

文章编号: 1000-324X(2007)06-1079-07

纳米多孔 TiO_2 厚膜的制备及其汞溴红敏化光电化学性能

高相东, 李效民, 于伟东, 邱继军, 甘小燕

(中国科学院 上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 采用“粉末刮涂”与“化学分散”相结合的方法制备了用于染料敏化太阳能电池光阳极的纳米多孔 TiO_2 厚膜, 解决了传统工艺中 TiO_2 浆料难于制备和保存等问题, 同时可对膜层微结构进行精确调控. 采用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜等表征所得膜层的晶体结构、表面和断面形貌; 采用透过光谱考察了涂覆次数、退火温度、汞溴红敏化对 TiO_2 膜光学性质的影响, 并以汞溴红敏化 TiO_2 膜为光阳极制作了染料敏化太阳能电池原型器件. 结果表明, 采用以稀硝酸为分散剂、低分子量聚乙二醇为结构调控剂的化学分散技术可以制得满足染料电池要求的 TiO_2 厚膜. 所得膜层致密均匀, 无孔洞、缺陷以及分层现象, 在纳米尺度表现出典型的纳米多孔结构特征. 浆料涂覆次数、退火温度、汞溴红吸附对纳米多孔膜层的光学透过率影响显著. 采用汞溴红敏化 TiO_2 光阳极制作的染料电池原型器件具有较强的光电响应, 经 12~15 次涂覆、500°C 退火工艺制得的膜层显示出较优的电池性能 ($V_{oc} \sim 430\text{mV}$, $I_{sc} \sim 150 \sim 215\mu\text{A}$).

关 键 词: TiO_2 ; 纳米多孔; 厚膜; 汞溴红; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: O472 **文献标识码:** A

Preparation of Nanoporous TiO_2 Thick Film and Its Photoelectrochemical Properties Sensitized by Merbromin

GAO Xiang-Dong, LI Xiao-Min, YU Wei-Dong, QIU Ji-Jun, GAN Xiao-Yan

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Nanoporous TiO_2 thick films for the photoanode of Dye-sensitized Solar Cell (DSC) were prepared by integrating the “chemical dispersion method of nanoparticles” with the “doctor blade” technique. The problems concerning the preparation and storage of TiO_2 slurry in the conventional method were solved, and the better control over the microstructure of TiO_2 thick film was achieved. The crystalline structure, and morphology of the obtained film were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and transmission electron microscope. The effects of coating time, annealing temperature, and sensitization of merbromin on the optical transmittance of TiO_2 films were examined. The prototype DSC devices were fabricated by using merbromin-sensitized TiO_2 nanoporous film as the photoanode. Results show that the novel chemical dispersion technique adopting diluted nitric acid as the dispersant and the low-polymerization PEG as the microstructure-modifier can be used to prepare TiO_2 nanoporous thick film applied in DSC. The obtained film is dense and uniform without pores, defects or delamination, and exhibits typical nanoporous feature. The coating time of slurry, the annealing temperature, and the adsorption of merbromin have significant influence on the optical transmittance of nanoporous film. The prototype DSC device sensitized by merbromin exhibits strong photovoltaic response, and the cells prepared with the photoanode by 12–15 coatings & 500°C

收稿日期: 2006-12-25, **收到修改稿日期:** 2007-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50502038); 上海市自然科学基金 (05ZR14132); 上海 - 应用材料研究与发展基金 (06SA07); 国家 863 计划 (2006AA03Z308)

作者简介: 高相东 (1972-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: xdgao@mail.sic.ac.cn

anneal show better performance ($V_{oc} \sim 430\text{mV}$, $I_{sc} \sim 150\text{--}215\mu\text{A}$).

