

纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极平带电势的研究*

戴 俊 胡林华 刘伟庆 戴松元†

(中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031)
(2007 年 12 月 4 日收到,2008 年 3 月 25 日收到修改稿)

采用光谱电化学方法研究了纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极的平带电势,获得了薄膜厚度以及 TiCl₄ 处理对纳米 TiO₂ 薄膜电极平带电势的影响情况,并研究了平带电势对染料敏化太阳能电池光伏性能的影响.结果表明,可以通过检测纳米 TiO₂ 电极平带电势的变化趋势来反映电池中 TiO₂ 电极平带电势的变化趋势.随着 TiO₂ 电极膜厚的增加,其平带电势将向正方向移动,导致对应电池的开路电压随之减小.另外,经过 TiCl₄ 处理后的 TiO₂ 电极,其平带电势和对应电池的开路电压都没有明显的变化.研究表明,通过测试和分析纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极平带电势的变化趋势,能够很好地获得相应的太阳能电池的开路电压变化趋势.

关键词:平带电势,纳米 TiO₂,染料敏化,太阳能电池

PACC: 8630J, 7360F, 7340M, 8280F

1. 引 言

自 20 世纪 90 年代以来,由于半导体光电化学和纳米结构半导体材料研究的兴起,纳米材料在光电转换方面的应用研究也得到了快速发展.1991 年瑞士洛桑高等工业学院的 Grätzel 领导的研究小组^[1],把以前的平板电极改成纳米多孔电极后制作成染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cell,简记为 DSC),电池的光电转换效率取得了 7.1% 的突破性进展^[1],这一进展为 DSC 的研究开辟了新天地,特别是对未来工业化生产提供了新思路.目前实验室电池的最高光电转换效率达到^[2]11.18%.

纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极作为 DSC 的关键组成部分之一,对 DSC 的光伏性能有很大的影响^[3],不仅影响染料敏化剂的吸附、入射光在多孔薄膜内的传输,还承担光生电子在多孔薄膜内传输和转移的媒介作用.在半导体与电解质溶液相接触的体系中,由于半导体的费米能级与电解质溶液中氧化还原电对的电位能级不同,半导体一侧将会形成空间电荷层,从而使能带在界面处发生弯曲.如果对半导体电极施加某一电势进行极化,就能改变半导体的费米能级,使半导体的能带处于平带状态,这一施加的电

势称为平带电势 V_{fb} ^[4].通常认为,电池的开路电压 V_{OC} 取决于纳米半导体的平带电势和电解质氧化还原电对的氧化还原电势 V_{red} 之差,即^[5]

$$V_{OC} = |V_{fb} - V_{red}|.$$

这说明,在 DSC 中电解质环境相同的情况下,如果 TiO₂ 电极的平带电势越向负方向移动,则 DSC 的开路电压将越大.平带电势是半导体/电解质体系中的一个重要物理量,可以通过研究半导体电极的平带电势变化来表征电极性能以及对应 DSC 开路电压的变化趋势,有助于实现对纳米多孔薄膜电极性能的检测和表征.

本文采用光谱电化学^[6-8]的方法来测量纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极的平带电势,研究了薄膜厚度以及 TiCl₄ 处理对 TiO₂ 薄膜电极平带电势的影响情况.结合电池的光伏性能测试,较好地印证了平带电势的变化趋势能够反映电池开路电压的变化趋势.

2. 实 验

2.1. 实验方法

目前用于测量平带电势最常用的三种方法是

* 国家重点基础研究发展规划(批准号 2006CB202600)、安徽省科技攻关计划(批准号 D6012024A)和国家自然科学基金(批准号 20703046)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

Mott-Schottky作图法^[4,9]、光谱电化学法^[6-8]和电化学法^[10,11]。本文主要采用光谱电化学法来测量平带电势,优点在于该方法适合具有较多缺陷的多晶电极,结果较准确,并且该方法可以模拟光电化学中的介质条件,能够比较真实地反映半导体电极在光电转换时的能级情况^[7]。

