

纳米 TiO_2 多孔膜的微结构对染料敏化 纳米薄膜太阳能电池性能的影响*

胡林华 戴松元[†] 王孔嘉

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)
(2004 年 4 月 14 日收到, 2004 年 11 月 5 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶方法, 在不同的实验条件下获得平均粒径从 15 到 25 nm 左右的纳米 TiO_2 颗粒. 利用这些颗粒制备出的纳米多孔薄膜, 应用于染料敏化纳米薄膜太阳能电池. 通过 x 射线衍射仪分析, 得到 TiO_2 颗粒的晶相以及晶粒度大小, 用透射电子显微镜观察了纳米 TiO_2 颗粒的形貌和尺寸. 应用于太阳能电池的纳米 TiO_2 多孔膜, 经基于布朗诺尔-埃米特-泰勒(BET)的多层吸附理论的比表面积测试和孔径分布测试, 获得了多孔膜的微结构情况. 结合制备的大面积(15 cm × 20 cm, 有效面积为 187.2 cm²)染料敏化纳米薄膜太阳能电池的光伏特性, 讨论了大面积染料敏化纳米薄膜太阳能电池的纳米 TiO_2 薄膜微结构以及颗粒大小与太阳能电池性能的关系.

关键词: 溶胶-凝胶法, 纳米 TiO_2 , 染料敏化, 太阳能电池

PACC: 8270G, 8252F, 6860, 8630K

1. 引言

近些年来, 一种新型的基于光电化学过程的染料敏化纳米薄膜太阳能电池, 由于其具有较高的光电转换效率以及低成本等优异特性, 而得到了人们广泛的关注^[1, 2]. 在这种太阳能电池中, 纳米多孔半导体薄膜是染料敏化纳米薄膜太阳能电池的主要结构之一, 强烈影响着电池的光伏性能^[3]. 尽管近年来人们在半导体氧化物薄膜电极上做了许多尝试和掺杂性工作, 如采用 ZnO ^[4], Nb_2O_5 ^[5], CeO_2 ^[6], SnO_2 ^[7]等, 但是, TiO_2 还是显示出了热稳定性、折光系数高等众多优势而广泛应用于染料敏化纳米薄膜太阳能电池.

纳米 TiO_2 多孔半导体薄膜特性对染料敏化纳米薄膜太阳能电池性能有很大的影响, 应用于太阳能电池中的纳米 TiO_2 多孔薄膜的性能除了取决于用来制备薄膜的胶体特性(胶体特性主要包括颗粒大小、晶相组成、颗粒形状)外, 不同的烧结工艺和表面活性剂的加入而导致薄膜微结构的变化也会对薄膜的性能带来很大的影响, 例如薄膜中的孔径分布、孔隙率以及薄膜中纳米颗粒之间的紧密程度等.

然而, 并不是所有注入 TiO_2 中的电子都能被电极收集的. 由于纳米 TiO_2 多孔膜具有很高的布朗诺尔-埃米特-泰勒(BET)表面积, 相应的表面态数目也较多, 纳米晶体表面和体相中的缺陷与表面态都会使得电子在多孔膜中的扩散速度变慢^[8], 而且, 其中的一些电子会与带正电的染料敏化剂反应, 还有部分会与 I_3^- 反应, 增大暗电流. 我们发现小面积电池的实验所得结论并不能完全适用于大面积电池中, 特别是对于纳米多孔 TiO_2 薄膜, 两者存在一些区别. 在已有的文献中, 很少有关于多孔膜微结构对有效面积在 100 cm² 以上的大面积染料敏化纳米薄膜太阳能电池光伏特性研究的报道. 因此, 本文将从晶相以及颗粒尺寸等方面, 结合电子在多孔膜中的传输情况, 讨论不同纳米 TiO_2 半导体薄膜微结构对大面积染料敏化纳米薄膜太阳能电池光伏性能的影响.

