

## TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 纳米晶膜的制备及其电学性能研究

崔旭梅<sup>1,2</sup>, 左承阳<sup>2</sup>, 蓝德均<sup>2</sup>, 王 军<sup>2</sup>

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054; 2. 攀枝花学院 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 攀枝花 617000)

**摘 要:** 采用丝网印刷的方式制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜, 然后在其上采用浸泡的方式制备了 SnO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜, 形成 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 膜结构的光阳极并应用于染料敏化太阳能电池。用 SEM 对样品进行了结构形貌分析, 用电化学工作站研究表征了 SnO<sub>2</sub> 的浸泡溶液浓度和浸泡时间对光阳极的调制改性作用。SEM 分析表明在 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜表面生长的 SnO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜晶粒比 TiO<sub>2</sub> 更加细小, 电学性能研究表明 TiO<sub>2</sub> 薄膜经过 0.4 mol/L SnO<sub>2</sub> 溶液浸泡处理 50 min 能对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的结构及性能起到很好的改善作用, 电池的光电转化效率提高了约 7%。

**关 键 词:** 染料敏化太阳能电池; TiO<sub>2</sub> 光阳极; SnO<sub>2</sub>;  $J$ - $V$  曲线; 转化效率

中图分类号: TU502 文献标识码: A

## Preparation and Electrical Properties of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanocrystalline Films

CUI Xu-Mei<sup>1,2</sup>, ZUO Cheng-Yang<sup>2</sup>, LAN De-Jun<sup>2</sup>, WANG Jun<sup>2</sup>

(1. State Key Lab of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Sichuan Key Lab of Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** The effect of SnO<sub>2</sub> nanocrystalline coatings on the performance of dye-sensitized solar cells (DSSC) based on TiO<sub>2</sub>-nanoparticle photoanode was studied. The TiO<sub>2</sub>-nanoparticle photoanode was prepared by screen-printing technique, and the SnO<sub>2</sub> nanocrystalline films were coated on TiO<sub>2</sub> nanoparticles by soaking TiO<sub>2</sub> photoanodes in SnO<sub>2</sub> solution with different concentrations or different time. SEM images indicate SnO<sub>2</sub> nanocrystalline films have smaller surface grains than the TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films. The electrical properties of the films indicate that SnO<sub>2</sub> thin films growing on the TiO<sub>2</sub> films by soaking TiO<sub>2</sub> films in 0.4 mol/L SnO<sub>2</sub> solution for 50 min play a positive role on the structure and performance of the TiO<sub>2</sub> films, and the conversion efficiency of the solar cell with TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> photoanode is about 7% higher than that of TiO<sub>2</sub> films.

**Key words:** dye-sensitized solar cell; TiO<sub>2</sub> photoanode; SnO<sub>2</sub>;  $J$ - $V$  curve; conversion efficiency

太阳能电池可以将太阳能转变为电能, 是近年研究的热点, 其中染料敏化太阳能电池(简称 DSSC 电池)由于具有工艺简单、生产成本低和实用性强等优点而具有较好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。具有网状多孔结构

的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜作为 DSSC 电池的光阳极可以吸附较多的染料<sup>[4-6]</sup>, 从而促进光的吸收, 但是 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面态密度高, 光生电子在传输过程中受到颗粒表面缺陷态能级的俘获和热释放, 会产生暗电

收稿日期: 2013-03-01; 收到修改稿日期: 2013-04-26

基金项目: 国家博士后基金(2011M501294); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-10-0946); 四川省科技创新研究团队建设(2011JTD0039)

China Postdoctoral Science Foundation(2011M501294); Program for New Century Excellent Talents in University(NECT-10-0946); Science and Technology Innovation Research Team Construction Project of Sichuan Province(2011JTD0039)

作者简介: 崔旭梅(1975-), 女, 博士, 教授. E-mail: cuixumei@163.com

流,影响光生电子的收集效率和电池的短路电流密度<sup>[7-8]</sup>,从而降低电池的光电转化效率。

与  $\text{TiO}_2$  相比,  $\text{SnO}_2$  具有更大的载流子传输速率,可以缩短注入电子在阳极薄膜中的迁移时间,提高电子收集效率。当  $\text{SnO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  组合成复合半导体时,光激发产生的电子可以从  $\text{TiO}_2$  的导带迁移到  $\text{SnO}_2$  的导带上,同时空穴又可以从  $\text{SnO}_2$  的价带迁移到  $\text{TiO}_2$  的价带上,这样就能够有效降低  $\text{TiO}_2$  表面光生电子-空穴复合几率,提高  $\text{TiO}_2$  表面的空穴浓度<sup>[9-10]</sup>,因此将纳米粒子  $\text{TiO}_2$  与  $\text{SnO}_2$  制备成复合电极会有更好的光电转换性能。另外  $\text{SnO}_2$  宽禁带宽度能降低在紫外光照射下产生的高氧化性空穴对有机染料的破坏,提高吸附染料的稳定性<sup>[11]</sup>。本工作拟利用  $\text{SnO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  各自的优点,制备  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  纳米晶膜并将其用于 DSSC 电池光阳极。