在三电极体系下,对纳米半导体电极施加不同的电势,测量该电极在固定波长下(例如 TiO₂ 在 780 nm处)吸光度的变化,如图 1 所示。当电极电势比平带电势偏正时,吸光度没有变化,而当电极电势比平带电势偏负时,吸光度将急剧上升。吸光度开始上升时对应的电势就是纳米晶半导体电极的平带电势^[5,6]。这是因为当给 TiO₂ 薄膜电极施加负偏压达到其平带电势时, Ti⁴⁺ 将会和导带电子结合产生 Ti³⁺,这个过程将吸收特定波长的单色光,使 TiO₂ 电极的吸光度明显增加^[6]。

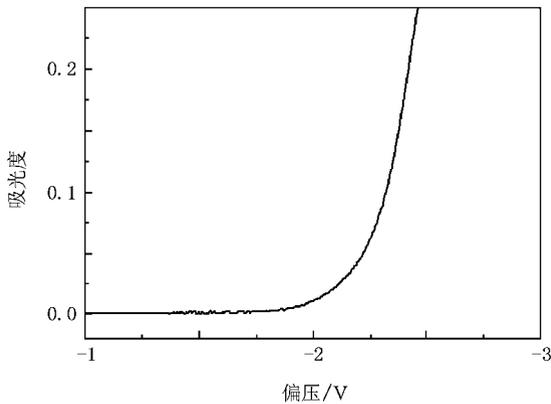


图 1 TiO₂ 薄膜电极在 780 nm 处的吸光度与偏压的关系

2.2. 平带电势的测量

实验中所用的 TiO₂ 浆料是用溶胶-凝胶法制备的^[3,12]。制备中所用的钛酸四异丙酯等原料均购自 Fluka 公司。TiO₂ 浆料制备好后,再通过丝网印刷的方法将其印到导电玻璃(SnO₂:F)上,在恒力公司生产的 HSL-3007 型隧道窑炉中于 450 °C 的空气气氛下烧结 30 min,即可制得纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极。膜厚可以通过印刷不同的层数来控制,实验中分别印了 3 层。另外,为了得到更薄的膜,还通过阳极氧化法电沉积一层致密的 TiO₂ 膜,其具体方法可参见文献^[13,14]。膜厚采用美国 Ambios 公司生产的 XP-2 型轮廓仪测量。用 TiCl₄ 处理^[15,16]的 TiO₂ 薄膜电极的制备方法与上述一致。电极的处理过程如下:将

TiO₂ 电极放入浓度为 0.05 mol/L 的 TiCl₄ 溶液中,60 °C 恒温热处理 30 min,取出后用去离子水冲洗、吹干,并于 450 °C 的空气气氛下烧结 30 min 即可。处理对象包括 TiO₂ 膜和导电玻璃两种。

在用光谱电化学法测量^[7]中,工作电极为纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极,对电极为铂对电极,参比电极为 Ag/AgCl 参比电极。实验中由北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 型紫外可见分光光度计提供一固定波长的单色光,并测量在 780 nm 的单色光照射下样品的吸光度。由美国 CH 仪器公司生产的 CHI660A 型电化学工作站给电极施加扫描电压,电压的扫描范围为从 -1 到 -3 V,扫描速率为 0.005 V/s。电解质为高氯酸四丁基铵(TBAP)的乙腈(MeCN)溶液,浓度为 0.2 mol/L。实验中,为了保证测量的准确性以及避免上一次测试条件对下一次测试结果的影响,每做一次测量都要更换新的工作电极和电解质溶液。

2.3. DSC 的制作及测试

TiO₂ 光阳极的制备方法如上所述。染料、电解质的制备以及 DSC 组装的具体方法可参见文献^[15,17-19]。电解质由 0.1 mol/L 的无水 LiI, 0.1 mol/L 的 I₂, 0.5 mol/L 的 4-叔丁基吡啶(TBP)和 0.6 mol/L 的 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPII)组成,溶剂为 3-甲氧基丙腈(MePN),其中 DMPII 是由 1,2-二甲基咪唑和碘丙烷合成的,合成和制备过程中的所有原料均购自 Fluka 公司。DSC 的制作就是将 TiO₂ 光阳极在 5 × 10⁻⁴ mol/L 的 N719 染料[顺式-二(异硫氰根)-二(4-羧酸 4'-羧酸四丁基铵联吡啶)合钌(II)]的无水乙醇溶液中避光浸泡 12 h。将 H₂PtCl₆ 溶液喷涂到导电玻璃上并于 410 °C 下焙烧 20 min 得到铂对电极。用密封膜将该铂对电极和染料敏化 TiO₂ 光阳极封装在一起,并注入上述的电解质溶液,最后密封,即完成 DSC 的组装。

