

染料敏化太阳电池中 TiO_2 颗粒界面接触对电子输运影响的研究*

许双英 胡林华 李文欣 戴松元†

(中国科学院等离子体物理研究所, 中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室, 合肥 230031)

(2011年1月21日收到; 2011年2月18日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 浆料, 通过丝网印刷技术印刷和不同温度曲线烧结 TiO_2 薄膜, 并应用于染料敏化太阳电池(DSC). 高分辨透射电子显微镜发现, 低温下多孔薄膜中 TiO_2 颗粒之间呈现点接触, 510 °C 烧结后 TiO_2 颗粒间由点接触变为面接触, 近邻颗粒数增多, 接触面积增大. 同时采用强度调制光电流谱(IMPS)和强度调制光电电压谱(IMVS)技术, 研究了不同颗粒接触方式和接触面积对电子传输与复合的影响. 结果表明: 在 420—510 °C 之间, 随着烧结温度提高, 颗粒接触面积增大, 电子传输时间(τ_d)缩短, 电子有效扩散长度(L_n)增大, 暗电流减小; 当烧结温度达到 550 °C 时, 薄膜比表面积减小, 多孔结构坍塌, 表面态密度增大, 电子传输时间(τ_d)增大. 电池光伏特性研究表明: 在 480—510 °C 范围内烧结得到的 TiO_2 薄膜, 电池短路电流密度(J_{sc})最佳, 电池效率(η)最好.

关键词: 界面接触, 电子输运, 暗电流, 染料敏化太阳电池

PACS: 68.37. -d, 72.20. Jv, 84.30. Jc, 88.40. H -

1. 引言

染料敏化太阳电池(DSC)是一种新型光化学太阳电池, 相比于传统太阳电池, 具有成本低、制作工艺简单和环境友好等特点, 引起了各国科学家的浓厚兴趣, 成为太阳电池研究领域新的热点^[1-4].

纳米 TiO_2 多孔薄膜电极是 DSC 主要结构之一, 对电池的光伏性能有着重要的影响. 应用于 DSC 的纳米 TiO_2 多孔薄膜性能除了受 TiO_2 胶体特性(胶体颗粒尺寸、晶型、颗粒形貌、表面活性剂)影响外, 也会受不同的烧结工艺导致的薄膜内颗粒形貌、颗粒间电性接触、颗粒与衬底之间接触等微结构的影响. 近些年来, 不同烧结方式如激光烧结^[5,6]、微波烧结^[7]、化学方法烧结^[8,9]等都被用来研究对薄膜的影响, 其中关于不同烧结温度等参数对薄膜性能的影响也是研究的重点^[10,11], 但

是关于 DSC 中纳米 TiO_2 多孔薄膜烧结颈部形成的机理及其对电池内电子传输过程的影响很少有报道. 本文结合传统陶瓷烧结理论, 研究纳米 TiO_2 薄膜内颗粒烧结颈部形成、颗粒形貌等对薄膜内 TiO_2 颗粒电性接触的影响. IMPS/IMVS 是一种有效研究电池内部电子传输机理和电子背反应动力学的技术, 借助这一手段可以从微观角度研究不同颗粒电性接触对 DSC 电子传输及光伏性能的影响.

本文通过烧结颈部将烧结理论和电子在 DSC 中的传输复合动力学相结合, 研究纳米多孔薄膜在不同烧结工艺(烧结温度和保温时间等)下对应的 DSC 性能变化, 借助 IMPS/IMVS 手段研究薄膜内颗粒间电性接触对电子产生、传输和复合过程的影响, 从微观角度分析 DSC 内部电子输运机理, 提出改善 TiO_2 颗粒间电性接触的方法和途径, 并为实用化大面积 DSC 中纳米多孔薄膜电极制作提供实验依据和指导.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CBA00700)、国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA050603)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号:KGX2-YW-326)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

