

染料敏化太阳能电池中大孔 TiO₂ 薄膜电极的制备及应用

李胜军^{*,1,2} 林 原² 杨世伟¹ 冯树京² 杨 雷² 肖绪瑞²

(¹ 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

(² 中国科学院化学研究所分子科学中心光化学重点实验室, 北京 100080)

摘要: 采用溶胶-凝胶水热法制备了 TiO₂ 纳晶薄膜电极, 晶型为锐钛矿型。为了提高电极的光电性能, 利用聚苯乙烯小球做造孔剂, 制备了含有大孔隙的 TiO₂ 纳晶薄膜电极, 孔径约为 200 nm, 该电极具有较好的光漫反射性能, 更重要的是球形大孔的存在, 提高了凝胶电解质在 TiO₂ 薄膜电极中的渗透和 I₃⁻ 离子的扩散性能, 与不含大孔的 TiO₂ 电极相比, 电池的短路光电流提高约 2 mA·cm⁻², 光电转换效率提高 0.6%。

关键词: 染料敏化太阳能电池; TiO₂ 纳晶薄膜; 聚苯乙烯球; 离子扩散

中图分类号: O614.41+1; TM914

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1965-05

Preparation and Application of TiO₂ Film with Large Pores in Dye-sensitized Solar Cell

LI Sheng-Jun^{*,1,2} LIN Yuan² YANG Shi-Wei¹ FENG Shu-Jing² YANG Lei² XIAO Xu-Rui²

(¹ College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

(² Key Laboratory of Photochemistry of Center of Molecular Sciences, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

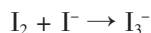
Abstract: Nano-crystalline TiO₂ film was prepared by combining the sol-gel and hydrothermal process. The crystal type was identified as anatase. To improve the photoelectric properties, the TiO₂ film electrode with 200 nm spherical pores was prepared. This film is with fine diffuse reflection properties, and more importantly, the penetration of the gel electrolyte and the diffusion properties of I₃⁻ ion are enhanced. As a result, the short-circuit photocurrent of this gel electrolyte system is increased by about 2 mA·cm⁻² and the photoelectric conversion efficiency is increased by about 0.6%.

Key words: dye-sensitized solar cell; nano-crystalline TiO₂ film; poly-styrene sphere; ion diffusion

0 引 言

染料敏化太阳能电池与硅及 GaAs、InP、CdS 等无机薄膜太阳能电池相比, 制作工艺简单、价格低廉, 是世界各国竞相研究的热门课题^[1-4]。染料敏化太阳能电池主要包括有机染料敏化的 TiO₂ 电极、载铂对电极和含有 KI(或 LiI)和 I₂ 电解质的电解液三部分。目前, 一般是将 KI(或 LiI)和 I₂ 溶解在乙烯碳酸酯/丙烯碳酸酯、三甲氧基丙腈等小分子有机化合

物中, 形成电解液。在电解液中会发生如下反应:



在染料敏化太阳能电池工作时, 太阳光首先把吸附在 TiO₂ 电极上的有机染料激发, 处于激发态的染料分子不稳定, 释放电子成为染料正离子, 生成的电子迁移到能带较低的 TiO₂ 导带中, 通过外电路形成光电流, 在电池内部, 释放电子后的染料正离子被 I⁻ 离子还原, 而 I⁻ 被氧化为 I₃⁻, 生成的 I₃⁻ 通过扩散迁移到载铂对电极并还原为 I⁻。在乙烯碳酸酯/

收稿日期: 2007-07-23。收修改稿日期: 2007-09-18。

国家自然科学基金资助项目(No.50221201); 国家重点基础研究发展规划(973 计划)资助项目(No.2006CB202605)。

*通讯联系人。E-mail: lishengjun@hrbeu.edu.cn

第一作者: 李胜军, 男, 27 岁, 博士研究生, 讲师; 研究方向: 光电化学、新型化学电源材料研究。

丙烯酸酯、三甲氧基丙腈等液态电解质体系中, I_3^- 和 I^- 的扩散速率较快, 对电池的性能影响较小。准固态电解质体系可以克服液态电解质体系的许多缺点, 受到了科研工作者的广泛关注^[5-7]。但在准固态染料敏化太阳能电池中, 电解质在 TiO_2 电极中的渗透及 I_3^- 离子的扩散性能较差, 尤其在高光强下, 离子扩散过程对电池整个光电转换过程具有决定性的作用。因此, 对准固态染料敏化太阳体系的离子扩散过程进行研究具有很重要的意义。

