热结晶法^[3]、微波合成法^[4]、电泳沉积法^[5]、低温烧结法^[6]、紫外照射法^[7]、机械压膜法^[8]等.其中水热结晶法应用最为广泛,低温常压条件下就可使用,很适合工业化生产使用,因此大部分研究者都采用水热结晶法制备 TiO_2 光阳极.

纳米 TiO_2 粒径^[9-10]大小与 TiO_2 薄膜多孔结构具有直接联系,其比表面积越大,其吸附能力越大,因而纳米管具有较高的吸附能力,可提高 TiO_2 的光催化性能,光阳极中掺杂 TiO_2 纳米管可以改善 FDSSC 的光电性能.目前对 TiO_2 纳米粉体和掺杂的 TiO_2 纳米复合材料的制备、结构相变及催化性能的研究较为普遍,而对 TiO_2 纳米管的研究报道不多.近期合成 TiO_2 纳米管^[11-12]共有三种方法可供选择,如常用水热法^[13]、模板法^[14]以及阳极氧化法^[15-16].

笔者在实验中选择柔性导电衬底为

ITO/PET,在低温的条件下制作电极,制备方法选择水热法.首先对不同温度、时间条件下得到的 TiO_2 纳米管进行表征分析;其次将 TiO_2 纳米管控制不同掺量,利用热液法将其加入柔性 TiO_2 薄膜电极当中,分别得到不同的 TiO_2 纳米管复合薄膜电极,对其进行敏化操作后进行吸附量测试;最后控制染料,对电极、电解质不变的情况下,组装电池,测试 TiO_2 纳米管复合薄膜电极的光电性能,分析不同纳米管以及纳米管掺量对电池光电性能的影响.实验结果表明:150℃48h 制备 TiO_2 纳米管性能参数最佳,掺杂 5% 纳米管粉末的薄膜电极的光电性能最好为 1.37%,提高了柔性染料敏化太阳能电池光电性能,为薄膜电极的制作等方面研究提供了借鉴.

1 实验

1.1 实验试剂

实验中柔性导电基底为 ITO/PET(方阻 6~8 Ω),剪裁后利用丙酮等进行清洗.首先选用钛酸正丁酯、正丁醇以及 P25 制备 TiO_2 薄膜,再后利用 P25 合成 TiO_2 纳米管,混合制备合成 TiO_2 纳米管复合薄膜.其次选用氯铂酸和 NaBH_4 在导电基底上制备对电极.最后选用乙二醇、碘、碘化钾、乙腈制备电解质, N719 染料,沙林膜进行封装.

笔者实验选用超声清洗机对柔性基底 ITO/PET 进行清洗处理,用数字万用表来区分导电衬底的导电面.利用电子天平来进行药品的取量,数显恒温磁力搅拌器对配制好的浆料进行搅拌.实验中采用循环水式真空泵进行抽滤,水热反应釜作为生成纳米管的反应容器,电热鼓风干燥箱等进行加热.

1.2 制备实验样品

将商用导电衬底 ITO/PET 裁剪为合适大小,首先用去离子水清洗,然后分别利用丙酮,无水乙醇各超声清洗 30 min,后置于鼓风干燥箱中 80 ℃下烘干备用.

1.3 制备 TiO₂ 纳米管

将 1.5g P25 粉末与 100 mL 浓度为 10 mol/L 的 NaOH 溶液配置成混合溶液混合,在其中加入磁子,将其放到搅拌器上,之后进行处理 30 min 处理获得白色悬状物. 然后将获得的溶液倒入反应釜内之中,将其密闭放进烘箱中,在温度不相同的几种条件下水热处理不同时间. 待处置完全之后,将釜内的清液处理掉,其中的沉淀物先用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中和至弱酸、再用去离子水进行冲洗直至 pH = 7,最后将溶液倒入循环水式抽滤机中进行抽滤分离,最后把抽滤得到的白色固体在 80 ℃真空环境下进行干燥,最后得到的白色粉状固体,即 TiO₂ 纳米管.