Key words: TiO_2 ; nanoporous; thick film; merbromin; dye-sensitized solar cell

1 引言

染料敏化太阳能电池 (DSC) 是一种新型的有机-无机复合薄膜太阳能电池, 具有比硅太阳能电池低得多的成本 (约单晶硅电池的 $1/5 \sim 1/10$) 和较高的光电转换效率 (最高效率为 $11\%^{[1]}$), 是近年来新型太阳能电池的研究热点. 纳米多孔 TiO_2 光阳极是 DSC 中承担接受并传输光激发电子的关键材料, 对其结构和性能的控制方法一直是人们关注的重点^[2-4]. 目前, 虽然丝网印刷^[5]、电沉积^[6]、压实法^[3]、阳极氧化^[4]等多种技术被用来制备 TiO_2 光阳极, Gratzel 等报道的“粉末刮涂”技术仍然是实验室制作光阳极的最常用方法^[7]. 然而, 由于采用物理机械方式对纳米颗粒进行分散, 该方法也具有搅拌时间长 (约 3h)、水分易挥发、难于长期保存等缺点, 在很大程度上限制了其应用. 最近, Ito 等^[8]报道了一种制备 TiO_2 光阳极膜的新方法, 以化学法取代传统搅拌方式对纳米 TiO_2 颗粒进行分散, 克服了“粉末刮涂”技术中浆料制备和保存困难的缺陷, 所得电池效率达 6% , 与传统方法相当. 但有关该方法的深入研究, 如掺入有机物种类及不同光敏化剂的影响、所得薄膜的光学性能等, 尚未见诸报道.

本研究采用与文献^[8]相似的化学方法对 TiO_2 纳米颗粒进行分散, 采用低分子量聚乙二醇和较稀浆料浓度制备了 TiO_2 纳米多孔膜, 采用廉价的汞溴红染料对其进行敏化; 研究了所得膜层的表面、断面结构和光学性能, 考察了浆料涂覆次数、热处理温度、染料敏化等因素的影响, 并制作了 DSC 原型器件, 初步考察了其光电性能.

2 实验

2.1 TiO_2 纳米多孔膜制备

采用 P-25 型 TiO_2 纳米粉体 (Degussa) 为原料, FTO 导电玻璃为衬底 ($16\Omega/\square$, 秦皇岛耀华玻璃厂). 浓硝酸、聚乙二醇 (PEG-400) (上海化学试剂公司) 均为分析纯, 汞溴红敏化剂为实验室自行提纯.

取 3.0g P-25 粉体, 与 60mL 去离子水和 0.5mL 浓 HNO_3 混合, 在 80°C 水浴条件下搅拌 16h ; 再以旋转蒸发仪除去水分, 得到表面吸附 HNO_3 的 TiO_2 纳米粉体 (记为 $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$)^[8]. 取 $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$ 粉体 0.5g , 加水 2.5mL , PEG-400、表面活性剂适量, 在

玛瑙研钵中研磨约 10min , 得到分散均匀的 TiO_2 浆料. 以塑料胶带为垫片 (厚 $70\mu\text{m}$, Scotch), 借助玻璃棒将 TiO_2 浆料涂覆在 FTO 衬底上. 每一层涂好后, 以电吹风吹干膜层水分, 然后进行下一次涂覆. 本实验中, 涂覆次数为 $5 \sim 20$ 次. 将制备好的膜层置于管式炉中进行退火处理, 退火温度为 $500 \sim 575^\circ\text{C}$, 时间 30min . 待样品冷却至 80°C 左右, 迅速浸入 0.5mmol/L 汞溴红的乙醇溶液中, 在室温下静置过夜, 得到汞溴红敏化的纳米多孔 TiO_2 光阳极.

2.2 结构与光学性能表征

用 X 射线衍射 (XRD) (D/max 2250V, Rigaku, Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 管流 50mA , 管压 40kV)、场发射扫描电镜 (SEM, JSM-6700F, JEOL)、透射电镜 (TEM, JEOL-2010) 分析所得 TiO_2 膜层的晶体结构、表面断面形貌和微观结构. 用透过光谱分析膜层的光学性能 (UV-VIS-NIR 光电响应探测系统, 中国计量科学研究院设计), 测试条件为: 光源为 200W 氙灯, 通过 Digikrom DK 240/480 单色仪 (CVI Laser Co.) 产生单色光, 以 SR830 DSP 锁相放大器 (Stanford Research System) 结合标准 Si 探测器检测光生电信号 (测量精度: fA), 以空气作为透射光谱测试的参比. 采用测试电池性能的系统来测试 TiO_2 纳米多孔膜层的透过率. 在普通玻璃衬底上沉积的膜层用于结晶性和微结构分析, 从衬底上刮下的粉体用于 TEM 观察. 在 FTO 导电玻璃上沉积的膜层用于光学测试.