TiO_2 薄膜的孔隙率对 I_3^- 和 I^- 离子在电极中的扩散有较大的影响, Ni 等人^[8]通过数学模型研究了 TiO_2 薄膜孔隙率对电池光电性能的影响, 薄膜孔隙率较小时, 会使 I_3^- 和 I^- 离子的扩散减慢, 提高 I_3^- 离子与电子复合的几率, 降低电池光电压。Papageorgiou 等人^[9]从理论分析认为电池体系的极限扩散电流密度应和 TiO_2 薄膜的孔隙率成正比。可以看出提高 TiO_2 薄膜的孔隙率, 能够提高电极中的离子扩散速率, 进而提高电池的光电转换效率。Somani 等人^[10]在固态染料敏化太阳能电池中引入孔径为 300 nm 的 TiO_2 薄膜电极, 发现薄膜电极中有序的球状大孔结构可以提高薄膜电极的光散射性能。

为了提高离子在 TiO_2 薄膜电极中的扩散性能, 本实验将具有球形大孔的 TiO_2 纳晶薄膜电极应用在准固态染料敏化太阳能电池中, 对 TiO_2 电极的离子扩散及光电性进行研究, 探讨了准固态染料敏化太阳能电池中离子扩散性能对电池光电性能的影响, 并考察了该薄膜电极的光散射性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

异丙醇、乙酸(A.R.北京精细化工厂); 碘(A.R.广东西陇化工厂); 异丙氧醇钛、碘化钾、乙烯碳酸酯(EC)和丙烯碳酸酯(PC)(AR ACROS); SnO_2 导电玻璃(FTO, 由于方块电阻为 $30 \Omega/\square$, 黑龙江哈克新能源有限公司)。

扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司, S-4300 型); X-射线衍射仪(日本理学 D/max2500), 测试时采用 Cu 靶, 扫描速度: $0.2^\circ \cdot s^{-1}$, 步宽: 0.02° 。

1.2 纳晶 TiO_2 薄膜的制备及表征

以异丙氧醇钛为前驱物, 将其与异丙醇的混合液(体积比: 1:1)滴加到 pH=2 的醋酸水溶液中, 经高压釜水热后得到纳米 TiO_2 胶体溶液, 水热温度为

250 $^\circ C$ 。得到的纳米 TiO_2 胶体溶液进行超声分散得到均匀的 TiO_2 胶体, 采用刮涂法涂敷在 SnO_2 导电玻璃基底上, 室温下晾干。将晾干的 TiO_2 电极在 450 $^\circ C$ 条件下烧结 30 min, 得到纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极。以实验自制的聚苯乙烯(PS)小球做造孔剂, 其粒径约为 200 nm, 在 TiO_2 胶体溶液中分别加入质量分数为 5%、10% 和 15% 的造孔剂, 制备含有大孔隙的 TiO_2 薄膜电极。每个 TiO_2 薄膜电极只进行一次测试, 所采用 TiO_2 薄膜电极制备工艺过程均保持不变。

采用扫描电镜对薄膜电极的表面形貌进行表征。

1.3 电池的组装及光电性能的测量

将烧结后的纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极浸入 0.5 mmol $\cdot L^{-1}$ 联吡啶钌染料(顺-二硫腈根-二(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)合钌(II))的无水乙醇溶液中, 放置 12 h 后, 待用。以铂片为对电极, 液态电解质体系以丙烯碳酸酯(PC)和乙烯碳酸酯(EC)的混合溶液作溶剂(体积比为 1:1), KI 和 I_2 为电解质, 二者含量分别为 0.5 mol $\cdot L^{-1}$ 和 0.05 mol $\cdot L^{-1}$; 凝胶电解质体系采用 20%(wt%) 的聚丙烯腈(PAN, 分子量为 6 0000)对液态电解质进行凝胶化, 形成凝胶电解质。