1.4 制备柔性 TiO₂ 纳米管复合薄膜电极

配置一定浓度的钛酸正丁酯正丁醇溶液并进行搅拌. 将不同形态、不同处理温度、不同质量分数的 TiO₂ 纳米管粉末和 P25 粉末混合加入其中,进行超声分散处理可得涂膜浆体. 涂膜方法选用玻璃棒辊涂法,在柔性衬底 ITO/PET 上制备 TiO₂ 薄膜,其次将处理后的柔性衬底 ITO/PET 放入蒸馏水中于 100 ℃处理4 h,得 TiO₂ 纳米管复合薄膜电极,组装成电池并分析测试对光电性能的影响.

1.5 电池组装

1.5.1 配制电解液

将 1.25 g 碘化钾(KI)与 0.095 g 碘(I₂)及 3.8 mL 乙二醇溶解于 15 mL 乙腈中,用磁力搅拌器搅拌至完全溶解,于暗光处保存.

1.5.2 制备电极

配置 H₂PtCl₂·6H₂O 的异丙醇和正丁醇混合溶液,将清洗好的 ITO/PET 导电基底测出导电面喷涂 H₂PtCl₂·6H₂O 溶液,然后在真空干燥箱中 120 ℃下干燥 2h,最后放入配置好的

NaBH₄ 溶剂当中,待其完全变黑取出放入干燥箱中 120 ℃下 2h 即可获得柔性铂对电极.

1.5.3 电池组装

对吸附染料之后 TiO₂ 复合电极的其中三边用沙林膜进行密封,不仅可以预防短路还可以起到粘结电池的作用,再将处理后的光阳极盖上柔性铂对电极,放入干燥箱中干燥一定时间,测量时只要电解质滴在电极上即可,电极会根据存在的吸虹现象将电解质溶液吸收.

1.6 表征及测试

采用 EDS 分析离子交换过程后 TiO₂ 纳米管中钠离子的残留情况;用 X 射线衍射仪和物理吸附仪测定 TiO₂ 纳米管的晶型和比表面积. TiO₂ 薄膜的表面形貌采用扫描电子显微镜观察,通过紫外可见分光光度计测量计算电极染料的吸附量 C₀,mol·cm⁻²;利用标准太阳光模拟器和数字源表测试电池的光电性能.

2 实验结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管的能谱分析

根据实验可知,纳米管管的生成条件是在密闭的反应釜中与 NaOH 反应,不可避免的反应过程中会吸入 Na⁺ 的存在,所以要进行酸洗处理去除 Na⁺ 的影响. TiO₂ 纳米管的 EDS 能谱图如图 1 所示, TiO₂ 纳米管的元素分析如表 1 所示.

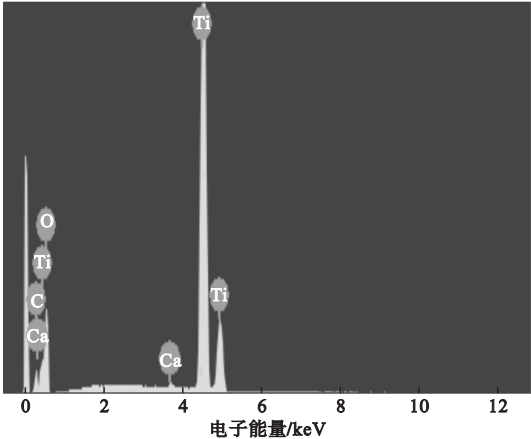


图1 TiO₂ 纳米管的 EDS 能谱图

Fig.1 EDS spectrum of TiO₂ nanotubes

表 1 TiO₂ 纳米管的元素分析

Table 1 Elemental analysis of TiO ₂ nanotubes		
元素符号	质量分数/%	原子含量/%
Ti	54.23	27.50
C	5.25	10.61
O	40.28	61.14
Ca	0.24	0.75
Na	0	0

分析可知:在酸洗过程中 H⁺ 和 Na⁺ 充分交换,纳米管中已无 Na⁺ 的存在. 通过实验可以发现 TiO₂ 纳米晶,在经过水洗前只是晶体发生蜷曲并未形成管状,经过水洗后 Na⁺ 被交换后才形成了管状.