2.3 DSC 原型器件制作与电池性能测试

以 Pt 敏化的 FTO 导电玻璃为对电极, 0.5mol/L LiI 、 0.03mol/L I_2 的碳酸丙烯酯 (PC)-乙腈 (EC) 混合溶液 (PC: EC=0.6: 0.4) 为电解液, 与汞溴红敏化的 TiO_2 电极共同构成三明治结构的太阳电池. 在氙灯光源照射下 (200W , 365nm 滤光片) 测试器件的短路电流、开路电压, 考察浆料涂覆次数、退火温度等因素的影响.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构

图 1 为玻璃衬底上 TiO_2 纳米多孔膜层 (5 次涂覆, 500°C 退火) 的 XRD 图谱. 可以看出, 膜层由锐钛矿 (anatase) 和金红石 (rutile) 两种结构的 TiO_2 构成, 且沿 (110) 晶面具有最高衍射强度 ($d=3.248\text{\AA}$); 金红石晶型的衍射强度明显低于锐钛矿晶型. 这

与本实验采用德国 Degussa 公司的 P-25 纳米粉体有关 (P-25 为锐钛矿和金红石两种晶型的混合物 (A: R=75: 25)). 上述结果表明, 使用稀硝酸溶液对 TiO_2 纳米粉体进行化学处理, 并不会改变膜层的晶体结构或引入其他杂质. Ito 等^[8] 的研究表明, 通过采用 HNO_3 对 TiO_2 纳米颗粒进行处理, HNO_3 分子可吸附在干燥的 TiO_2 颗粒表面; 当该 TiO_2 与水混合再次形成浆料时, 其颗粒表面由于吸附 H^+ 而带正电 (TiO_2 的等电点为 pH 5.6~6.1), 从而能对纳米颗粒产生良好的分散作用, 避免团聚. 因此, 采用硝酸处理方式来分散 TiO_2 纳米颗粒、制备纳米多孔膜层是切实可行的.

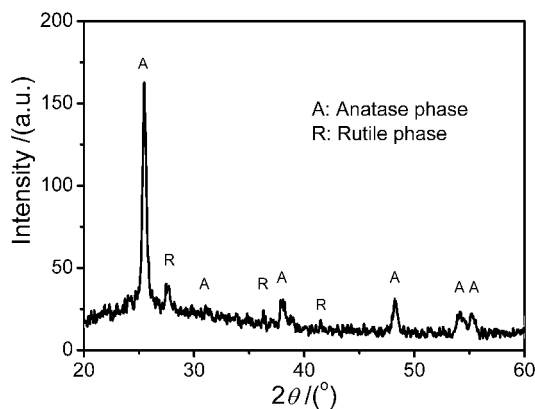


图 1 玻璃衬底上 TiO_2 纳米多孔膜层的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of TiO_2 nanoporous film on glass