光电测量时用 250 W 的卤钨灯为光源, 调节入射光强为 100 mW $\cdot cm^{-2}$, 光照面积为 0.2 cm^2 , 从 TiO_2 工作电极一侧进行光照, 光电流-光电压特性曲线使用恒电位仪(Model 273)进行测量。

1.4 TiO_2 薄膜电极中 I_3^- 离子极限扩散电流的测量

氯铂酸的水溶液(40 mg $\cdot mL^{-1}$)中加入一定量的聚乙烯二醇制成氯铂酸胶体。采用涂敷法, 将氯铂酸胶体涂在导电玻璃上, 室温晾干后, 在一定温度下烧结, 制备载铂电极。

将制备的 TiO_2 胶体溶液涂敷在载铂电极上, 进行烧结, 得到底层载铂的 TiO_2 电极做研究电极, 以无 TiO_2 的载铂电极作对电极。采用三明治夹层电池结构进行循环伏安测量, 来测量 I_3^- 离子在 TiO_2 薄膜中的极限扩散电流。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 薄膜电极的表面形貌

图 1 为烧结后 TiO_2 薄膜电极的 XRD 图。可以看出经过 450 $^\circ C$ 烧结后, TiO_2 薄膜转变为纯净的锐钛矿结构, 图 2 为 TiO_2 薄膜电极的 SEM 图, 所制备的 TiO_2 薄膜电极呈现均匀的纳米颗粒结构, 粒径的

大小为 35 nm 左右,这些均匀的 TiO_2 纳米晶颗粒相互连接形成三维网状多孔结构薄膜。图 3 为造孔剂聚苯乙烯(PS)小球与含 15%造孔剂 TiO_2 薄膜电极的 SEM 图。所使用的 PS 小球的粒径为 200 nm 左右(图 3a),含有造孔剂的 TiO_2 薄膜电极在 450 °C 烧结后,呈现含有均匀球形大孔(图 3b)。这些孔隙将有利于凝胶电解质的渗透和电解质离子的扩散和

迁移。未加造孔剂的 TiO_2 薄膜电极呈无色半透明状,加入聚苯乙烯(PS)小球造孔剂后的 TiO_2 薄膜电极基本呈白色。这是由于在加入造孔剂后, TiO_2 薄膜电极中存在大量有规则的球形大孔,而二氧化钛纳晶颗粒的折射率与空气相比,折射率较高,因此含有球形大孔的 TiO_2 薄膜电极会产生较大的光散射效应^[11]。

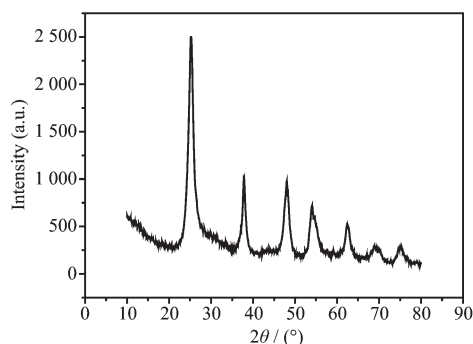


图 1 TiO_2 薄膜电极的 XRD 图(无造孔剂)

Fig.1 XRD pattern of TiO_2 film (without pore former)

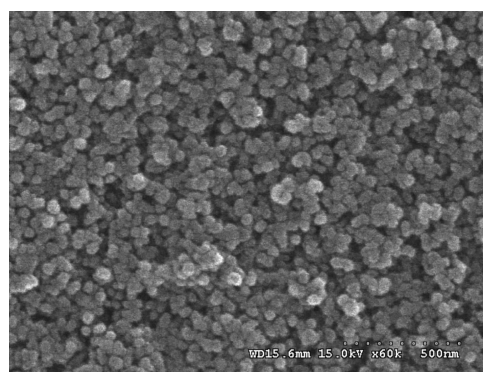


图 2 TiO_2 薄膜电极的 SEM 图(无造孔剂)

Fig.2 SEM image of TiO_2 film (without pore former)