2.2 TiO₂ 纳米管的 BET 分析

图 2(a)为 TiO₂ 纳米管的吸附脱附等温

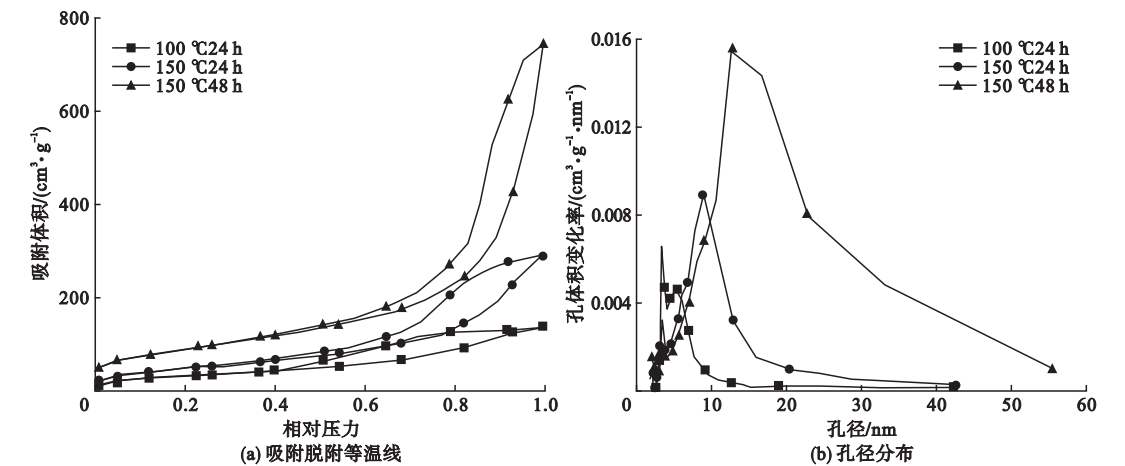


图 2 TiO₂ 纳米管的 BET 分析

Fig. 2 BET analysis of TiO₂ nanotubes

表 2 P25 及不同 TiO₂ 纳米管的比表面积和尺寸

Table 2 Specific surface area and size of P25 and different TiO ₂ nanotubes			
纳米管类型	比表面积/(cm ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
P25	45.7	0.134	11.8
100 °C 24 h	115.0	0.212	7.4
150 °C 24 h	184.9	0.451	9.8
150 °C 48 h	326.4	1.147	14.1
400 °C 烧结 150 °C 48 h	313.7	1.058	13.5

2.3 TiO₂ 纳米管的 XRD 分析

在相同的反应条件下,相同尺寸的锐钛矿晶型比金红石晶型化学性质活跃,例如在水热反应中,与强碱反应速度快,转变完全.

线,三种纳米管之中都明显存在介孔,能够使用物理吸附仪对其进行分析测定. 在温度和反应时间较短时,其滞后环明显处于相对压力较小的位置. 图 2(b)为 TiO₂ 纳米管的孔径分布图,通过测量发现 150 °C 48 h 制备 TiO₂ 纳米管粉末的粉末呈现出宽的孔径分布,在 0 ~ 100 nm,平均孔径 14.1 nm. TiO₂ 纳米管的比表面积可见表 2,在 150 °C 48 h 下的 TiO₂ 纳米管粉末性能参数最佳,比表面积达到 326.4 cm²/g. 150 °C 48 h 制备的 TiO₂ 纳米管粉末经过 400 °C 烧结后,发现其产物的孔尺寸、比表面积变化较小热稳定性较好.

图 3 是 P25 粉末的 XRD 谱图.

将图 3 与对照卡片可以看出 P25 原料有锐钛矿晶型和金红石晶型两种晶型,分别在 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 等晶面

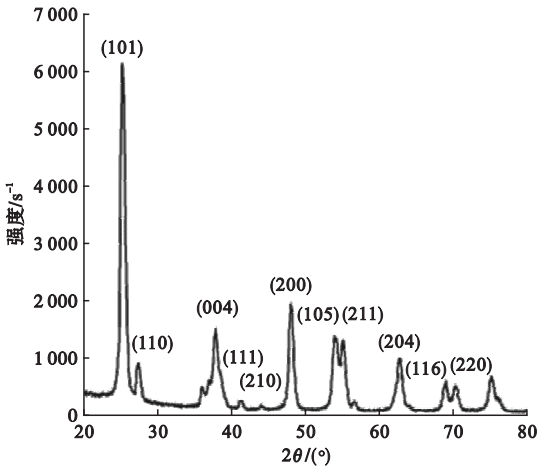


图3 P25 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectrum of P25

出现锐钛矿特征,在(110)、(111)、(210)晶面出现金红石特征.其中晶型所占比例为

C_A = \frac{T_A}{T_A + T_B}.