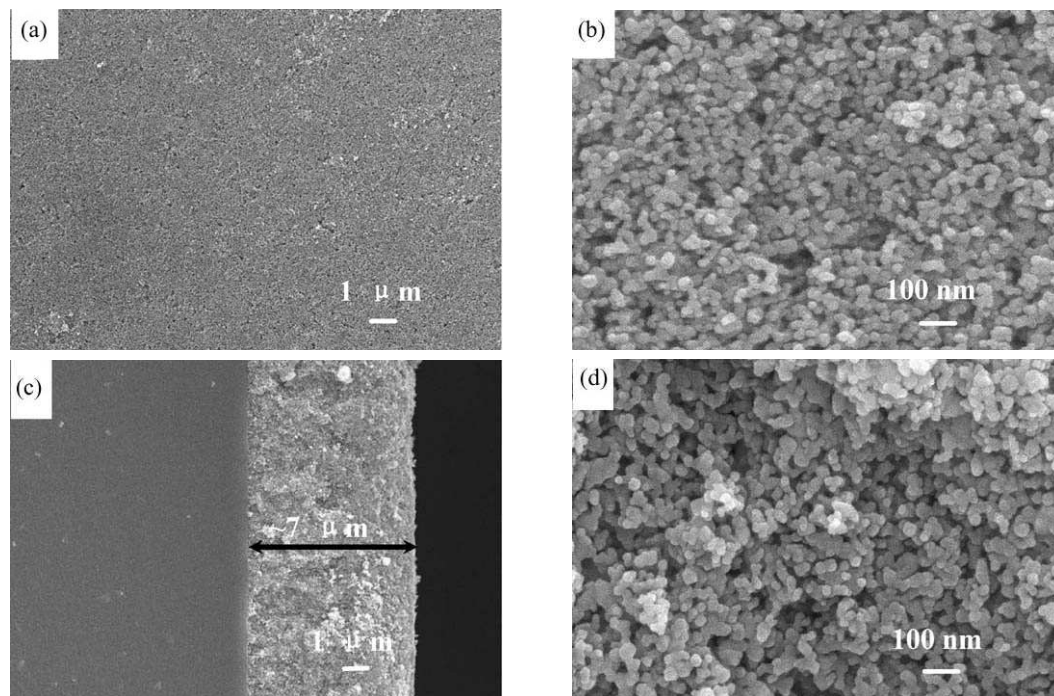


图 2 玻璃衬底上 TiO_2 纳米多孔膜层的 SEM 照片

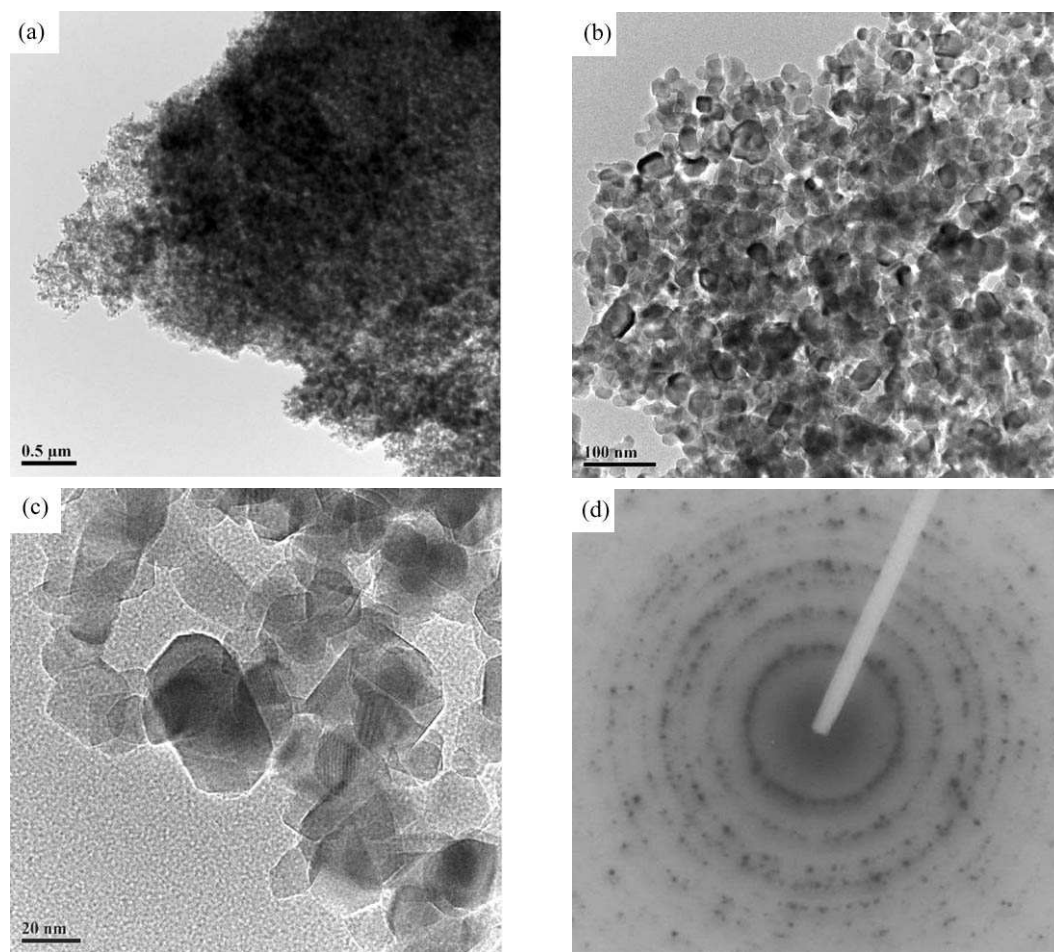
Fig. 2 SEM images of TiO_2 nanoporous film on glass substrates

(a) Surface; (b) Surface with large magnification; (c) Cross section; (d) Cross section with large magnification