2. 理论部分

近代烧结理论认为^[12]：烧结是由于表面或界面的曲率差产生化学位梯度，物质发生移动而引起的；颗粒愈细曲率差值愈大，烧结驱动力愈大。根据纳米晶体熔化模型和扩散公式推导出尺寸依赖的扩散模型^[13]，扩散系数与尺寸变化的对应关系为

$$D(r, T) = D_0 \cdot \exp\left[\frac{-E(\infty)}{RT}\right] \times \exp\left[\frac{-2S_{\text{vib}}(\infty)}{3R} \cdot \frac{1}{r/r_0 - 1}\right], \quad (1)$$

其中 $E(\infty)$ 为激活能, $S_{\text{vib}}(\infty)$ 为振动熵, r_0 为晶体的临界半径, 扩散系数 $D(r, T)$ 随纳米颗粒尺寸 r 减小呈幂的方式增大, 随温度 T 升高呈指数增大。原始颗粒小的粉体比颗粒大的粉体烧结驱动力大, 物质扩散激活能小, 在较低温度下即可开始烧结, 扩散系数大容易烧结。

图 1 是按库津斯基双球模型中中心距缩短模型建立的 TiO_2 薄膜颗粒的烧结模型。图中： r 为颗粒半径； x 为接触颈部半径； ρ 为颈部曲率半径。通过计算可以得到球形颗粒接触面颈部生长速率的公式^[14]

$$x/r = \left(\frac{160\gamma\Omega D^*}{kT}\right)^{\frac{1}{5}} \cdot r^{-\frac{3}{5}} \cdot t^{\frac{1}{5}}, \quad (2)$$

其中 γ 为表面张力, Ω 为格点体积, D^* 为自扩散系数, t 为保温时间。温度 (T) 升高, 扩散系数 D^* 随温度呈指数形式明显增大, 烧结速度快, 颈部接触面增大；颈部接触半径 (x/r) 与保温时间的 $1/5$ 次方成正比, 因此随着保温时间的增长颈部接触半径增大, 颗粒间接触更好； $x/r \propto r^{3/5}$, 即颈部增长与粒度的 $3/5$ 次方成反比。当温度继续升高, 烧结进入中后期时, 薄膜孔隙率降低, 薄膜变致密。

3. 实验

纳米 TiO_2 浆料、纳米 TiO_2 多孔薄膜、染料、电解液的制备和电池的制作组装详见文献[15—17]。本文对丝网印刷所得的未烧结 TiO_2 薄膜采取以下两种方式烧结：实验一, 烧结曲线中最高温度分别为 $420\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$, $480\text{ }^\circ\text{C}$, $510\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 15 min；实验二, $510\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下选取不同的保温时间, 分别为 15 min, 30 min, 40 min 和 60 min。以此研究纳米 TiO_2 多孔薄膜内颗粒形貌、电子传输和 DSC 光伏特性等。

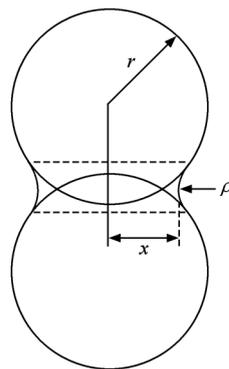


图 1 两球颈部生长示意图中心距缩短的烧结模型

TiO_2 的晶粒度及晶型分析用 TTR-III 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定, 由谢乐公式计算晶粒度大小；多孔薄膜的比表面积采用 Beckman 公司的 N_2 吸附分析仪测试；多孔薄膜电极形貌和颗粒接触情况借助于 JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察。IMPS/IMVS 的测试由可控强度调制光谱仪 (CIMPS, Zahner 公司, 德国) 完成, 光源为 Expot 驱动的波长为 610 nm 的 LED, 调制光强振幅约为背景光强的 10%, 测试频率范围 $1000\text{—}0.1\text{ Hz}$ ；电池暗电流采用电化学工作站 (CHI66A, CH 有限公司, 美国) 测试；电池 $I\text{-}V$ 特性由电池测试标准光源 (Oriel Sol 3A, AM 1.5, $100\text{ mW}/\text{cm}^2$, Newport, USA) 及数字源表 (Keithley2420, USA) 组成的测试系统完成。