DSC 的 I-V 曲线测试是采用标准光源(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所生产的 300SQ 型氙灯光源,太阳光谱辐照度标准为 AM1.5,太阳总辐照度为 100 mW/cm²,光斑面积为 30 cm × 30 cm,光强不均匀性小于 3%),使用美国 Keithley 公司生产的 2420 型数据源表进行测量。测试过程和数据输出通过 Testpoint 软件自动完成。光强是通过标准单晶硅电池(天津国防区域计量站 3004 校准实验室,编号为 0035)进行标定。

3. 结果及讨论

3.1. 薄膜厚度对纳米 TiO₂ 薄膜电极平带电势的影响

实验中,使用了晶粒度大小不同的两种 TiO₂ 浆料,分别称为浆料 A 和浆料 B.用丝网印刷的方法制作 TiO₂ 薄膜电极,每种浆料都分别印刷了 1 层、2 层和 3 层,共获得了六种不同的薄膜电极.其中,由浆料 A 制作得到的电极称为薄膜电极 A,由浆料 B 制作得到的电极称为薄膜电极 B,并分别测量了各 TiO₂ 电极的平带电势.图 2 给出了薄膜电极 A 的膜厚扫描图,由此得到的膜厚值列于表 1 中.图 3 给出了各种 TiO₂ 薄膜电极的吸光度与所施加的扫描电压的关系曲线.从图 3 得到各电极的平带电势值也一并列于表 1 中.

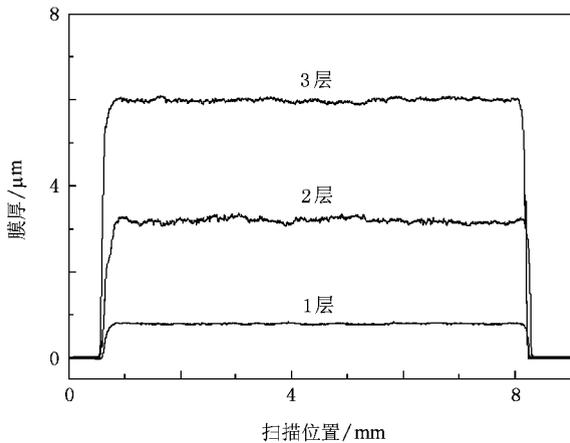


图 2 TiO₂ 薄膜电极 A 的膜厚扫描图

从表 1 和图 3 都可以明显看出,对于两种不同的浆料制成的电极,其平带电势 V_{fb} 随着膜厚的变化趋势都是一样的,即随着薄膜厚度的增加, TiO₂ 薄膜电极的平带电势是向正方向移动的.

另外,为了了解更薄的纳米 TiO₂ 薄膜电极平带电势的变化情况,实验中还通过阳极氧化法在导电玻璃上电沉积了一层致密的 TiO₂ 膜.图 4 是电沉积的 TiO₂ 致密层与溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱.从 XRD 谱分析可知,电沉积的 TiO₂ 致密层为锐钛矿相纳米颗粒,且无明显杂质峰出现.通过溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜亦为锐钛矿相.