## 1 实验

### 1.1 光阳极的制备

#### 1.1.1 $\text{TiO}_2$ 膜层的制备

首先将乙基纤维素溶于乙醇中,接着把 P25 型纳米  $\text{TiO}_2$  粉末( $d=25\text{ nm}$ , 德国 Degussa)与其混合,其中  $\text{TiO}_2$  与乙基纤维素质量比为 2:1。然后加入适量的乙酰丙酮,再将混合液置入玛瑙球磨罐中,利用球磨机球磨 1~2 d。取出浆料放入烧杯,再加入一定量的松油醇,分别用超声和磁力搅拌 2 h 后,用  $80^\circ\text{C}$  水浴蒸发乙醇浓缩得到所需浆料。采用丝网印刷的方式,在洗净的掺杂氟的  $\text{SnO}_2$  导电玻璃(简称 FTO)表面分别采用上述浆料刮涂一层厚度均匀的薄膜,薄膜的有效面积为  $1.5\text{ cm}\times 2.5\text{ cm}$ ,每一层湿膜印刷好之后置于恒温干燥箱中,在  $125^\circ\text{C}$  下保温 5 min 后取出后再进行下一层的印刷。薄膜的厚度通过调节印刷次数进行控制,印刷好之后的膜在马弗炉中烧结,热处理温度为  $450^\circ\text{C}$ ,恒温时间为  $30\text{ min}$ <sup>[12]</sup>。

#### 1.1.2 $\text{SnO}_2$ 膜层的制备

室温下称取一定量的分析纯  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 100 mL 无水乙醇中,再向其中加入少量的乙酸,而后转移至恒温磁力搅拌器中在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 5 h,搅拌后得到微浊溶液,再将其转移到回流装置中,在  $80^\circ\text{C}$  恒温回流 5 h,回流过程中前驱溶液逐渐由微浊变为清亮,进而由无色变成黄色,待溶液冷却后在室温下密闭静置 48 h,即可获得均匀透明二氧化锡胶体溶液。

将按照上面工艺生长的  $\text{TiO}_2$  薄膜置于不同浓度的  $\text{SnO}_2$  胶体溶液中浸渍,通过浸泡不同时间来改变膜层的厚度。将浸泡后的湿膜用无水乙醇润洗

后置于恒温干燥箱中  $125^\circ\text{C}$  保温 5 min,之后再放入马弗炉中烧结,热处理温度为  $450^\circ\text{C}$ ,保温 30 min 后自然冷却到  $80^\circ\text{C}$  待用。

### 1.2 染料敏化

配置浓度为  $0.5\text{ mmol/L}$  的 N-179 染料-乙醇溶液,趁热( $80^\circ\text{C}$ )将烧结后的电极浸入其中,避光静置 12 h 后取出,用无水乙醇润洗后晾干<sup>[12-13]</sup>。

### 1.3 光阳极的结构表征及性能测试

采用 JSM-7001F 型扫描电镜(SEM)观察薄膜微观结构与表面形貌。染料吸附量的测量是将吸附了染料的  $\text{TiO}_2$  膜或  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  膜放入脱附液( $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液,溶剂是体积比为 1:1 的乙醇和水的混合液)中脱附 30 min,用紫外可见分光光度计测量<sup>[13]</sup>。采用热封装薄膜(Surlyn1702)将吸附了染料的光阳极与丝网制备的铂对电极封装起来,从预留孔中注入电解质并密封注入孔。在模拟太阳光照射下通过电化学工作站(CHI600C,上海辰华仪器有限公司)进行电池光电性能测量<sup>[13]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米晶膜的表征

$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜和  $\text{TiO}_2$  薄膜的 SEM 形貌观察如图 1 所示,由图可以看出通过浸泡方式在  $\text{TiO}_2$  薄