2. 实 验

在强烈搅拌的条件下, 将 40 ml 钛酸四异丙酯迅速滴加到 240 ml 硝酸溶液中, 调节溶液 pH 值为 2.4, 在滴加钛酸四异丙酯时, 立即就会有白色沉淀

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000028206)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

产生,紧接着升温至 100—135 ℃,搅拌 3—6 h,直至形成透明的溶胶为止.根据想要得到的颗粒尺寸范围和晶型,调节热处理温度为 210 ℃,热处理时间设定在 24 h,TiO₂ 在热处理过程中进一步晶化生长(不同实验条件下获得的纳米 TiO₂ 颗粒大小和晶型可参阅文献[9,10]).将热处理后的溶液进行浓缩除水,即可得到凝胶.在凝胶中加入松油醇和聚乙二醇(PEG,分子量为 20000),其中松油醇占 50%—60%,聚乙二醇与 TiO₂ 的质量比例在 0.3—0.5 之间.改变它们之间的比例,并充分搅拌均匀,制备出适合丝网印刷用的浆料,通过丝网印刷机,将浆料印刷在透明的导电玻璃上,在空气气氛下经过约 30 min 450 ℃ 的烧结,就得到了不同微结构的纳米 TiO₂ 多孔薄膜.

TiO₂ 薄膜的晶粒度及晶相分析用 D/Max-rB 型 x 射线衍射(XRD)仪,并用谢乐公式计算纳米 TiO₂ 的晶粒度大小.纳米 TiO₂ 颗粒的形貌、尺寸以及颗粒的尺寸分布情况可以借助于 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)加以观察.同时,经过丝网印刷烧结后的 TiO₂ 薄膜,还可以采用 Ambios 公司生产的 XP-2 型轮廓仪以接触方式扫描,观察薄膜的平整度和平均厚度.采用 Beckman 公司生产的 N₂ 吸附分析仪测试多孔膜的比表面积和孔洞分布曲线.不同热处理时间和温度以及加入不同比例的 PEG 和松油醇所得到的不同孔结构的纳米 TiO₂ 多孔薄膜,制作成 13 条并联的块状太阳能电池(0.8 cm × 18 cm).将电池放在室内模拟太阳光(氙灯,300SQ,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所制造)或室外自然光的光源下照射,测得电池 I-V 特性曲线,获得电池的开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})、填充因子(F)、最大输出功率(P_{max})以及电池的光电转换效率(η)等参数.

3. 实验结果

由溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO₂ 浆料,经丝网印刷和高温烧结后,即可得到纳米 TiO₂ 多孔半导体薄膜.薄膜的 XRD 测试结果如图 1 所示.从谱图中明显可以看出,5 种薄膜中的纳米 TiO₂ 均为锐钛矿相,没有出现金红石相纳米颗粒.由于金红石相纳米 TiO₂ 制作出的电池性能要比锐钛矿相的差至少 30%^[11],因此,应用于染料敏化纳米薄膜太阳能电池上的纳米 TiO₂ 中,不宜含有金红石相纳米 TiO₂.此

外,XRD 分析测试结果得到样品编号为 A—E 的薄膜中,纳米 TiO₂ 的平均晶粒度分别为 23.0,18.7,16.4,15.5 和 14.6 nm.

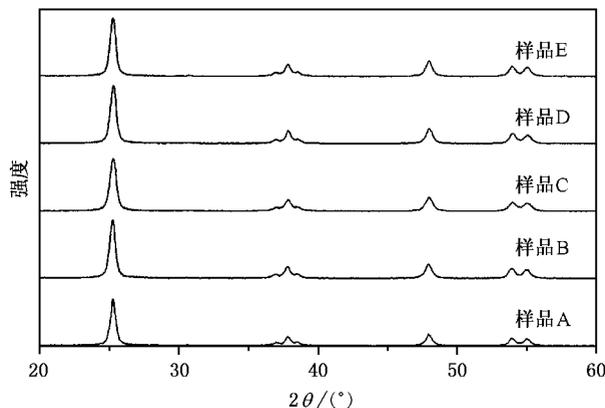


图 1 溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱

图 2 中显示的是样品编号为 A—E 的 5 种纳米粉体的 TEM 照片.5 种粉体中的纳米颗粒的平均尺寸在 25—15 nm 之间.测试结果表明,TiO₂ 粉体的平均颗粒度与 XRD 测试得到的平均晶粒度数值相当.这说明应用于染料敏化纳米薄膜太阳能电池中的 TiO₂ 近似为单晶体颗粒,而且从照片中也可以看出,颗粒很少出现团聚现象.