4. 实验结果与讨论

4.1. 纳米 TiO_2 多孔薄膜的宏观特性

经过 5 种不同温度烧结后的纳米 TiO_2 多孔薄膜 XRD 测试结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出 TiO_2 随烧结温度的提高, 没有发生结构相变, 仍为锐钛矿；随温度的升高 TiO_2 衍射峰细化, 结晶度好；颗粒平均晶粒度由 $r_{420^\circ\text{C}}$ 的 15.05 nm 变为 $r_{550^\circ\text{C}}$ 的 15.84 nm , 晶粒度随烧结温度的变化不明显。

纳米 TiO_2 多孔薄膜 BET 比表面积的大小影响纳米 TiO_2 多孔薄膜电极的染料吸附量和电池的性能。 $420\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$, $480\text{ }^\circ\text{C}$, $510\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 不同温度烧结后, 纳米 TiO_2 多孔薄膜 BET 比表面积分别为 $88.31, 87.80, 85.09, 84.98$ 和 $82.51\text{ m}^2/\text{g}$, 比表面积随温度升高而减小。

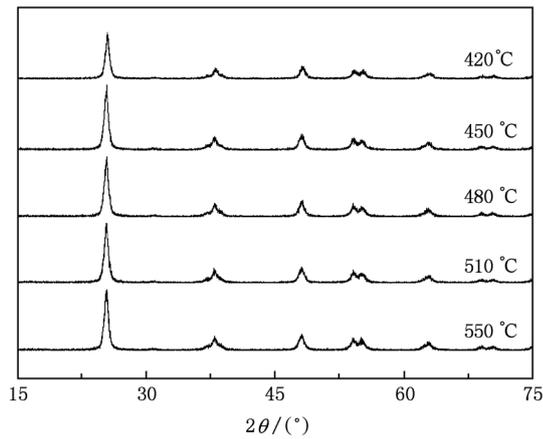


图2 不同温度烧结后 XRD 图

纳米 TiO₂ 多孔薄膜经过不同温度烧结后, TiO₂ 的颗粒形貌及颗粒间界面接触发生了变化. 图 3 是 TiO₂ 薄膜经过不同温度烧结后的 TEM 图(图 3(a), (c)和(e))和 HRTEM 图(图 3(b), (d)和(f)). 图 3(a)中 TiO₂ 颗粒以双锥棒状为主, 颗粒间接触少; 图 3(c)和(e)中分别为 510 °C 和 550 °C 烧结后的 TiO₂ 颗粒, 类似球形, 颗粒间接触较好. 由图 3(d) 看出, TiO₂ 两个颗粒之间的接触相对于图 3(b) 中的点接触更多的变成面接触, 接触面积增大; 从图 3(f) 中可以清楚地看出 550 °C 烧结后, 烧结颈部基本形成, 颗粒近邻数增多. 在烧结传质过程中, 烧结体中物质由曲率大的部位移动至曲率小的部位^[12], 随着烧结的进行, TiO₂ 颗粒中的物质由低温下双锥棒状曲率大的双锥处向中间曲率小的位置移动, 颗粒形貌由双锥棒状变成类似球状.

4.2. 电池中电子运输研究

电子在多孔薄膜内的传输、转移及复合过程决定着 DSC 的输出性能. 图 4 为纳米 TiO₂ 多孔薄膜经不同温度烧结制作成电池后的 IMPS/IMVS 测试图. 电子传输时间(τ_d)和电子寿命(τ_n)可由 $\tau_{d/n} = 1/2\pi f_{\min}$ ^[18] 计算得出, 其中 f_{\min} 分别指 IMPS 和 IMVS 图中响应曲线虚部最低点对应的频率值. 图 5 为计算得到的 τ_d 与烧结温度的变化曲线, τ_d 随烧结温度升高先减小后增大. 在 420—510 °C 之间, 随着烧结温度提高, TiO₂ 颗粒间接触面积增大, 近邻颗粒数增多, 电子传输路径增多, 电子在颗粒间的转移与传输加快; 同时, 烧结温度提高, TiO₂ 比表面积减小, 表面态密度降低, 电子捕获与脱俘概率减小, 也使得 τ_d 减小. 当温度继续升至 550 °C 时, τ_d 增大, 这