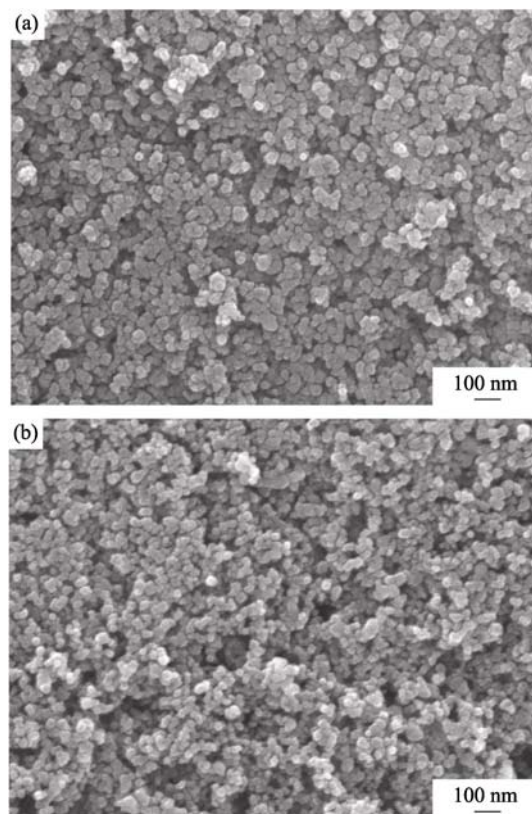


图 1  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (a)和  $\text{TiO}_2$  (b)薄膜表面的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  film (a) and  $\text{TiO}_2$  film (b)

膜表面形成的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  膜结构, 与原有的  $\text{TiO}_2$  薄膜晶粒相比, 表层晶粒更加细小, 其平均晶粒尺寸为 24 nm, 而  $\text{TiO}_2$  薄膜的平均晶粒尺寸为 35 nm。染料吸附量测试结果表明  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜的染料吸附量为  $0.048 \text{ mg/cm}^2$ , 而  $\text{TiO}_2$  薄膜的染料吸附量为  $0.041 \text{ mg/cm}^2$ , 由于前者吸附的染料更多, 表明前者具有更大的比表面积, 这对于提高电池的光电转换效率十分有利。

2.2 光阳极的性能研究

2.2.1 不同胶体浓度对电池性能的影响

将相同条件下制备得到的  $\text{TiO}_2$  薄膜分别置于不同浓度的  $\text{SnO}_2$  胶体溶液中浸泡 50 min, 并经过热处理后得到一系列  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜。将这些薄膜作为光阳极封装成 DSSC 电池, 电池的光电流-光电压曲线如图 2 所示。由图 2 可见相比其它浓度, 当  $\text{SnO}_2$  胶体浓度为 0.40 mol/L 时, 制备得到的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜所组装的电池具有较大的短路电流密度, 此时电池的短路电流密度  $J_{\text{sc}}=1.52 \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压  $V_{\text{oc}}=0.614 \text{ V}$ , 填充因子  $ff=70.5\%$ , 光电转换效率  $\eta$  为 1.6%(表 1 所示)。

2.2.2 浸泡时间对电池性能的影响

将  $\text{SnO}_2$  胶体溶液浓度固定在 0.40 mol/L, 通过

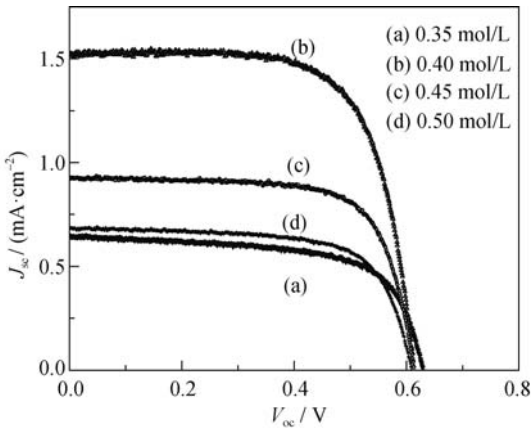


图2 不同浓度  $\text{SnO}_2$  胶体制得的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜电极的  $J$ - $V$  曲线  
Fig. 2  $J$ - $V$  curves of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  films photoanode dipped in  $\text{SnO}_2$  solution with different concentrations

表 1 不同浓度  $\text{SnO}_2$  胶体制得的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜电极电池的性能参数

Table 1 Photovoltaic characteristic of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ dipped in $\text{SnO}_2$ solution with different concentrations				
$C_{\text{SnO}_2} /$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$J_{\text{sc}} /$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{\text{oc}} / \text{V}$	$ff / \%$	$\eta / \%$
0.35	0.645	0.629	65.6	1.1
0.40	1.520	0.614	70.5	1.6
0.45	0.920	0.614	72.1	1.2
0.50	0.680	0.612	69.2	0.8