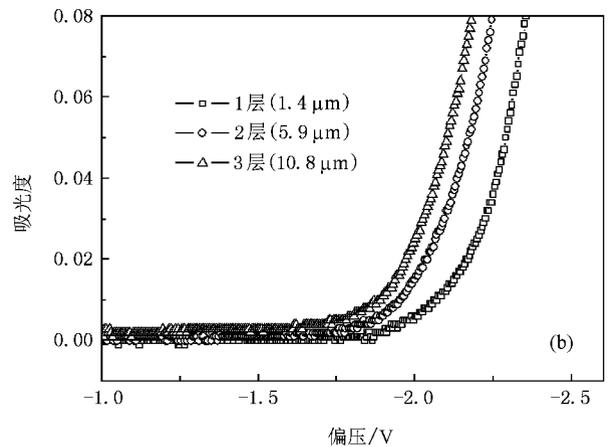
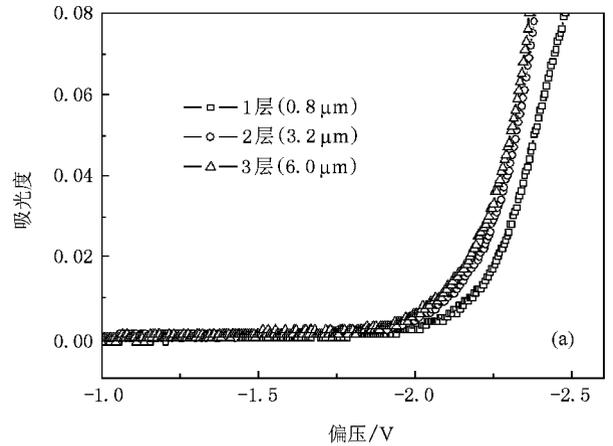


图 3 不同膜厚 TiO₂ 薄膜电极在 780 nm 处的吸光度与偏压的关系 (a) 薄膜电极 A (b) 薄膜电极 B

表 1 不同膜厚的 TiO₂ 薄膜电极的平带电势

薄膜电极编号	层数	膜厚/ μm	V_{fb}/V
A	1	0.8	-2.22
	2	3.2	-2.17
	3	6.0	-2.15
B	1	1.4	-2.18
	2	5.9	-2.09
	3	10.8	-2.01

图 5 为电沉积的 TiO₂ 致密层电极的吸光度与所施加的扫描电压的关系曲线.从图 5 可以看出, TiO₂ 致密层平带电势为 -2.36 V,通过轮廓仪测得的该致密层的厚度为 300 nm 左右.该致密层的厚度及对应的平带电势与表 1 中的数据对比可知,当 TiO₂ 电极的膜厚更薄时,平带电势向负方向移动.这更进一步说明随着 TiO₂ 电极膜厚的增加,平带电势将向正方向移动.

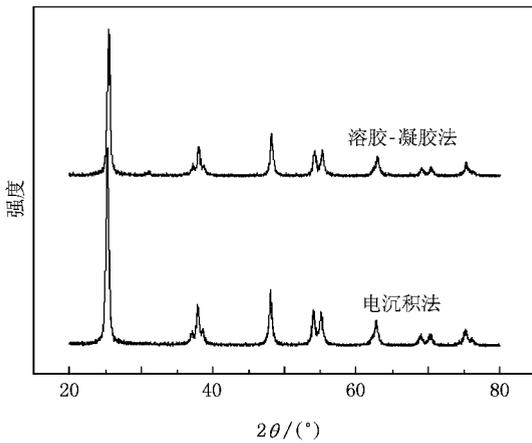


图4 采用电沉积法制备的 TiO₂ 膜和采用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 膜的 XRD 谱