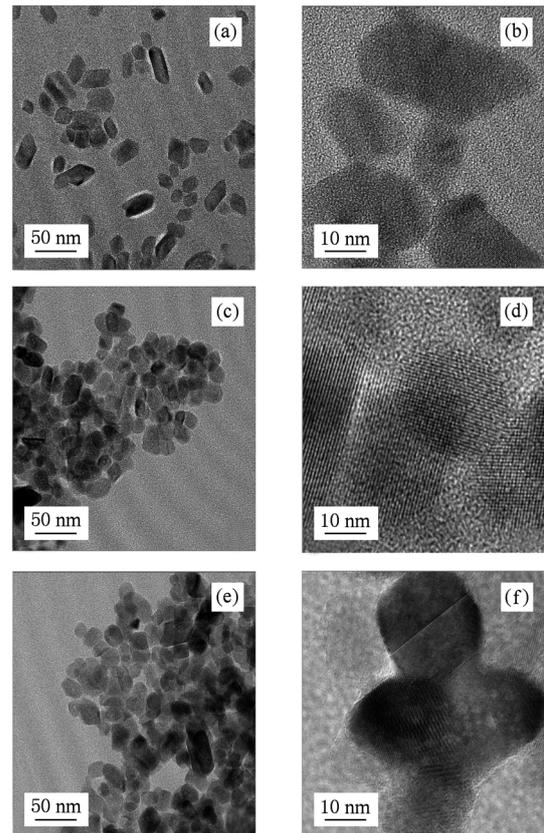


图3 不同温度烧结后 TiO₂ 粉末的 TEM 和 HRTEM 图 (a)和 (b)为 150 °C 15 min; (c)和(d)为 510 °C 15 min; (e)和(f)为 550 °C 15 min

与 550 °C 时薄膜比表面积明显减小和薄膜多孔结构致密化有关^[19].

电池光电转换效率受导带及表面态中电子与 I₃⁻ 离子的复合影响, 光阳极内电子的复合与收集之间存在着竞争, 可用 L_n 来描述, 即电子在膜内的有效扩散长度^[20]

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (3)$$

其中 D_n 是电子扩散系数, 表征电子传输过程, 由 $D_n = d^2 / (2.35 \times \tau_d)$ ^[21] 计算得到, d 为膜厚; τ_n 表征电子复合过程. 光生电子能否在被复合前注入 TiO₂ 薄膜并传输至导电玻璃基底收集影响着电池的光电转换效率, 在一定范围内 τ_n / τ_d 值越大越利于电子的收集^[22]. 图 6 为 IMPS/IMVS 实验数据的拟合参数值. 从图中看出膜内电子的 L_n 在 420—510 °C 之间随温度的升高而增大, 550 °C 时略有降低.