改变  $\text{TiO}_2$  薄膜的浸泡时间而得到一系列  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜。不同浸泡时间得到薄膜的光电流-光电压曲线如图 3 所示, 由图可见  $\text{TiO}_2$  薄膜通过浸泡和热处理在其上形成  $\text{SnO}_2$  薄膜后, 由薄膜所组装的电池的光电性能与浸泡时间有很大的关系。由表 2 可以看出在 0.40 mol/L 的  $\text{SnO}_2$  胶体溶液中浸泡 50 min 所制备得到的薄膜具有最好的光电性能, 此时电池的短路电流密度  $J_{\text{sc}}=1.52 \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压  $V_{\text{oc}}=0.614 \text{ V}$ , 填充因子  $ff=70.5\%$ , 光电转换效率  $\eta$  为 1.6%。而未生长  $\text{SnO}_2$  的  $\text{TiO}_2$  薄膜电池的短路电流密度  $J_{\text{sc}}=1.29 \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压  $V_{\text{oc}}=0.648 \text{ V}$ , 填充因子  $ff=72.7\%$ , 光电转换效率  $\eta$  为 1.5%。前者比后者的光电转化效率提高了约 7%, 这与三个方面的因素有关: (1)与原  $\text{TiO}_2$  薄膜相比,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜吸附的染料更多(图 4), 具有更大的比表面积; (2)由于  $\text{SnO}_2$  薄膜的存在, 电子具有更大的传输速度, 减小了光阳极上光生电子-空穴复合几率; (3) $\text{SnO}_2$  薄膜的存在也可以阻止了电池内部复合反应的进行, 这是因为  $\text{SnO}_2$  形成的表面势垒改变了  $\text{TiO}_2$  的导带电位, 使光阳极的禁带结构发生变化, 抑制了电子与电解

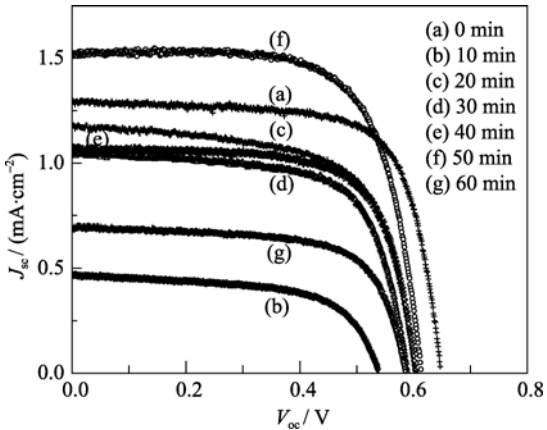


图3 染料敏化太阳能电池在不同浸泡时间下的  $J$ - $V$  曲线  
Fig. 3  $J$ - $V$  curves of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  films photoanode with dipped in 0.40 mol/L  $\text{SnO}_2$  solution for different time

表 2 浸泡时间对电池性能的影响(0.40 mol/L  $\text{SnO}_2$ )  
Table 2 Effect of dipping time on the DSSC performance (0.40 mol/L  $\text{SnO}_2$ )

Dipping time/min	$J_{\text{sc}} /$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{\text{oc}} / \text{V}$	$ff / \%$	$\eta / \%$
0	1.2900	0.648	72.7	1.5
10	0.4732	0.539	61.7	0.4
20	1.2000	0.584	67.9	1.2
30	1.0500	0.590	67.8	1.0
40	1.0900	0.604	70.3	1.1
50	1.5200	0.614	70.5	1.6
60	0.6904	0.586	69.0	0.7

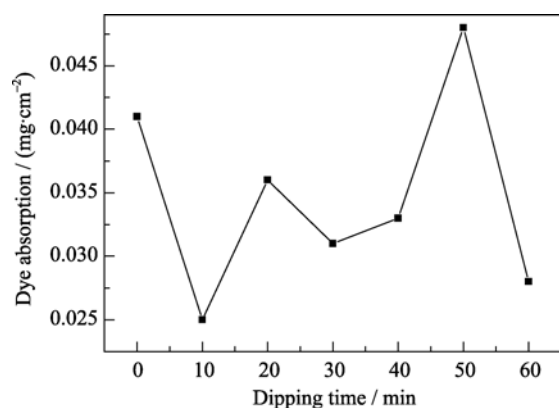


图 4 浸泡时间对薄膜染料吸附量的影响

Fig. 4 Effect of dipping time on dye absorption of the films

质中氧化性物质及具有氧化性染料的复合反应,从而提高电池的光电转化效率<sup>[14]</sup>。而在  $\text{SnO}_2$  胶体溶液中浸泡的时间太短或太长都不能使  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  薄膜的比表面积增加,从而影响了染料对染料的吸附,如图 4 所示,最终影响电池的光电转换效率。