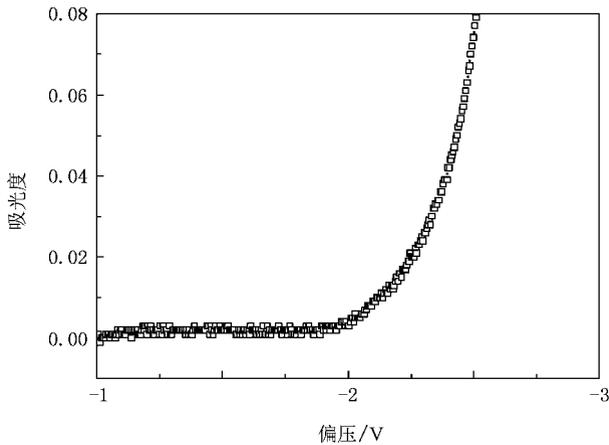


图5 电沉积的 TiO₂ 致密层在 780 nm 处的吸光度与偏压的关系

实验中,我们还选择浆料 B 制作了面积为 0.25 cm² 的小面积 DSC,印刷的层数也分别为 1 层、2 层和 3 层。DSC 的 $I-V$ 曲线如图 6 所示。为了使与测量平带电势时的膜厚相当,故所制作的电池膜厚都比较薄,并且都没有经过优化处理以及加大颗粒散射层^[19]。因此,得到的电流比通常的低,电池效率也不高。但是,从图 6 中还是可以看出来,随着 TiO₂ 电极膜厚的增加,DSC 的开路电压 V_{oc} 是减小的,这一结果与文献 20—25 的结果是一致的。

由 DSC 开路电压的关系式^[5] $V_{oc} = |V_{fb} - V_{red}|$ 可知,在相同的电解质环境下,DSC 开路电压的减小表明 TiO₂ 电极的平带电势向正方向移动。而在 DSC 制作过程中,只改变了 TiO₂ 的薄膜厚度。这说明在 DSC 中,随着 TiO₂ 电极膜厚的增加,平带电势将向正方向移动。另外,从图 3 和表 1 的平带电势实验结

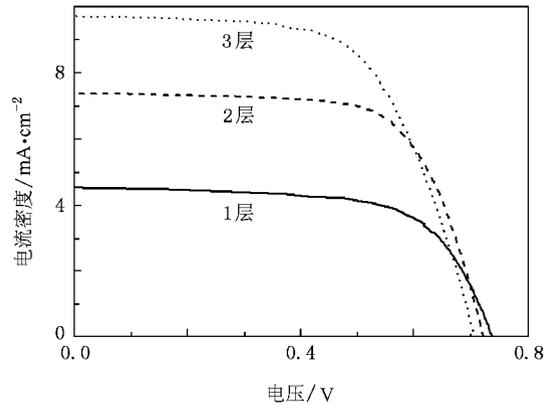


图6 不同 TiO₂ 薄膜厚度下 DSC 的 $I-V$ 曲线

果可以看出,随着 TiO₂ 电极厚度的增加,平带电势也是向正方向移动的。这些结果说明,可以用 TiO₂ 电极平带电势的变化趋势来反映 DSC 中 TiO₂ 电极平带电势的变化趋势。由此可以得出,TiO₂ 电极膜厚的增加将导致平带电势向正方向移动,从而使对应的 DSC 开路电压随之减小。这是因为在 DSC 中,平带电势的这种正方向移动将导致对应 TiO₂ 电极的导带边也向正方向移动,从而使 TiO₂ 的导带能级与染料分子基态能级之间的能量差减小,使更多的处于低激发态的染料分子向 TiO₂ 导带注入电子^[20]。而另一方面,由于薄膜厚度的增加,TiO₂ 薄膜的内表面积也将随之增加,对应 TiO₂ 电极表面缺陷态数目增多,使电子传输变得更为容易,从而增强了 TiO₂ 导带中的电子与电解质中 I₃⁻ 的复合,最终导致 DSC 的开路电压降低^[21]。

3.2. TiCl₄ 处理对 TiO₂ 薄膜电极平带电势的影响

实验中,一共采用了四种不同的方式对 TiO₂ 薄膜电极进行处理。方式 1 为先对导电玻璃进行 TiCl₄ 处理,然后再丝网印刷一层 TiO₂ 膜;方式 2 为先丝网印刷一层 TiO₂ 膜,然后再对 TiO₂ 膜进行 TiCl₄ 处理;方式 3 为先对导电玻璃进行 TiCl₄ 处理,然后再丝网印刷一层 TiO₂ 膜,最后再对 TiO₂ 膜进行 TiCl₄ 处理;方式 4 为只是丝网印刷一层 TiO₂ 膜,不进行任何处理。图 7 示出了四种不同方式下,TiO₂ 薄膜电极的吸光度与所施加的扫描电压的关系曲线。从图 7 可以看出,经过处理的三种方式,曲线基本上是重合的,未经过处理那种方式的曲线也只比其他方式的曲线向左移动了一点,变化不大。这些现象说明

TiCl_4 处理对于 TiO_2 薄膜电极平带电势的影响不大, 具体的平带电势数值列于表 2 中.