不同温度烧结对多孔薄膜微结构产生了明显影响, 也影响电子在多孔薄膜内的复合过程. 图 7 为不同温度烧结后电池暗电流的变化曲线. 在 420—

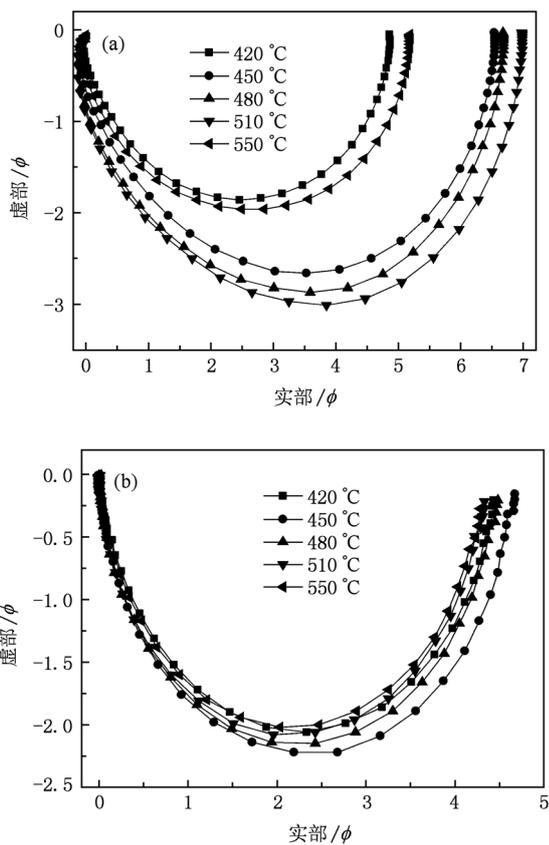


图4 不同温度烧结电池的 IMPS(a) 与 IMVS(b) 图

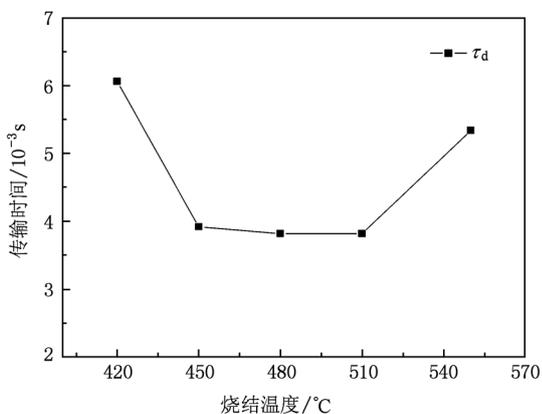


图5 不同温度烧结下的电子传输变化

510 °C 间暗电流随烧结温度升高而减小,550 °C 时又增大. 在 420—510 °C 间随温度升高, TiO_2 颗粒间接触好, 颗粒近邻数增多, 加快了光生电子在颗粒间的转移与传输, 减少了光生电子与 I_3^- 离子复合的机会, 从而使暗电流减小. 550 °C 烧结时 τ_d 较长, 电子在多孔薄膜内传输过程中被俘获的概率增大, 导致暗电流增大. 暗电流的变化规律与电池开路电压

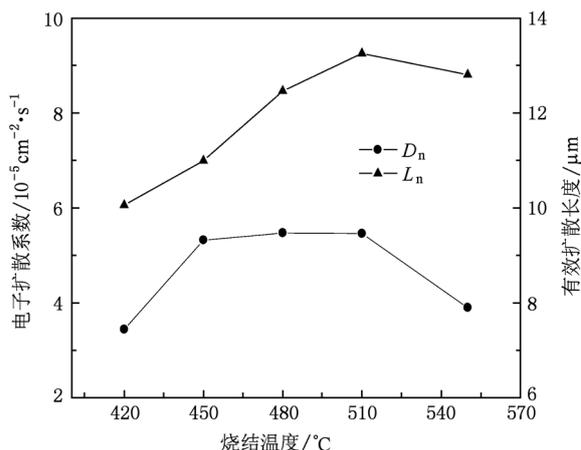


图6 不同温度烧结下电子扩散系数与有效扩散长度的变化

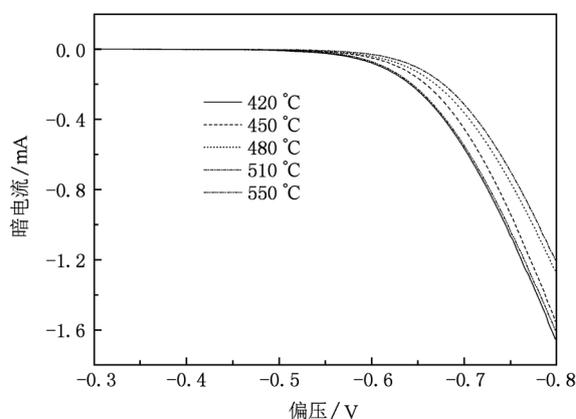


图7 不同温度烧结后电池的暗电流变化

变化规律一致.