3.2 微观结构

图 2 为玻璃衬底上 TiO_2 纳米多孔膜层 (5 次涂覆, 500°C 退火) 的表面和断面微观形貌. 由图 2(a) 和 2(b) 可见, 在微米尺度, 膜层致密平滑, 无任何孔洞、缺陷存在; 在纳米尺度, 膜层由大量紧密堆聚的 TiO_2 颗粒 (20~30nm) 构成, 但颗粒间存在大量纳米孔隙. 图 2(c) 表明, 膜层断面结构致密, 无孔洞、缺陷或层状结构存在; 高分辨 SEM 照片 (图 2(d)) 表明, 纳米孔道的连通性较明显. 根据膜层厚度测试结果 (图 2(c)), 可估算每次涂覆得到的膜层厚度约为 $1.4\mu\text{m}$. 值得注意的是, 本研究中 TiO_2 膜层虽经 5 次涂覆, 但断面并未呈现任何层状结构, 这与文献 [8] 明显不同: 其 2~4 次涂覆膜层表现出明显的分层现象. 我们认为, 这可能与本研究采用的聚乙二醇分子量较低、以及 TiO_2 浆料浓度较低的因素有关. 本工作所用的 PEG-400 在常温下为液态, 在浆料进行多次涂覆时可促进不同膜层界面颗粒间的融合和相互渗透, 因而不会形成分层结构.

图 3 示出了构成 TiO_2 膜层颗粒的 TEM 图片和电子衍射图谱. 结果表明, TiO_2 纳米颗粒经刮涂和高温烧结后可构成连续的颗粒团聚体, 且不同纳米颗粒间相互联接, 构成对光激发电子的传输通道 (图 3(c)); 同时, 不同颗粒间的空隙构成了连通的纳米孔道, 形成极大的内比表面, 能吸附大量的染料分子和容纳电解液在其间的填充. 图 3(d) 的选区电子衍射图谱表明, 所得膜层具有多晶结构.

图 3 TiO₂ 纳米多孔膜层的 TEM 照片Fig. 3 TEM images of TiO₂ nanoporous film

(a) Large TiO₂ nanoparticle aggregate; (b) Tip structure of TiO₂ nanoparticle aggregate; (c) Microstructure of TiO₂ nanoparticles at high resolution; (d) Selected area electron diffraction pattern

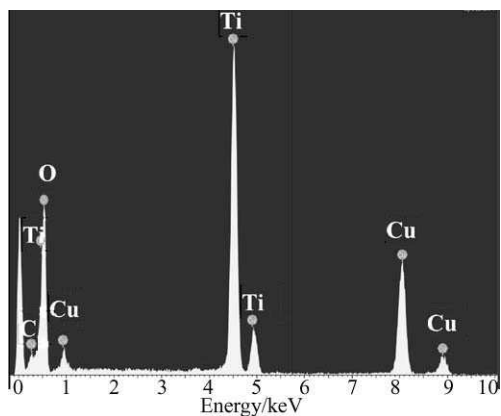
图 4 TiO₂ 纳米多孔膜层的能量色散谱分析Fig. 4 Electron dispersion spectrum of TiO₂ nanoporous film

图 4 为 TiO₂ 纳米多孔膜层的能量色散谱分析结果. 可以看出, 膜层中仅有 Ti 和 O 两种元素存在 (元素 C 和 Cu 来源于碳膜和铜网), 其含量接近 TiO₂ 的化学计量比, 说明通过硝酸处理制备 TiO₂ 膜层不会引入其它杂质. 这与 XRD 的结果一致.

3.3 光学性能

图 5(I)~(II) 和 (III)~(V) 分别示出了未敏化及汞溴红敏化 TiO₂ 纳米多孔膜层的透过光谱. 图 5(I) 为浆料涂覆次数对膜层透过率的影响. 可以看出, 在 480~1000nm 波段, 光学透过率随涂覆次数增加而降低; 在 350~480nm 波段, 12 次涂覆膜层显示出比 5 次和 15 次涂覆膜层更高的透过率 (7%~12%). Bessergenev 等^[9] 关于化学气相沉积制备 TiO₂ 薄膜光学特性的研究表明, TiO₂ 对入射光的吸收起始于 480nm 左右. 因此, 在 480~1000nm 波段, TiO₂ 纳米多孔膜对光主要起散射作用, 而膜厚与多孔膜对光的散射作用直接关联, 因此透过率随涂覆次数增加而降低. 在 480nm 以下波段, TiO₂ 晶粒对入射光的吸收作用逐渐增强, 对多孔膜而言, 其对光的吸收作用不仅取决于膜层厚度, 还与膜层的致密程度有关. 鉴于较厚膜层在退火过程中可能生成更为致密的结构, 在一定程度上减弱光吸收作用, 因此, 膜厚、膜层致密程度两种因素