5 种浆料通过丝网印刷的方法印制到导电玻璃上,经过高温烧结后,轮廓仪测得 5 种样品的平均膜厚分别为 14.8,13.2,13.8,14.0 和 13.6 μm.图 3 是轮廓仪测得样品 A 的膜厚分布图.从图 3 可以看出,膜厚相差 3 μm 左右,峰谷与峰谷的周期性比较明显.这主要是由于丝网印刷时,浆料黏稠度大且随着印刷次数的增加丝网网眼的存在导致膜面很难趋于平整所造成的.

4. 讨论

纳米 TiO₂ 半导体薄膜是染料敏化纳米薄膜太阳能电池的主要结构之一,薄膜的 BET 表面积、孔径分布以及孔隙率的大小直接会影响到电池短路电流的大小.表 1 中列出了 5 种薄膜的 BET 测试结果及孔隙率等数据,其中薄膜的孔隙率 P 是根据以下公式算得:

$$P = V_p [V_p + (1/3.84)], \quad (1)$$

式中 V_p 为实验测得的薄膜孔体积.BET 表面积测试结果在 48—65 m²/g 之间,当 BET 表面积相差不太大时,样品 A 中的平均颗粒尺寸为 25 nm,但平均孔直

径只有 12 nm 左右,孔径为 5 种薄膜中最小者.一般情况下,多孔膜中大部分的孔径要比平均颗粒尺寸大 30%—40%^[12].这一特殊情况说明,样品 A 中颗

粒之间相互堆积得十分紧密.从电子在多孔膜内传输的角度考虑,这一结果会有利于电子在多孔膜内的传输,减少电子复合的概率,增大电池的电流.