4.3. DSC 的光伏特性

5 种不同烧结温度下测试得到的电池 $I-V$ 曲线如图 8 所示 (AM1.5). 电池 J_{sc} 随烧结温度的升高而

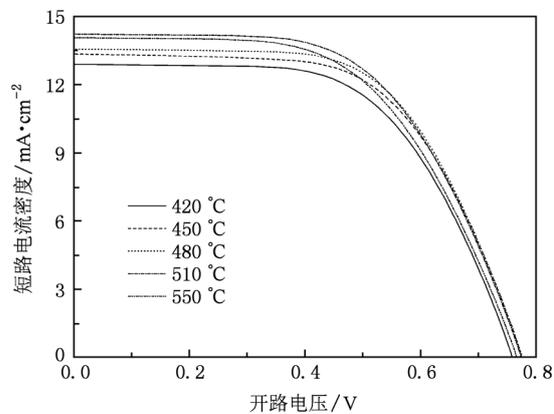


图8 不同温度烧结电池的 $I-V$ 曲线

增大,当温度为 550 °C 时 J_{sc} 降低,这与前面分析所得的电子传输复合规律符合.同时,纳米 TiO_2 多孔薄膜经过 510 °C 烧结后,应用于 DSC 获得的 η 最高,最高 η 为 6.39%.

图 9 是纳米 TiO_2 多孔薄膜 510 °C 下不同保温时间烧结后电池的光伏性能参数.在保温 15—40 min 之间时颗粒间接触好,电池 J_{sc} 随保温时间的延

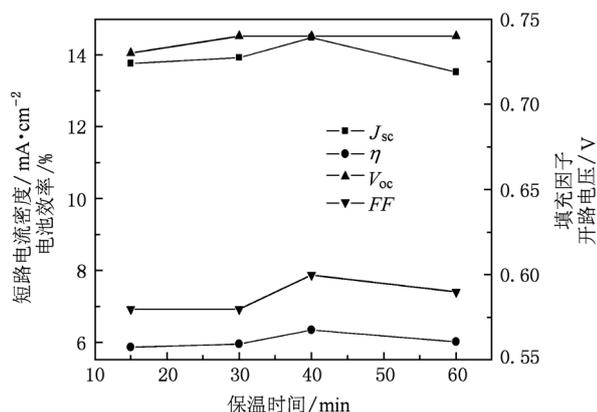


图 9 510 °C 下不同保温时间电池的光伏性能

长而增大;当保温时间延长至 60 min 时, J_{sc} 减小,这可能是由于保温时间过长,烧结颈部明显形成,薄膜致密化,比表面积减小,染料吸附量变少,光生电子浓度减小,使得 J_{sc} 减小.

5. 结 论

本文将烧结理论和电子在 DSC 中传输动力学相结合,通过烧结颈部随温度和保温时间的变化从纳米 TiO_2 多孔薄膜内颗粒间电性接触及电子传输复合角度分析电池中 J_{sc} 变化机制.结果表明:在一定区间内提高烧结温度和延长保温时间有利于增加颗粒间接触,加快电子的传输和转移,减少光生电子与 I_3^- 离子复合的概率,使电池 J_{sc} 增大, η 提高;但过高的烧结温度和过长的保温时间会使纳米多孔薄膜的多孔结构局部坍塌和薄膜致密化,不利于 J_{sc} 提高.纳米 TiO_2 多孔薄膜在 480—510 °C 范围内保温 30—40 min, TiO_2 颗粒界面接触最好.本文涉及的研究工作为实用化大面积 DSC 中纳米多孔薄膜电极制作提供实验依据和指导.