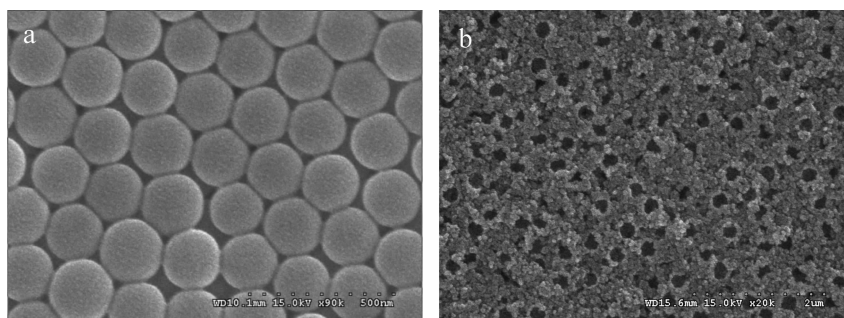


图 3 聚苯乙烯造孔剂(a)与含 15%造孔剂 TiO_2 薄膜电极(b)SEM 图

Fig.3 SEM images of poly-styrene pore former (a) and TiO_2 film with 15% pore former (b)

2.2 造孔剂对 TiO_2 薄膜光电性能的影响

图 4 给出了含有 10%及不含造孔剂的 TiO_2 薄膜电极的光电流-光电压曲线,研究体系为液态电解质体系,造孔剂的加入提高了电池的光电性能。光电流和光电压均有所提高,这是因为大孔隙的存在,提高了光在 TiO_2 薄膜中的漫反射性能(见图 5),增加了光线在 TiO_2 纳晶薄膜中所经路程,进而提高了光子光电转换的几率^[12],光电效率达到了 5.69%,同加入造孔剂之前的电极相比,提高约 0.7%。

图 6 给出了添加不同量造孔剂的 TiO_2 薄膜电极组装成电池后的光电流-光电压曲线,造孔剂的添加量分别为:0.0、5%、10%和 15%,其研究体系为凝胶电解质体系。可以看出与液态电解质体系相比,电池的开路光电压(V_{oc})变化不大,短路光电流(J_{sc})存在较大幅度的下降,这主要是因为相对液态

电解质体系,凝胶电解质体系的导电率较低,另一方面是凝胶电解质不能很好的在 TiO_2 薄膜中渗透

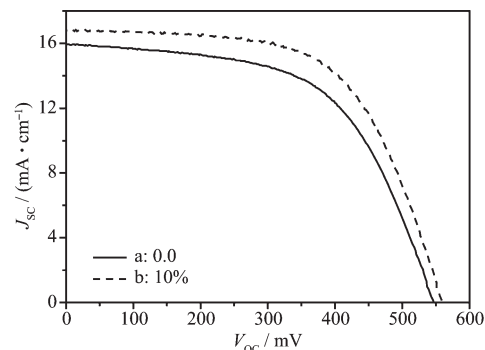


图 4 含与不含造孔剂 TiO_2 电极光电流-电压曲线(液态电解质体系)

Fig.4 Photocurrent-voltage curves of the TiO_2 electrode with or without pore forms (Liquid electrolyte system)

和扩散。从图 6 中可以看出,通过加入不同量的聚苯乙烯造孔剂,所得到的 TiO_2 薄膜电极表现出了不同的光电性能,随着造孔剂含量的增加,电池的短路光电流(J_{sc})不断增加,其中,含 15% 造孔剂的 TiO_2 薄膜电极得到的短路光电流比空白 TiO_2 薄膜电极提高了近 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,但开路光电压改变不大,效率提高了 0.6%,达到了 2.30%。可以看出聚苯乙烯(PS)小球造孔剂的加入提高了电池的光电性能。但如果加入过量的造孔剂会造成 TiO_2 薄膜疏松、起皮,甚至脱落。为了研究电池短路光电流提高的原因,我们对不同 TiO_2 薄膜电极中 I_3^- 离子的扩散性能进行了研究。