(1)

式中: C_A 为锐钛矿晶型的相对含量; T_A 为锐钛矿晶型最强峰强度,6 100 s^{-1} ; T_B 为金红石晶型最强峰强度,1 500 s^{-1} . 可以得出结论 P25 粉末中锐钛矿晶型所占比例为 80%, 金红石晶型所占比例为 20%.

图4 为不同条件下制备 TiO_2 纳米管的 XRD 谱图. 经过谱图分析能够得出,随着温度和反应时间的增加, P25 粉末的结晶峰逐渐减少;在水热条件下,金红石晶型与强碱反应速度比锐钛矿晶型慢,在 100 $^{\circ}C$ 时只剩下 $2\theta = 27.464^{\circ}$ 处 (110) 晶面;随着水热时间,温度的增加 TiO_2 完全反应. 根据图谱可以看出在 $2\theta = 24.218^{\circ}$, $2\theta = 48.448^{\circ}$ 两处位置有很强的衍射峰,由之前的能谱分析可得产物不

含有 Na 元素,对比 PDF 标准卡片可以得到生成物的晶型为 $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$, 这和张凤^[17]、Chen^[18] 等研究者得到的结果相同.

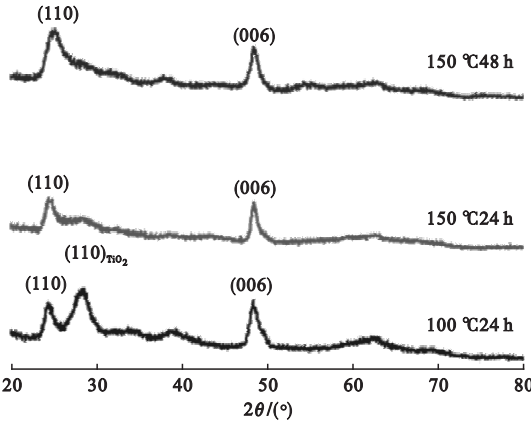
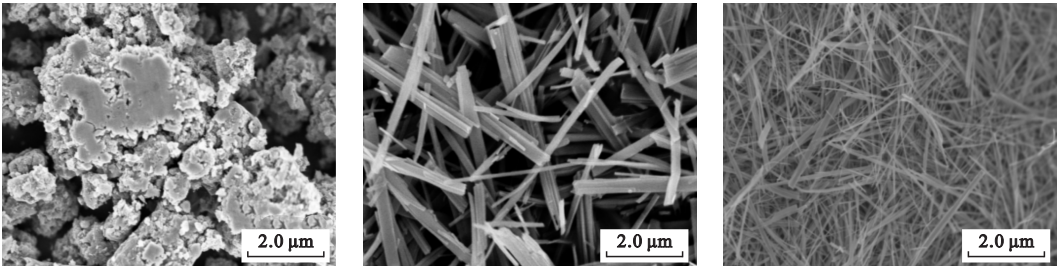


图4 TiO_2 纳米管的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of TiO_2 nanotubes

2.4 TiO_2 纳米管的表面形貌

通过实验发现,当反应温度较低 (100 $^{\circ}C$) 时,纳米管的生成量很少,生成的纳米管孔径,孔体积也特别小,但却有大量薄状物开始生成,为管状物的生成做准备. 图5 为不同条件下制备 TiO_2 纳米管的 SEM 图. 图5 (a) 中 P25 粉末几乎没有发生反应, P25 粉末尚未形成管状. 从图5 (b) 可以看出生成大量开口中空管,但生成的管状物长度较短 (30 ~ 40 nm),管径在 10 nm 左右,长径比为 3 ~ 4. 图5 (c) 中 150 $^{\circ}C$ 48 h 样品的形貌仍是开口中空管,样品的直径在 10 nm 左右,由 BET 分析中可知其纳米管管径约为 14 nm,长度在 0.5 ~ 1 μm . 随着水热反应时间温度的增加, TiO_2 纳米管的长度增大,孔径也增大,并且反应完全,已经没有 TiO_2 粒子的存在.