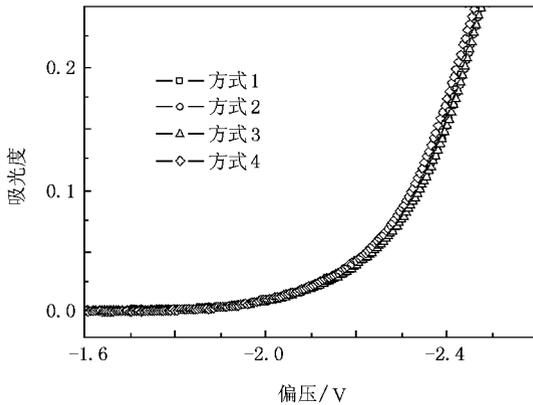


图 7 不同 TiCl_4 处理方式下 TiO_2 薄膜电极在 780 nm 处的吸光度与偏压的关系

表 2 不同 TiCl_4 处理方式下 TiO_2 薄膜电极的平带电势和 DSC 的性能参数

处理方式	V_{th}/V	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	填充因子/%	$\eta/\%$
方式 1	-2.28	0.763	6.84	68.8	3.59
方式 2	-2.29	0.764	7.50	67.4	3.87
方式 3	-2.29	0.764	7.86	63.9	3.84
方式 4	-2.25	0.751	7.02	62.8	3.31

按照上述的四种方式做了四块电池, 实验测得的数据及电池性能参数如表 2 所列. 同样, 为了使与测试平带电势时的膜厚相当, 相对应制作的电池膜厚都比较薄, 并且都没有经过优化处理以及加大颗粒散射层^[19]. 因此, 得到的电流密度比通常的低, 电

池效率也不高. 从表 2 可以看出, 经过 TiCl_4 处理后, DSC 的短路电流密度 J_{sc} 和转换效率 η 都明显提高了, 这与文献中的报道是一致的^[15, 16, 26]. 而对于开路电压, 经 TiCl_4 处理后也有所提高, 但不是很明显, 只从 0.751 V 增加到 0.764 V. 并且, 对于不同处理方式的效果基本上也是一致的, 这也可以从平带电势的测量结果中看出. 这进一步说明了 TiO_2 薄膜电极平带电势的变化趋势能够很好地反映 DSC 开路电压的变化趋势.

4. 结 论

本文采用光谱电化学的方法测量了纳米 TiO_2 多孔薄膜电极的平带电势. 实验中, TiO_2 薄膜电极平带电势的测量和 DSC 的制作均是在各自相同的电解质环境下完成的. 研究了薄膜厚度对 TiO_2 薄膜电极平带电势的影响情况以及其对 DSC 性能的影响. 结果表明, 可以用 TiO_2 电极平带电势的变化趋势来反映 DSC 中 TiO_2 电极平带电势的变化趋势. 并且, TiO_2 电极膜厚的增加将导致平带电势向正方向移动, 从而使对应的 DSC 开路电压随之而减小. 另外, 还研究了经过 TiCl_4 处理后, TiO_2 薄膜电极平带电势的变化情况. 处理后, TiO_2 薄膜电极的平带电势并没有明显的变化, 而对于 DSC, 虽然其短路电流密度和效率都明显提高了, 但开路电压和平带电势的变化情况一样, 提高并不明显. 这两种实验结果都说明, 纳米 TiO_2 薄膜电极的平带电势的变化趋势能够很好地反映 DSC 开路电压的变化趋势.