- [1] O' Regan B, Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Hegfeldt A, Gratzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49
- [3] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, Shi C W, Fang X Q, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) [戴松元、孔凡太、胡林华、史成武、方霞琴、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [4] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5806 (in Chinese) [张苑、赵颖、蔡宁、熊绍珍 2008 物理学报 **57** 5806]
- [5] Mincuzzi G, Vesce L, Reale A, Carlo A D, Brown T M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 103312
- [6] Kim H, Auyeung R C Y, Ollinger M, Kushto G P, Kafafi Z H, Pique A 2006 *Appl. Phys. A* **83** 73
- [7] Hart J N, Cervini R, Cheng Y B, Simon G P, Spiccia L 2004 *Solar Ener. Mater. & Solar Cells* **84** 135
- [8] Park N G, Kim K M, Kang M G, Ryu K S, Chang S H, Shin Y J 2005 *Adv. Mater.* **17** 2349
- [9] Li X, Lin H, Li J B, Wang N, Lin C F, Zhang L Z 2008 *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.* **1985** 247
- [10] Nakade S, Matsuda M, Kambe S, Saito Y, Kitamura T, Sakata T, Wada Y, Mori H, Yanagida S 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 10004
- [11] Alexander G A, Anders H 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 10021
- [12] Huang P Y 1997 *Principles of powder metallurgy* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p268—272 (in Chinese) [黄培云 1997 粉末冶金原理(北京:冶金工业出版社)第 268—272 页]
- [13] Zhang S H 2004 *MS Thesis* (Changchun: JiLin University) (in Chinese) [张思华 2004 硕士学位论文(长春:吉林大学)]
- [14] Gao J Q 2009 *Preparation of Inorganic Non-metallic Materials* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p136—144 (in Chinese) [高积强 2009 无机非金属材料制备方法(西安:西安交通大学出版社)第 136—144 页]
- [15] 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]
- [16] 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]
- [17] Stathatos E, Lianos R, Zakeeruddin S M, Liska P, Gratzel M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1825
- [18] Peter L M, Wijayantha K G U 1999 *Electrochem. Commum.* **1** 576
- [19] Zhao D, Peng T Y, Lu L L, Cai P, Jiang P, Bian Z Q 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 8486
- [20] Schlichthorl G, Park N G, Frank A J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 782

- [21] Kopidakis N, Benkstein K D, van de Lagemaat J, Frank A J
2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11307
- [22] Kou D X, Liu W Q, HU L H, Huang Y, Dai S Y, Jiang N Q

2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5858 (in Chinese) [寇东星、刘伟庆、
胡林华、黄 阳、戴松元、姜年权 2010 物理学报 **59** 5858]

Effect of interface contacts between TiO₂ particles on electron transport in dye-sensitized solar cells*

Xu Shuang-Ying Hu Lin-Hua Li Wen-Xin Dai Song-Yuan[†]

(Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 21 January 2011; revised manuscript received 18 February 2011)

Abstract

Based on sol-gel and screen-printed method, nanoporous TiO₂ thin films obtained under different sintering temperatures and times are adopted in dye-sensitized solar cells. According to FESEM, TiO₂ particles tend to compact through touch contact under low sintering temperature, but touch contact is substituted by surface contact when the temperature is up to 510 °C, which results in larger particle coordination number. Moreover, the influence of different contact ways between TiO₂ particles on the electron transport is investigated by IMPS/IMVS technology. The results indicate that with the sintering temperature increasing from 420 °C to 510 °C, the electron transport time (τ_d) decreases while the electron effective diffusion length (L_n) increases, owing to the increased contact surface between TiO₂ particles. However, when the sintering temperature increases up to 550 °C, the porous structure of the TiO₂ electrode collapses and new surface state appears on the TiO₂ surface, leading to the increase of τ_d . It is suggested that the larger short-circuit current density (J_{sc}) and efficiency (η) can be obtained when the sintering temperature of nanoporous TiO₂ film is in a range of 480—510 °C.

Keywords: interface, electron transport, dark current, dye-sensitized solar cell

PACS: 68.37. - d, 72.20. Jv, 84.30. Jc, 88.40. H -

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CBA00700), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050603), and the Funds of the Chinese Academy of Sciences for Key Topics in Innovation Engineering (Grant No. KGCX2-YW-326).

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