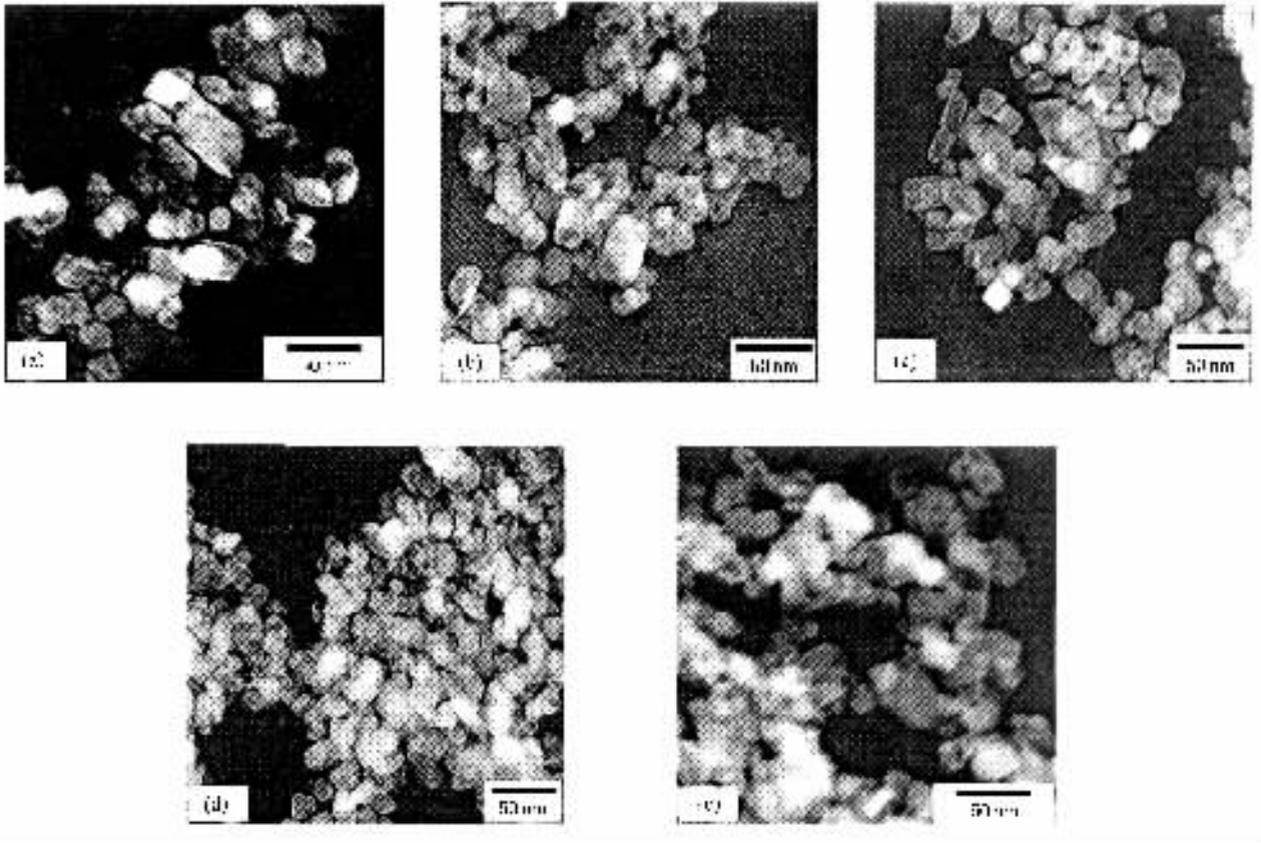


图 2 纳米 TiO_2 粉体的 TEM 照片 (a)为样品 A,(b)为样品 B,(c)为样品 C,(d)为样品 D,(e)为样品 E

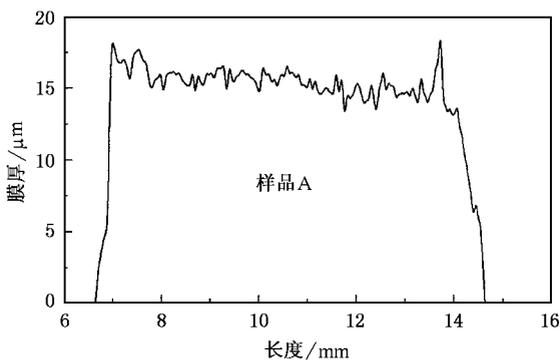


图 3 样品 A 的膜厚分布图

样品 A 中的孔径分布范围趋于低值端,结果会导致电解质难以渗透到多孔膜中,影响 I_3^- 向反电极传输的速度,以至于 I_3^- 被还原成 I^- 的速度慢而很难使得被激活的染料分子再生.因此, I_3^- 的扩散动力学将成为限制电流输出的“瓶颈”^[12],最终会明显降低电池的填充因子和效率.图 4 给出的是通过 N_2 解吸附的方法测得的多孔薄膜孔径分布图.图 4 中的样品 A 和样品 B 两种膜颗粒尺寸最大,而孔径最小.理论分析的结果应该是电池的电流比其他 3 种大,电池的测试结果也与分析所得结果一致.电池测试结果如表 2 所示.样品 E 由于颗粒尺寸是最小的,

表 1 5 种薄膜的 BET 测试结果

| 样品编号 | 颗粒尺寸/nm | 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 孔体积/ cm^3 | 平均孔径/nm | 孔隙率/% | 松油醇质量分数/% | PEG/ TiO_2 质量分数 |
|------|---------|--|--------------------|---------|-------|-----------|--------------------------|
| A | 23.0 | 58.7 | 0.228 | 11.7 | 46.7 | 60 | 0.27 |
| B | 18.7 | 54.8 | 0.261 | 13.1 | 50.1 | 57 | 0.33 |
| C | 16.4 | 47.8 | 0.262 | 21.6 | 50.1 | 56 | 0.36 |
| D | 15.5 | 55.3 | 0.363 | 18.6 | 58.2 | 54 | 0.43 |
| E | 14.6 | 65.2 | 0.467 | 21.9 | 64.6 | 50 | 0.50 |

电子在多孔膜中的有效扩散长度小,而且电荷的注入效率也随着颗粒尺寸的减小而降低^[13],这可能就是样品 E 电流较小的主要原因.从孔径分布图看,样品 D 和样品 E 两种膜的孔径分布较好.