[1] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
 [2] Nazeeruddin M K, De Angelis F, Fantacci S, Selloni A, Viscardi G, Liska P, Ito S, Takeru B, Grätzel M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 16835
 [3] Dai S Y, Wang K J 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 953
 [4] Jiang Y S, Li T J 2004 *Photochemistry* (Beijing: Chemical Industry Press) p301 (in Chinese) [姜月顺、李铁津 2004 光化学(北京: 化学工业出版社)第 301 页]
 [5] Kang T S, Chun K H, Hong J S, Moon S H, Kim K J 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 3049
 [6] Rothenberger G, Fitzmaurice D, Grätzel M 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 5983
 [7] Redmond G, Fitzmaurice D 1994 *Phys. Chem.* **97** 1426
 [8] Fitzmaurice D 1994 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **32** 289

[9] Schmuki P, Böhm H, Bardwell J A 1995 *J. Electrochem. Soc.* **142** 1705
 [10] Butler M A 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 1914
 [11] Licht S, Peramunage D 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 9082
 [12] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
 [13] Kavan L, O'Regan B, Kay A, Grätzel M 1993 *J. Electroanal. Chem.* **346** 291
 [14] Xu W W, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H, Kong F T, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜炜、戴松元、方霞琴、胡林华、孔凡太、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]
 [15] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Müller E, Liska P, Mlachopoulos N, Grätzel M 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382

- [16] Zeng L Y , Dai S Y , Wang K J , Pan X , Shi C W , Guo L 2004 *Chin . Phys . Lett .* **21** 1835
- [17] Grätzel M 2004 *J . Photochem . Photobiol . A : Chem .* **164** 3
- [18] Nazeeruddin M K , Péchy P , Renouard T , Zakeeruddin S M , Humphry-Baker R , Comte P , Liska P , Cevey L , Costa E , Shklover V , Spiccia L , Deacon G B , Bignozzi C A , Grätzel M 2001 *J . Am . Chem . Soc .* **123** 1613
- [19] Hu L H , Dai S Y , Weng J , Xiao S F , Sui Y F , Huang Y , Chen S H , Kong F T , Pan X , Liang L Y , Wang K J 2007 *J . Phys . Chem . B* **111** 358
- [20] Kang M G , Ryu K S , Chang S H , Park N G , Hong J S , Kim K J 2004 *Bull . Korean Chem . Soc .* **25** 742
- [21] Diamant Y , Chen S G , Melamed O , Zaban A 2003 *J . Phys . Chem . B* **107** 1977
- [22] Park N G , van de Lagemaat J , Frank A J 2000 *J . Phys . Chem . B* **104** 8989
- [23] Ito S , Kitamura T , Wada Y , Yanagida S 2003 *Sol . Energy Mater . Sol . Cells* **76** 3
- [24] Gómez R , Salvador P 2005 *Sol . Energy Mater . Sol . Cells* **88** 377
- [25] Guo L , Liang L Y , Chen C , Wang M T , Kong M G , Wang K J 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 4270 (in Chinese) [郭 力、梁林云、陈冲、王命泰、孔光明、王孔嘉 2007 物理学报 **56** 4270]
- [26] Sommeling P M , O'Regan B C , Haswell R R , Smit H J P , Bakker N J , Smits J J T , Kroon J M , van Roosmalen J A M 2006 *J . Phys . Chem . B* **110** 19191

Study on the flatband potential of nanoporous TiO₂ film electrode *

Dai Jun Hu Lin-Hua Liu Wei-Qing Dai Song-Yuan[†]

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

(Received 4 December 2007 ; revised manuscript received 25 March 2008)

Abstract

The flatband potential of nanoporous TiO₂ film electrodes has been studied by spectroelectrochemical method. The effect of film thickness and TiCl₄ treatment on the flatband potential of nanoporous TiO₂ electrodes and the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells were determined. The results showed that with the increasing of film thickness , the flatband potential shifts in the positive direction , and the open circuit voltage of corresponding solar cells decreases. In addition , after TiCl₄ treatment , the flatband potential and the open circuit voltage of corresponding solar cells were not obviously changed. All this suggests that the flatband potential of nanoporous TiO₂ electrode can reflect the changing trend of open circuit voltage of solar cells well.

Keywords : flatband potential , nanocrystalline TiO₂ , dye-sensitized , solar cell

PACC : 8630J , 7360F , 7340M , 8280F

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB202600) , the Science and Technology Key Program of Anhui Province , China (Grant No. 06012024A) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20703046) .

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