共同作用, 导致了上述结果. 其确切原因尚待进一步研究. 图 5(II) 为退火温度对 TiO₂ 多孔膜透过率的影响. 随退火温度升高, 膜层在整个测试波段的透过率逐渐增大, 表明提高退火温度可增强纳米多孔颗粒的烧结程度. 在本工作所考察的 500~575°C 温度区间内, 575°C 退火膜层具有最高透过率; 在 500~1000nm 和 350~500nm 波段, 525 和 500°C 退火膜层分别具有最低透过率. 图 5(III) 为 500°C 退火、5 次涂覆膜层经汞溴红敏化前后透过光谱的比较. 可以看出, 在整个 UV-VIS-NIR 波段内, 敏化后膜层具有更低的透过率 (注: 测试结果系从同一膜层的同一区域获得). 汞溴红对入射光的吸收自 591nm 开始显现, 至 530nm 时透过率仅有 2%, 表明汞溴红已吸附在 TiO₂ 纳米颗粒表面, 可承担吸收可见光、产生光激发载流子的作用. 图 5(IV) 为 5 次涂覆膜层在较高温度退火后 (525°C) 经汞溴红敏化前后透过光谱的比较. 其吸附染料后的透过谱形状 (图 5(IV)-(b)) 与图 5(III)-(b) 相近, 但在 350~580nm 波段透过率却明显增大 (~7%), 这可能与较高温度烧结导致孔隙率减少、比表面积降低、因而吸附的染料较少的原因有关. 图 5(V) 为具有不同涂覆次数膜层经敏化后透过光谱的比较. 可以看出, 在 560~1000nm 波段, 5 次与 12 次涂覆膜层具有相近的透过率, 而 15 次涂覆膜层透过率则更低. 然而, 在 350~560nm 波段, 12 次和 15 次涂覆膜层反常呈现出比 5 次涂覆膜层更高的透过率, 这可能是本研究所采用的高温烧结工艺更容易在较厚膜层中生成较为致密的结构、从而导致对入射光吸收作用降低的缘故.

3.4 器件结构与性能

图 6 为采用汞溴红敏化的 TiO₂ 纳米多孔膜层作阳极制作的染料敏化电池结构示意图和实物照片, 表 1 为所得电池的开路电压 (V_{oc}) 和短路电流

(I_{sc}) 数据. 综合分析可知, 涂覆次数和退火温度对电池性能影响显著. 大体而言, 随膜厚增加, V_{oc} 和 I_{sc} 呈先增后降趋势, 10~12 次涂覆膜层具有最高开路电压 (~430mV), 而 15 次涂覆膜层显示出最高短路电流 (~215 μ A). 较厚膜层无疑具有更大的比表面积, 可吸附更多染料, 产生更大的光电流; 但厚度增加也将导致电池内阻增高, 光激发电子向底电极输运的阻力增大, 因此必须选择合适的光阳极膜厚度. 本工作中经 12~15 次涂覆获得的膜层可望具有较好的电池性能. 对照前文透过光谱结果, 12~15 次涂覆膜层在绿光-红光-近红外波段具有比薄膜层更强的光散射和吸收作用, 同时膜层结构也更为致密, 对光激发电子的导通性能更好, 因此能够表现出相对更好的电池性能. 随退火温度升高, 所得电池的 V_{oc} 和 I_{sc} 呈现先降后升趋势, 500°C 烧结膜层具有较好的电池性能, 但由于膜层厚度较小 (涂覆次数为 5 次), 其 V_{oc} 和 I_{sc} 均低于 12/15 次涂覆膜层的结果. 对于膜层退火温度对电池性能的影响可以认为: 提高退火温度可促进 TiO₂ 纳米颗粒的团聚, 增加烧结程度, 从而有利于光激发电子向底电极的传输, 但同时也会使孔隙率和微孔数量降低, 减小染料的吸附量. 因此, 上述现象可看作是“烧结程度增强”和“微孔数量降低”两种因素共同作用的结果.

电池性能测试结果表明, 以汞溴红为敏化剂的 DSC 性能目前尚无法与联吡啶染料 N3 或 N719 相比, 这同汞溴红分子与 TiO₂ 晶粒的结合强度不如 N3/N719-TiO₂ 体系牢固有关. K. Hara^[10] 的研究表明, 汞溴红-ZnO 光阳极体系 ($\eta=2.52$) 可获得比汞溴红-TiO₂ 体系 ($\eta=1.44$) 更高的光电转换效率. 因此, 开发专门针对汞溴红等廉价染料的半导体光阳极体系, 规避昂贵的联吡啶染料, 是制作低成本染料敏化电池的有效途径.