(a) 100 $^{\circ}C$ 24 h

(b) 150 $^{\circ}C$ 24 h

(c) 150 $^{\circ}C$ 48 h

图5 TiO_2 纳米管的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of TiO_2 nanotubes

图 6 为水热合成 TiO₂ 纳米管的过程示意图,表示了整个水热过程纳米管的生成原理,在前期 P25 粉末经过水热反应之后,其形态在碱性条件下开始发生改变,变成薄片.薄片的活性由于其两端悬挂键数量的加大开始增强,从而开始蜷曲,之后又由片状卷曲物变成纳米管,这种反应过程是因为静电、表面积和弹性形变等多种因素在一起配合发生反应得来的.

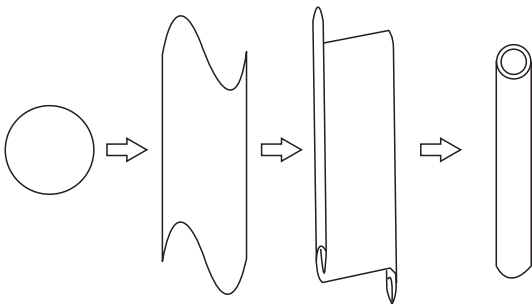


图 6 水热合成 TiO₂ 纳米管的过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of TiO₂ nanotubes synthesis by hydrothermal method

2.5 TiO₂ 纳米管薄膜电极的光电性能

2.5.1 不同纳米管薄膜电极的光电性能

采用单因子变量法对不同 TiO₂ 纳米管电极性能进行测试分析,首先控制其中的掺杂因子不变,每个电极中掺杂的含量都控制在 10%. 利用不同条件下制备的纳米管进行制备薄膜电极,通过改变电极中纳米管的不同.最后将得到的电极组装电池测试电池的光电性能,以此对比分析电极的性能参数. 图

7 是利用不同纳米管制备薄膜电极之后组装 FDSSC 测试的短路电流密度 - 开路电压 ($J_{sc} - V_{oc}$) 曲线,通过测试最后可以得到 FDSSC 的性能参数即其光电性能数值,如表 3 所示.

从表 3 可以看出利用纳米管制备复合薄膜电极光电性能最佳条件为 150 ℃ 48 h. 在此条件下电池 J_{sc} 和 V_{oc} 均很高,其 η 可达 0.80%. 这是因为在 150 ℃ 48 h 条件下获得的纳米管的比表面积最大,其值越大就代表吸附染料越多,且在此条件下的纳米管管径和长度性能参数均为最佳,所以此时最利于电极中电子的传输,其他机理有待于进一步分析.

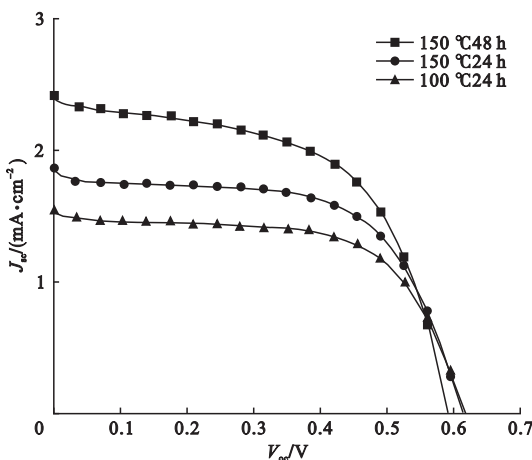


图 7 不同纳米管薄膜电极组装电池的 $J_{sc} - V_{oc}$ 曲线

Fig. 7 $J_{sc} - V_{oc}$ curves of assembled cells using different nanotubes thin film electrodes

表 3 不同纳米管薄膜电极的光电性能

Table 3 Photoelectric properties of different nanotubes thin film electrode				
纳米管类型	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	填充因子 FF	光电转化效率 $\eta/\%$
150 ℃ 48 h	2.40	0.59	0.56	0.80
150 ℃ 24 h	1.85	0.61	0.60	0.67
100 ℃ 24 h	1.54	0.61	0.61	0.58

2.5.2 纳米管不同质量分数薄膜电极的光电性能

以下式计算纳米管含量的多少与染料吸附量的关系:

$A = KCL$. (2)

$C_0 = CV/S_0$. (3)

式中: S_0 为薄膜电极的几何面积; C 为染料浓度; V 为所使用的进行染料脱附的 NaOH 溶液体积; A 为脱附液通过测量得到的吸光度; K 为吸附的染料分子 (N719, 531 nm) 吸

收系数; L 为透光溶液厚度,通常为1 cm. 对于N719光敏化剂来说,其对整个波长段的太阳光都有很好的响应作用,但是相对来说在531 nm吸光效果最佳,其吸光度为2.045,所以在此测量NaOH脱附液在此处的吸光度(见表4).