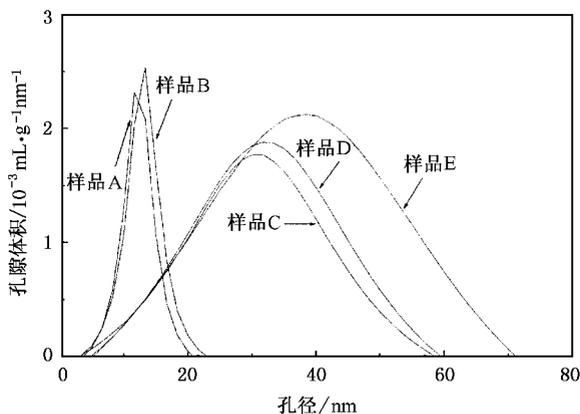


图 4 纳米 TiO₂ 多孔薄膜的孔径分布图

表 2 中给出了多孔膜微结构的情况与电池室内测试结果.从表 2 可以看出,随着薄膜孔体积或孔隙率的增加,电池的短路电流减少.当 BET 表面积相差不大时,薄膜中孔体积或孔隙率大,说明薄膜中孔洞较多,单位体积内含有 TiO₂ 的量减少,使得多孔膜能够吸附的染料数减少,吸收光的能力降低,从

而导致电流减小.与此同时,纳米 TiO₂ 颗粒大小对电子在染料敏化纳米薄膜太阳能电池中的传输和复合有很大的影响^[14].随着纳米颗粒尺寸的增大,电子在多孔膜中的有效扩散长度增加,而且电荷的注入效率也随着纳米颗粒尺寸的增大而提高^[13],这说明了颗粒大小和多孔膜的孔结构对大面积电池光伏特性的影响.

短路电流只是电池性能优劣的一个方面.从表 2 中还可以看出,由样品 C 和样品 D 两种膜制作出的电池性能要比其他 3 种好,除了电流以外电压和填充因子对电池的性能影响也比较明显.多孔膜影响电池光伏特性的因素主要有:多孔膜的孔结构、电子在多孔膜中的传输情况以及 I₃⁻ 在膜中的扩散速度.由于纳米 TiO₂ 颗粒较小,在进行高温烧结时与衬底的黏附力较强.这一方面增强多孔膜与衬底的接触,加快电子被电极收集的速度,改善电池的填充因子,另一方面薄膜也不容易出现裂纹.然而,颗粒尺寸小,一般薄膜孔径也就小,除了会导致 I₃⁻ 不能很快地得到还原影响短路电流的输出外,还会导致电子在被收集之前需要传输的路径加长,增加电子在薄膜内的复合概率,降低电流和电压.而且,颗粒尺寸大小与多孔膜的比表面积以及表面态数目和分布有很大的关系,这些都会对电池的电流产生影响.

表 2 多孔膜的微结构对太阳能电池性能的影响

| 样品编号 | 颗粒度/nm | 孔体积/cm ³ | 孔隙率/% | 短路电流/A | 开路电压/V | 填充因子 | 效率/% |
|------|--------|---------------------|-------|--------|--------|------|------|
| A | 23.0 | 0.228 | 46.7 | 2.75 | 0.70 | 0.33 | 3.35 |
| B | 18.7 | 0.261 | 50.1 | 2.60 | 0.67 | 0.46 | 4.31 |
| C | 16.4 | 0.262 | 50.1 | 2.43 | 0.72 | 0.54 | 5.01 |
| D | 15.5 | 0.363 | 58.2 | 2.37 | 0.76 | 0.61 | 5.92 |
| E | 14.6 | 0.467 | 64.6 | 2.25 | 0.74 | 0.57 | 5.00 |

我们通过实验发现,纳米 TiO₂ 颗粒尺寸在 14—20 nm,多孔膜的孔隙率在 50%—60% 之间为最佳.但是从讨论中也可以看出,单一地控制颗粒度和孔隙率都不能得到较好的结果,因为纳米颗粒尺寸和孔隙率都会同时影响到多孔膜的微结构.