表 1 涂覆次数和退火温度对汞溴红敏化电池原型器件电学性能的影响

Table 1 Effects of coating times and annealing temperature on the electrical properties of merbromine-sensitized solar cell devices

Effects of coating times			Effects of annealing temperature		
Number of coatings	V_{oc}/mV	$I_{sc}/\mu A$	Annealing temp./°C	V_{oc}/mV	$I_{sc}/\mu A$
5	336	100	500	253	162
10	437	130	525	100	52
12	426	150	550	223	59
15	250	215	575	248	135
20	77	147			

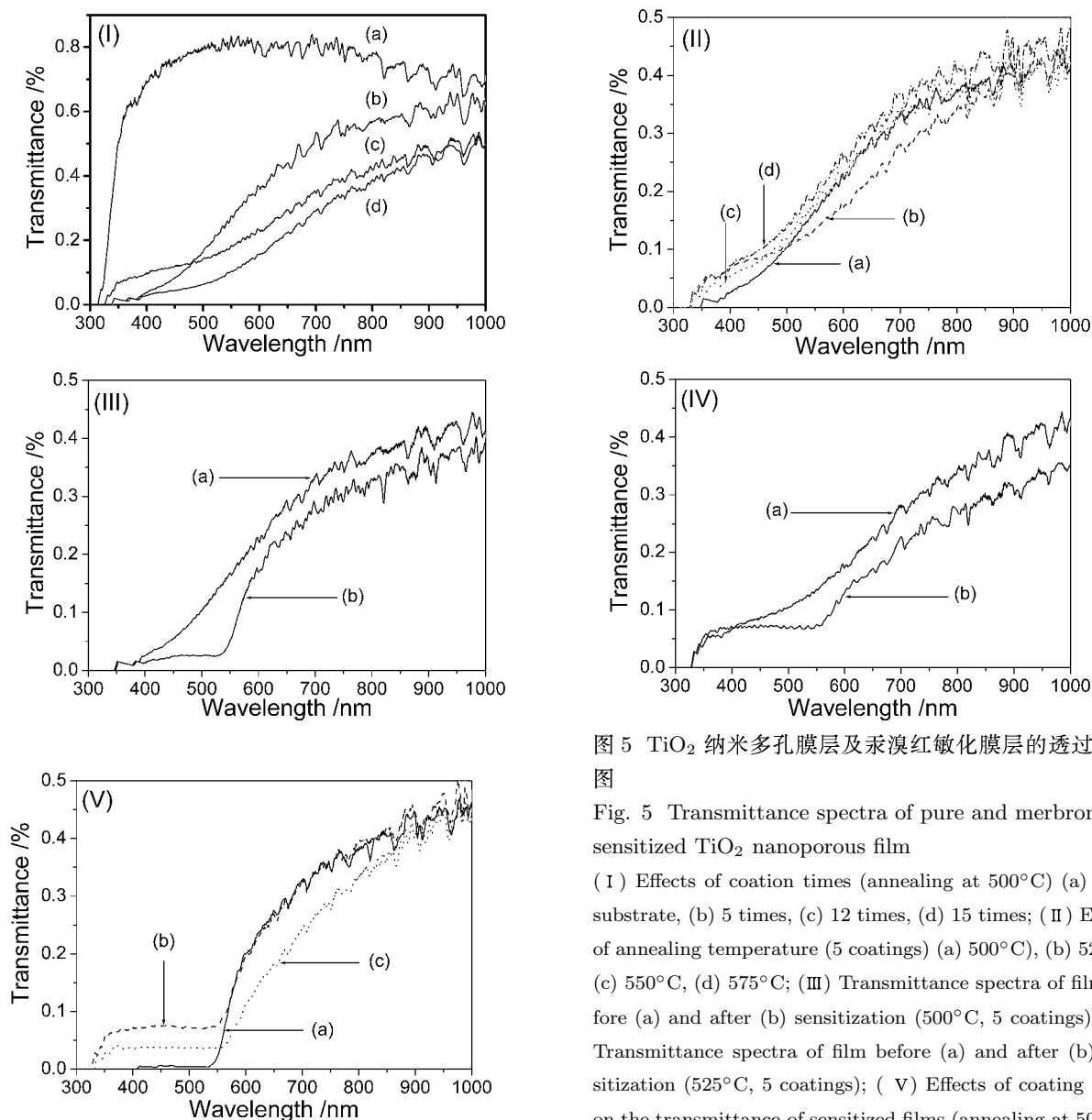


图5 TiO_2 纳米多孔膜层及汞溴红敏化膜层的透过光谱图

Fig. 5 Transmittance spectra of pure and merbromine-sensitized TiO_2 nanoporous film