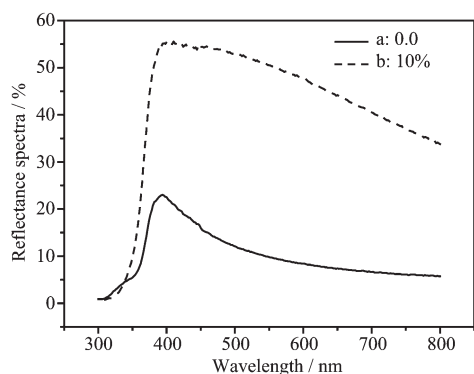


图 5 不同造孔剂含量 TiO_2 电极光漫反射图谱

Fig.5 Diffuse reflectance curve of TiO_2 electrode with different content of pore forms

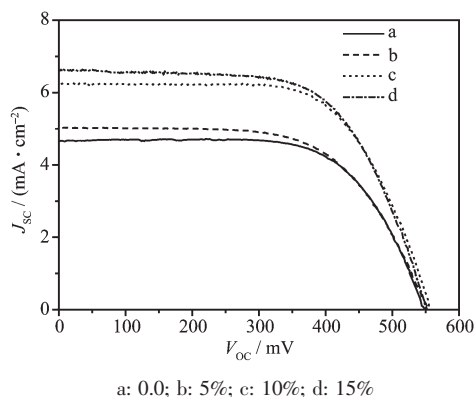


图 6 不同造孔剂含量 TiO_2 电极光电流-电压曲线 (凝胶电解质体系)

Fig.6 Photocurrent-voltage curves of the TiO_2 electrode with different content of pore forms (Gel electrolyte system)

2.3 造孔剂含量对 I_3^- 离子的极限扩散电流的影响

图 7 为含不同量造孔剂的载铂 TiO_2 薄膜电极在凝胶电解质体系中的稳态循环伏安曲线,在进行循环伏安测量过程中,扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电位

扫描范围为 $-1.0 \sim 1.0 \text{ V}$ 。可以看出体系在阴极扫描和阳极扫描区间上都出现了电流平台,电流平台应该是电解液体系中 I_3^- 离子的扩散引起的,因为在配制电解液时 KI 和 I_2 的物质的量比为 10:1,所以电解液体系中 I_3^- 相对于 I^- 属少量离子,同时 I_3^- 和 I^- 的扩散系数基本相同^[13],所以循环伏安曲线中的平台电流应是 I_3^- 离子的极限扩散电流。从图中可以看出随着造孔剂含量的增加, I_3^- 离子的极限扩散电流不断增加。图 8 给出了 I_3^- 离子的极限扩散电流与 TiO_2 薄膜短路光电流的关系图,发现随着 $I_{\text{lim}}(\text{I}_3^-)$ 的增加,短路光电流基本呈线性增加,这说明在此凝胶电解质体系中, I_3^- 离子的扩散是电池光电性能的重要影响因素。

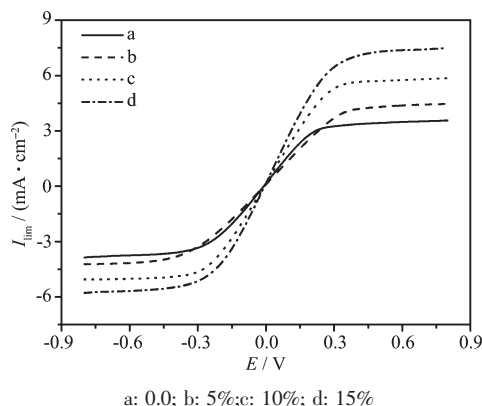


图 7 不同造孔剂含量 TiO_2 薄膜电极稳态循环伏安曲线

Fig.7 Steady-state cyclic voltammogram of the TiO_2 electrode with different content of pore forms

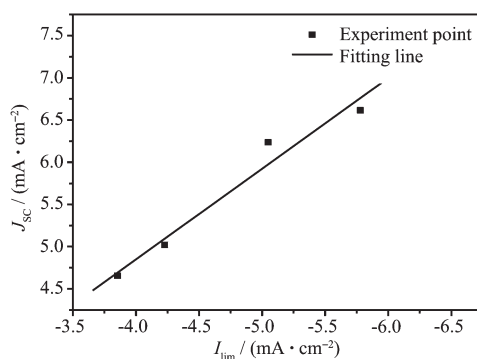


图 8 I_3^- 离子在 TiO_2 薄膜中的极限扩散电流(I_{lim})与短路光电流关系图

Fig.8 Dependence of short currents vs diffusion-limited currents of I_3^- within the TiO_2 films