表4 不同薄膜电极的吸光度

Table 4 Absorbance of different thin film electrodes				
纳米管质 量分数/%	吸光度			平均吸 光度
	第一次	第二次	第三次	
0	0.320	0.324	0.325	0.323
5	0.339	0.243	0.344	0.342
10	0.394	0.396	0.391	0.397
20	0.451	0.452	0.453	0.452
50	0.654	0.648	0.646	0.649
100	1.361	1.354	1.356	1.357

不同薄膜电极的染料吸附量如图8所示. 在图8中,虽然染料吸附量与TiO₂纳米管质量分数不成正比,但是也能够分析得出吸附量随着薄膜电极中TiO₂纳米管质量分数的增加开始逐渐增大. 染料吸附量的增长是因为TiO₂纳米管本身比P25粉末粒子含有更大的比表面积. 虽然全纳米管电极比表面积约为全TiO₂粒子薄膜的7倍,但是在染料的吸附量上只达到了4.2倍. 但是当两者混合配置浆料时,染料的吸附量提高不明显,这是因为当两者混合时,减少了纳米管比表面积直接与染料接触,从而降低了染料的吸附量.

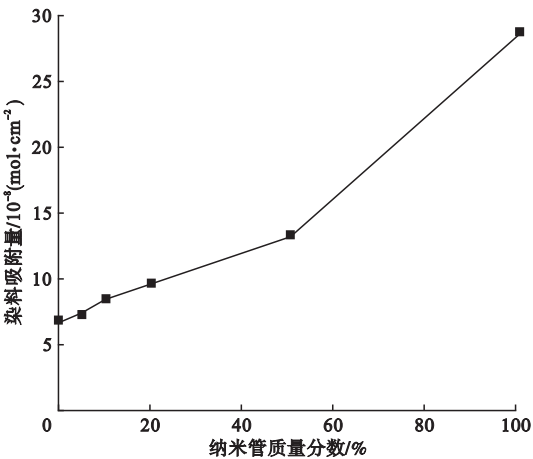


图8 不同薄膜电极的染料吸附量

Fig. 8 Dye adsorption amount of different thin film electrodes

图9为控制同种纳米管含量改变其掺量大小组装FDSSC的 $J_{sc}-V_{oc}$ 曲线,其FDSSC的测试面积为0.6 cm²,其FDSSC的光电性能见表5.

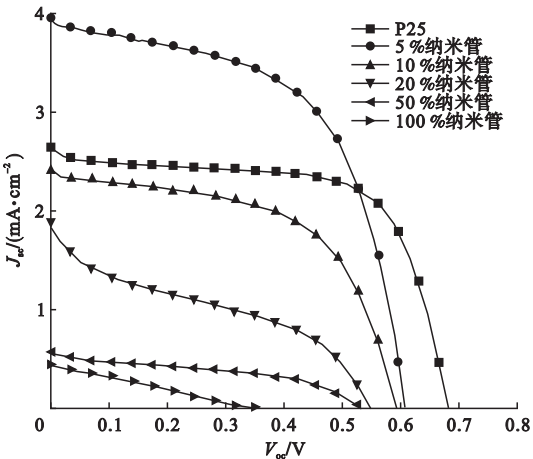


图9 不同质量分数纳米管薄膜电极组装柔性电池的 $J_{sc}-V_{oc}$ 曲线

Fig. 9 $J_{sc}-V_{oc}$ curves of assembled cells from s series of thin film electrodes with different amount of TiO₂ nanotubes.