### 3 结论

首先制备了  $\text{TiO}_2$  纳米晶薄膜,然后采用浸泡的方法在其上制备了  $\text{SnO}_2$  纳米晶薄膜,形成  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  膜结构的光阳极并应用于染料敏化太阳能电池,通过光阳极的结构与电池的性能测试分析,得到以下结论:

1) 通过控制好  $\text{SnO}_2$  纳米晶薄膜的生长条件,能使  $\text{SnO}_2$  薄膜的晶粒比  $\text{TiO}_2$  膜的晶粒更加细小,从而得到高比表面积的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  膜,这对染料吸附非常有利。

2) 电学性能测试表明  $\text{TiO}_2$  薄膜经过  $0.4 \text{ mol/L}$   $\text{SnO}_2$  溶液浸泡处理  $50 \text{ min}$  能对  $\text{TiO}_2$  薄膜的性能起到较好改善作用,电池的光电转化效率提高约 7%。

### 参考文献:

- [1] O' regan Brian, Gratzel Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature*, 1991, **353**: 737–740.
- [2] Hod Idan, Shalom Menny, Tachan Zion, *et al.*  $\text{SrTiO}_3$  recombination-inhibiting barrier layer for type II dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(21): 10015–10018.
- [3] TAO Yong, LIAO Zi-jun, WU Deng-xue, *et al.* Fabrication and in

vestigation of blocking layer in dye-sensitized solar cell. *Journal of Functional Materials*, 2011, **42**(7): 1177–1179.

- [4] Nguyen The-Vinh, Lee Hyun-Cheol, Yang O-Bong. The effect of pre-thermal treatment of  $\text{TiO}_2$  nano-particles on the performances of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**(7/8): 967–981.
- [5] Alivov Yahya, Fan Z Y. Efficiency of dye sensitized solar cells based on  $\text{TiO}_2$  nanotubes filled with nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(6): 063504–063506.
- [6] Nemec H, Rochford J, Taratula O. Influence of the electron-cation interaction on electron mobility in dye-sensitized  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2$  nanocrystals: a study using ultrafast terahertz spectroscopy. *Physical Review Letters*, 2010, **104**(19): 197401–197404.
- [7] Mane R S, Lee W J, Pathan H M. Fabrication and application to dye-densitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(51): 24254–24259.
- [8] Lee Tao-Hua, Sun Dazhi, Zhang Xi. Solid-state dye-sensitized solar cell based on semiconducting nanomaterials. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2009, **27**(6): 3073–3076.
- [9] Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V. Photoelectrochemical behavior of  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  composite systems and its role in photocatalytic deradation of a textile azo dye. *Chem. Mater.*, 1996, **8**(8): 2180–2187.
- [10] Kamat P V, Bedja I, Hotchandani S. Modulation of electron transfer between excited ruthenium complex and  $\text{SnO}_2$  nanocrystallites with an externally applied bias. *Phys. Chem.*, 1996, **100**(12): 4900–4908.
- [11] QIAN Jiangfeng, CAO Yuliang, AI Xinping, *et al.*  $\text{TiO}_2$ -coated Multilayered  $\text{SnO}_2$  Hollow Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells. The Proceeding of Fifteenth National Electrochemical Symposium, the Fifteenth National Academic Meeting Electrochemical, Changchun, China, 2009: 36–37.
- [12] CUI Xu-mei, ZUO Cheng-yang, LAN De-jun, *et al.* Study on the modulation of  $\text{TiO}_2$  photoanode of dye-sensitized solar cell by  $\text{ZnO}$ . *Journal of Functional Materials*, 2012, **43**(11): 1386–1388.
- [13] ZUO Cheng-yang, CUI Xu-mei, LAN De-jun. Study on the dye absorption property of  $\text{TiO}_2$  photoanode of dye-sensitized cell. *Electronic Components and Materials*, 2011, **30**(12): 21–23.
- [14] ZHENG Wei, CUI Sai, ZHANG Xiao-Na, *et al.* Nanocrystalline  $\text{MgO}/\text{TiO}_2$  core-shell film for dye-sensitized solar cell. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2012, **17**(5): 5–9.