5. 结 论

经溶胶-凝胶法合成了不同条件下的纳米 TiO₂ 颗粒和薄膜.XRD 结果表明,全部为锐钛矿相纳米

颗粒.经 TEM 测试可知,获得的纳米 TiO₂ 均属于单晶结构,颗粒尺寸和 XRD 测试结果比较接近.纳米 TiO₂ 多孔膜的孔隙率和孔体积不仅影响电池的短路电流,而且也影响电池的电压和填充因子等参数,纳米颗粒尺寸大小明显影响到电子在多孔膜中的传输速度.总之,对于染料敏化纳米 TiO₂ 多孔薄膜太阳能电池的性能而言,纳米 TiO₂ 多孔膜的颗粒尺寸、多孔膜的孔径分布和孔结构等均存在最佳值.该结果为大面积染料敏化纳米薄膜太阳能电池未来的发展将是有意義的.

- [1] O'Regan B , Gatzel M 1991 *Nature* **353** 737 (in Chinese)[王瑞斌、戴松元、王孔嘉 2002 *功能材料* **3** 296]
- [2] Hagfeldt A , Gatzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49 [10] Hu L H , Dai S Y , Wang K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2135 (in Chinese)[胡林华、戴松元、王孔嘉 2003 *物理学报* **52** 2135]
- [3] Dai S Y , Wang K J 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 953 [11] Park N G , van de Lagemaat J , Frank A J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 8989
- [4] Keis K , Vayssieres L , Lindquist S E *et al* 1999 *Nanostruct. Mater.* **12** 487 [12] Barbé C J , Arendse F , Comte P *et al* 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 3157
- [5] Guo P , Aegerter M A 1999 *Thin Solid Films* **351** 290 [13] Benko G , Skarman B , Wallenberg R *et al* 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1370
- [6] Turkovic A , Cmjak Orel Z 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **45** 275 [14] Nakade S , Saito Y , Kubo W *et al* 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 8607
- [7] Ferrere S , Zaban A , Gregg B A 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 4490
- [8] Fisher A C , Peter L M , Ponomarev E A *et al* 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 949
- [9] Wang R B , Dai S Y , Wang K J 2002 *Funct. Mater.* **3** 296

Influence of microstructure of nanoporous TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells^{*}

Hu Lin-Hua Dai Song-Yuan[†] Wang Kong-Jia

(*Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China*)

(Received 14 April 2004 ; revised manuscript received 5 November 2004)

Abstract

Nanosized TiO₂ particles are prepared by sol-gel method , the average size of which varies from 15 to 23 nm. These nanoporous TiO₂ films are applied to dye-sensitized solar cell modules. The x-ray diffraction patterns are used to determine the phase and average nanocrystalline size of TiO₂. The shape and particles size of the crystal TiO₂ are shown by transmission electron microscope. The conditions of nanoporous films microstructure in solar cells are measured by testing the BET surface and the microscopy of titania films. The photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell modules with the size of 15 cm × 20 cm (the active area is 187.2 cm²) is discussed , at the same time , the effect of nanoporous TiO₂ films microstructure and average particles size of nanocrystalline TiO₂ on dye-sensitized nanosized films solar cells is investigated in this paper.

Keywords : sol-gel , nanocrystalline titania , dye-sensitized , solar cell

PACC : 8270G , 8252F , 6860 , 8630K

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028206).

[†] Corresponding author. E-mail : sydai@ipp.ac.cn