表5 不同质量分数纳米管薄膜电极的光电性能

Table 5 Photoelectric properties of assembled cells from s series of thin film electrodes with different amount of TiO ₂ nanotubes.				
纳米管质 量分数/%	$J_{sc}/$ (mA·cm ⁻²)	V_{oc}/V	填充因 子 FF	$\eta/\%$
0	2.65	0.68	0.65	1.17
5	3.96	0.60	0.57	1.37
10	2.40	0.59	0.56	0.80
20	1.89	0.54	0.33	0.34
50	0.57	0.53	0.51	0.12
100	0.43	0.33	0.27	0.04

从表5分析可知,在电极中加入适量的纳米管粉末能够增大FDSSC的效率.例如在混入5%的纳米管粉末时,FDSSC的性能参数最佳,其组装FDSSC电池的 J_{sc} 直接从2.65 mA·cm⁻²升高到3.96 mA·cm⁻²,其FDSSC的 η 也从1.17%提高到1.37%,经过计算可得升高了20%.这可能是由于:①

TiO₂ 纳米管的比表面积大于 P25 粉末,致使 FDSSC 整体染料吸附量增加;②TiO₂ 薄膜电极当中电子的传播速度更快。

$$L_n = \sqrt{D_e \tau_r} \quad (4)$$

式中: L_n 为传播速度; D_e 为电子的扩散系数; τ_r 为电子作为行为截流子在运动过程中消失(经不同途径)的一个平均时间。Ohsa-ki^[19]等研究发现,因为纳米管一维结构的存在致使其电子寿命高于不掺杂纳米管薄膜电极的寿命,寿命比值可达到3倍,因此认为在 FDSSC 的电极中掺杂纳米管可以增加电子传播速度。

虽然 TiO₂ 纳米管具有很好的性能,但是也不代表在电极中加入越多,电池的光电转化效率越高,这与 Tan^[20]等发现相同。如上,在实验过程中如果将过量的 TiO₂ 纳米管掺杂到电极中,会导致电池的性能参数下降,起到反作用。笔者通过实验分析发现,其主要原因可能是柔性导电材料 ITO/PET 的本身性能影响,限制使用含有腐蚀性物质或有机浆体,因此不能有效地将 TiO₂ 纳米管进行分散处理,致使 TiO₂ 纳米管很容易发生团聚, TiO₂ 纳米管也就发挥不了减小传输电子路径的作用。笔者在 FDSSC 电极当中加入更多的纳米管导致电池的光电转化效率降低,也可能是因为暗电流的增大,导致开路电压的减小。

3 结 论

(1)酸洗是制备 TiO₂ 纳米管过程中是一个必不可少的过程,能够洗去反应过程残留的 Na⁺,可促进反应进行,以利于生成 TiO₂ 纳米管。

(2)100 ℃ 24 h 制备 TiO₂ 纳米管粉末的粉末孔径分布在 0 ~ 15 nm,其平均孔径为 7.4 nm;150 ℃ 24 h 条件下合成的 TiO₂ 纳米管粉末的粉末孔径分布在 0 ~ 43 nm,其平均孔径大小为 9.8 nm;150 ℃ 48 h 制备 TiO₂ 纳米管粉末的粉末呈现出宽的孔径分布,其孔

径分布在 0 ~ 100 nm,其平均孔径最大为 14.1 nm。150 ℃ 48 h 制备 TiO₂ 纳米管粉末的比表面积参数最佳达到 326.4 cm²/g。

(3)150 ℃ 48 h 制备 TiO₂ 纳米管掺杂 10% 情况下得到的薄膜电极光电性能最好,其 FDSSC 的性能参数: J_{sc} 为 2.40 mA·cm⁻², V_{oc} 为 0.59 V, FF 为 0.56, η 为 0.80%。

(4)随着 TiO₂ 纳米管质量分数的增加,薄膜电极的染料吸附量增大,光电转化效率先增高后降低,其中加入 5% 纳米管粉末薄膜电极的性能最好,光电转换效率达到 1.37%。