2.4 凝胶电解质体系中造孔剂对 TiO_2 薄膜不同光强下光电性能的影响

图 9 给出了添加 15% 聚苯乙烯小球造孔剂的 TiO_2 薄膜电极与空白 TiO_2 薄膜电极分别组装组成

电池的短路光电流与入射光强的关系曲线,测试体系为凝胶电解质体系。可以看出,在这种凝胶电解质体系中,不含造孔剂的 TiO₂ 薄膜在光强较小时,所得到的短路光电流与光强基本成正比关系,但在高光强下,短路光电流随光强的增加,变化较小,这主要是因为 TiO₂ 薄膜中的 I₃⁻ 不能很快地扩散到对电极,完成循环过程。而含 15% 造孔剂的 TiO₂ 薄膜电极的短路光电流与光强基本保持正比关系,说明造孔剂的加入基本消除了 I₃⁻ 扩散对体系的影响,提高了高光强下电池短路光电流。

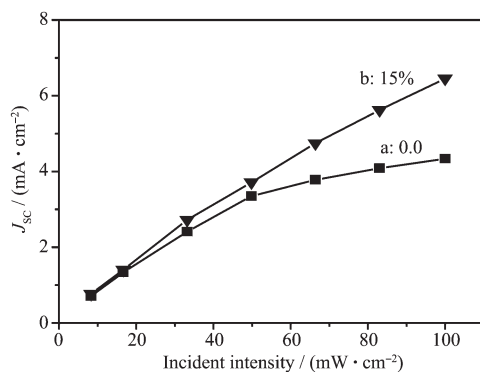


图 9 不同造孔剂含量 TiO₂ 薄膜电极短路光电流与光强关系图

Fig.9 Dependence of short currents of TiO₂ electrodes with different content of pore forms vs the intensity of incident light

3 结 论

采用溶胶-凝胶水热法制备了含有大孔隙的颗粒均匀的纳米晶 TiO₂ 薄膜电极,大孔隙的存在,提高了光在 TiO₂ 薄膜中的散射性能,进而提高了电池的光电性能,光电转换效率提高约 0.7%;将此电极应用于准固态染料敏化太阳能电池中,发现聚苯乙

烯小球球形造孔剂的加入提高了 I₃⁻ 离子在 TiO₂ 薄膜电极的扩散性能,基本消除了其在高光强下对电池光电性能的影响,加入 15% 造孔剂的 TiO₂ 薄膜电极与未加入造孔剂的 TiO₂ 薄膜电极相比,短路光电流可以提高约 2 mA · cm⁻²,光电转换效率可提高 0.6%。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**,**253**:737~740
- [2] Yanagida S C R. *Chimie*, **2006**,**9**:597~604
- [3] Imoto K, Takahashi K, Yamaguchi T, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2003**,**79**:459~469
- [4] Liu Y, Hagfeldt A, Xiao X R, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **1998**,**55**:267~281
- [5] An H L, Xue B F, Li D M, et al. *Prog. Nat. Sci.*, **2006**,**16**(7): 679~683
- [6] Zhang X T, Taguchi T, Wang H B, et al. *Res. Chem. Intermediat.*, **2007**,**33**(1~2):5~11
- [7] Xia J B, Li F Y, Huang C H, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2006**,**90**:944~952
- [8] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2006**,**90**(9):1331~1344
- [9] Papageorgin N, Grätzel M, Infelta P P. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **1996**,**44**:405~438
- [10] Huisman C L, Schoonman J, Goossens A. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2005**,**85**:115~124
- [11] Somani P R, Dionigi C, Murgia M, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2005**,**87**:513~519
- [12] Ma Y T, Lin Y, Xiao X R, et al. *Chinese Sci. Bull.*, **2005**,**50** (18):1985~1990
- [13] Shi C G, Dai S Y, Wang K J, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2005**,**86**:527~535