(I) Effects of coating times (annealing at 500°C) (a) FTO substrate, (b) 5 times, (c) 12 times, (d) 15 times; (II) Effects of annealing temperature (5 coatings) (a) 500°C , (b) 525°C , (c) 550°C , (d) 575°C ; (III) Transmittance spectra of film before (a) and after (b) sensitization (500°C , 5 coatings); (IV) Transmittance spectra of film before (a) and after (b) sensitization (525°C , 5 coatings); (V) Effects of coating times on the transmittance of sensitized films (annealing at 500°C) (a) 5 times, (b) 12 times, (c) 15 times

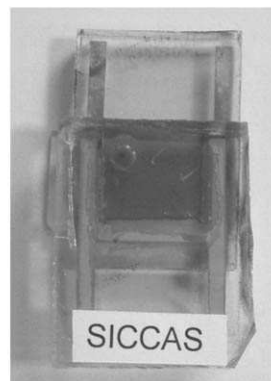
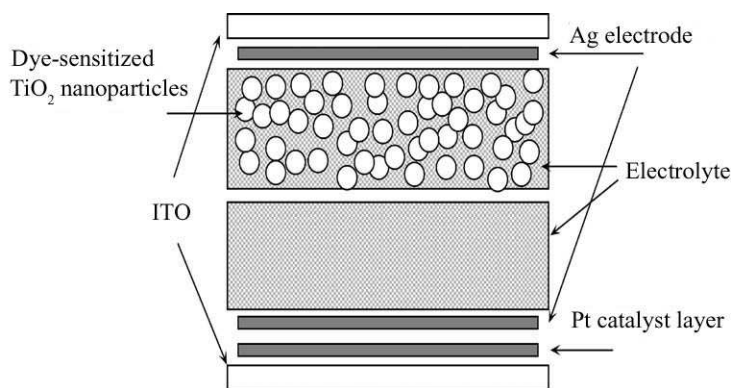


图6 汞溴红敏化太阳能电池器件的结构图(左)和实物图(右)

Fig. 6 Device structure (left) and photograph (right) of lab-made merbromine-sensitized solar cell

4 结论

1. 采用以稀硝酸为分散剂、低分子量聚乙二醇为结构调控剂的化学分散方法与“粉末刮涂”技术结合, 可以制备出致密、均匀的 TiO₂ 厚膜, 表现出典型的纳米多孔结构特征。

2. TiO₂ 浆料涂覆次数和退火温度对未敏化和汞溴红敏化膜层的光学透过率影响显著, 增加涂覆次数、降低退火温度、以及汞溴红染料吸附均可有效增强可见 - 近红外波段纳米多孔 TiO₂ 膜层的光散射和吸收作用。

3. 以汞溴红敏化 TiO₂ 纳米多孔厚膜为光阳极制作的染料电池器件的性能受浆料涂覆次数、膜层退火温度的影响显著, 经 12~15 次涂覆、500°C 退火工艺制得的膜层具有较好的电池性能 (最高 $V_{oc} \sim 430\text{mV}$, 最高 $I_{sc} \sim 215\mu\text{A}$)。

参考文献

- [1] Gratzel M. *C. R. Chimie*, 2006, **9** (5-6): 578-583.
- [2] 胡林华, 戴松元, 王孔嘉. 物理学报, 2005, **54** (4): 1914-1918.
- [3] Lindstrom H, Holmberg A, Magnusson E, *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2001, **145** (1-2): 107-112.
- [4] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, *et al.* *Advanced Functional Materials*, 2005, **15** (8): 1291-1296.
- [5] Ma T, Kida T, Akiyama M, *et al.* *Electrochemistry Communications*, 2003, **5** (4): 369-372.
- [6] Chenthamarakshan C R, Tacconi N R, Rajeshwar K. *Electrochemistry Communications*, 2002, **4** (11): 871-876.
- [7] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115** (14): 6382-6390.
- [8] Ito S, Kitamura T, Wada Y, *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, **76** (1): 3-13.
- [9] Bessergenev V G, Khmelinskii I V, Pereira R J F, *et al.* *Vacuum*, 2002, **64** (3-4): 275-279.
- [10] Hara K, Horiguchi T, Kinoshita T, *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **64** (2): 115-134.