参考文献

- [1] SHEEHANA S, SUROLIA P K, BYRNE O, et al. Flexible glass substrate based dye sensitized solar cells[J]. Solar energy materials and solar cells, 2015, 132: 237 - 244.
- [2] MIYASAKA T, IKEGAM M, KIJITORI Y. Photovoltaic performance of plastic dye-sensitized electrodes prepared by low-temperature binder-free coating of mesoscopic titania[J]. Journal of the electrochemical society, 2007, 154(5): A455 - A461.
- [3] ÖZGE K, ISMAIL B. Efficient removal of methylene blue by photocatalytic degradation with TiO₂ nanorod array thin films[J]. Reaction kinetics, mechanisms and catalysis, 2013, 110(2): 543 - 557.
- [4] CHEN P, PENG J D, LIAO C H, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ spheres with efficient photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of nanoparticle research, 2013, 15(3): 1 - 11.
- [5] 刘炜华, 颜鲁婷, 高英俊, 等. 电泳法制备纳米 TiO₂ 薄膜[J]. 太阳能学报, 2009, 30(7): 874 - 877.
(LIU Weihua, YAN Luting, GAO Yingjun, et al. Nano TiO₂ thin films fabricated by electrophoresis[J]. Acta energiae solaris sinica, 2009, 30(7): 874 - 877.
- [6] NAHAR M, KETO J W, BECKER M F, et al. Highly conductive nanoparticulate films a-

- chieved at low sintering temperatures [J]. Journal of electronic materials, 2015, 44(8): 2559 – 2565.
- [7] LI C, COLELLA N S, WATKINS J J. et al. Low-temperature fabrication of mesoporous titanium dioxide thin films with tunable refractive indices for one-dimensional photonic crystals and sensors on rigid and flexible substrates [J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(24): 13180 – 13188.
- [8] HENRIK L, HOLMBERG A, MAGNUSSON E, et al. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates [J]. Solar energy materials & solar cells, 2001, 1(73): 91 – 101.
- [9] HUA X, LIU Z, BRUCE P G, et al. The morphology of TiO_2 (B) nanoparticles [J]. Journal of the american chemical society, 2015, 137(42): 13612 – 13623.
- [10] DOOST H A, ARA M H M, KOUSHKI E, et al. Synthesis and complete Mie analysis of different sizes of TiO_2 nanoparticles [J]. Optik-international journal for light & electron optics, 2016, 127(4): 1946 – 1951.
- [11] ZHANG M, BANDO Y, WADA K. Sol-gel template preparation of TiO_2 nanotubes and nanorods [J]. Journal of materials science letters, 2001, 20(2): 167 – 170.
- [12] WU H H, DENG L X, WANG S R, et al. The preparation and characterization of La doped TiO_2 nanotubes and their photocatalytic activity [J]. Journal of dispersion science & technology, 2010, 31(10): 1311 – 1316.
- [13] CHANG H L, KYUNG H K, KYUNG U J, et al. Synthesis of TiO_2 nanotube by hydrothermal method and application for dye-sensitized solar cell [J]. Molecular crystals and liquid crystals, 2011, 539(1): 125 – 132.
- [14] ATTAR A S, GHAMSARI M S, HAJIES-MAEILBAIGIET F, et al. Synthesis and characterization of anatase and rutile TiO_2 nanorods by template-assisted method [J]. Journal of materials science, 2008, 43(17): 5924 – 5929.
- [15] ZHAO X Y, ZHU Y X, WANG Y F, et al. Influence of anodic oxidation parameters of TiO_2 nanotube arrays on morphology and photocatalytic performance [J]. Journal of nanomaterials, 2015(5): 1 – 10.
- [16] MADARASZ D, SZENTI I, SAPI A, et al. Exploiting the ion-exchange ability of titanate nanotubes in a model water softening process [J]. Chemical physics letters, 2014, 591: 161 – 165.
- [17] 张凤. 柔性染料敏化太阳能电池 TiO_2 电极的低温制备及性能表征 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2008.
(ZHANG Feng. Preparation and characterization of TiO_2 electrode of flexible dye sensitized solar cell [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008.
- [18] CHEN Q, DU G H, ZHANG S, et al. The structure of trititanate nanotubes [J]. Acta crystallographica, 2002, 58: 587 – 593.
- [19] OHSAKI Y, MASAKI N, KITAMURA T, et al. Dye-sensitized TiO_2 nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization [J]. Physical chemistry chemical physics, 2006, 7(24): 4157 – 4163.
- [20] TAN B, WU Y. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO_2 nanoparticle/nanowire composites [J]. Journal of physical chemistry b, 2006, 110(32): 15932 – 15938.