

纳米 TiO₂ 对染料敏化纳米薄膜 太阳电池的影响

王瑞斌 戴松元 王孔嘉

(中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031)

摘要 在染料敏化纳米薄膜太阳电池中,纳米 TiO₂ 是重要的组成物质之一。用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 的过程中,为了控制纳米 TiO₂ 的大小及晶型采用了一系列方法。主要介绍热处理方法及实验结果。随着热处理温度的升高,纳米 TiO₂ 的晶粒度随着长大。而且当水解 pH ~ 1, 热处理温度达到 270℃ 时就已经有 43% 的金红石相纳米 TiO₂ 出现。通过计算发现,其中金红石相纳米 TiO₂ 比锐钛矿相纳米 TiO₂ 的晶粒度大得多。将制备的纳米 TiO₂ 应用于染料电池,通过太阳电池的测试实验证实,合适的热处理温度可得到较好的光电转换效率。

关键词 纳米 TiO₂, 溶胶-凝胶法, 太阳电池, 效率

中图分类号 O614.441

用有机染料敏化宽带半导体产生电流的研究,在 20 世纪 70 年代到 90 年代初这 20 年间,虽然比较活跃,但效率一直小于 1%,无任何实用价值。90 年代初,由瑞士洛桑高等工业学校的 M. Graetzel 教授领导的研究小组,将纳米多孔 TiO₂ 薄膜应用于一种新型的,基于光电化学过程的太阳电池-染料敏化纳米薄膜电池中,用钌的络合物敏化高比表面纳米 TiO₂ 半导体薄膜制作电池,取得突破性进展。1991 年,实验样品电池的光电转换效率达到 7.1%^[1]。现在,在太阳强度为 1.5AM 下,光电转换效率已超过了 10%。这种电池因其廉价的成本和简单的制作工艺,以及广泛的应用前景,适合于大面积推广,引起各国广大科研工作者的兴趣。

1 实验部分

用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂^[2,3] 过程中,有许多参数对纳米 TiO₂ 的微观结构产生影响,这些参数包括化学前驱体、水解 pH 值、高压釜的热处理温度等^[4]。本实验以钛酸四异丙酯 [Ti(*i*-OC₃H₇)₄] 作为化学前驱体,以分析纯硝酸、冰乙酸、三乙胺等为调节溶胶酸碱度的化学试剂,采用 Sol-Gel 工艺及烧结、研磨技术制备纳米 TiO₂ 多孔材料。水解 pH 值从 1~12,溶胶-凝胶的高压热处理温度为 0~300℃,压力为 0~330MPa,热处理时间为 0~20h,经过蒸发脱水、烧结后,充分研磨,得到均匀的 TiO₂ 纳米粉末。

将纳米 TiO₂ 制成浆料,用丝网印刷技术将 TiO₂ 浆料均匀涂覆在掺 F 的 SnO₂ 导电玻璃表面上,烧结后即可得到均匀的 TiO₂ 多孔膜。为了防止 TiO₂ 薄膜在烧结过程中龟裂,在浆料中加入一定的高聚物^[5](如聚乙二醇等),工艺流程如图 1 所示。

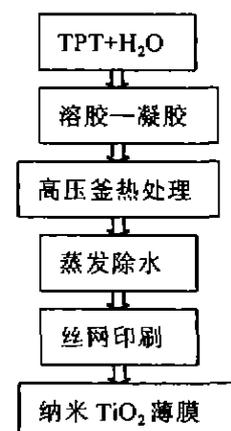


图 1 纳米 TiO₂ 薄膜制备工艺流程

收稿日期:2001-04-02

基金项目:中国科学院院长基金特别资助课题,中国科学院知识创新资助课题(KGCX2(303))

作者简介:王瑞斌,女,1976年2月生,硕士生

采用 X 射线衍射仪(日本理学株式会社 D/Max-rB 型)对纳米 TiO₂ 粉末进行物相分析,同时根据衍射峰的半高宽,用谢乐公式:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta}$$

计算粉末的晶粒尺寸. 其中, D_{hkl} 为 (hkl) 晶面法线方向上晶粒的尺寸, 常数 K 的值取 0.98; λ 为 X 射线波长(15.406nm); $\beta(2\theta)$ 为衍射角变化, 单位为弧度; 2θ 为衍射角, 并用比表面及孔隙分析仪(OMNISORP(TM)100CX 型)对纳米 TiO₂ 的 BET 比表面积及孔特性进行测量、分析.

将不同热处理温度下得到的纳米 TiO₂ 膜应用于染料敏化纳米薄膜太阳能电池中, 并用实验室自行设计制造的染料敏化纳米薄膜电池自动测试系统对电池的性能进行测试.

2 结果讨论

X 射线衍射仪(XRD)分析表明, 高压热处理温度不但影响纳米 TiO₂ 颗粒的大小和形貌, 而且影响纳米 TiO₂ 晶型的生成, 在 270℃ 时已有金红石型 TiO₂ 出现(如图 2), 而常规的方法中, 锐钛矿型 TiO₂ 转变成金红石型 TiO₂ 的温度在 550~800℃^[6] 左右. 在图 2 中, 金红石型纳米 TiO₂ 的 $D_{hkl(R)}[110]$ 约为 23 nm, 比锐钛矿的晶粒尺度 $D_{hkl(A)}[101]$ 约 9 nm 大得多.

由公式^[7]:

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.8 \times (I_A/I_R)}$$

可以计算出金红石型 TiO₂ 所占的比例约为 43.32%, 上式中, X_R 为金红石型 TiO₂ 的百分比, I_A 和 I_R 是锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 的 [101] 和 [110] 衍射峰的强度. 晶粒度随着热处理温度的升高而呈增长趋势(如图 3 所示). 由比表面和孔隙分析仪分析表明, 随着热处理温度的升高, 晶粒度增大, 相反地, BET 比表面积减小, 孔体积也减少(如图 4 所示).

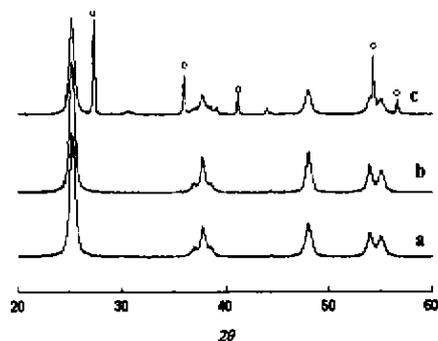


图 2 经过热处理的纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

(a)230℃, (b)250℃, (c)270℃, 其中 o 表示金红石型 TiO₂

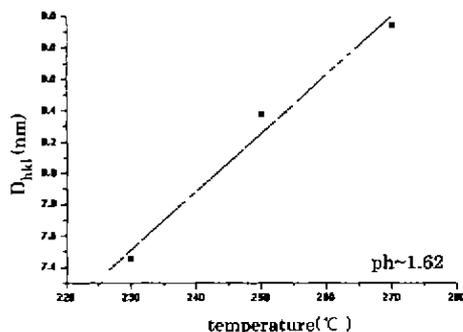


图 3 晶粒度随热处理温度的变化

控制热处理温度, 可得到不同粒径和不同晶相比率的纳米 TiO₂, 这对染料敏化纳米薄膜电池的光电转换效率影响很大(如图 5 所示), 这是因为不同性能的纳米 TiO₂ 薄膜对染料的吸收程度不同, 从而导致纳米 TiO₂ 膜对光的吸收、透过、反射性能也不同. 而且, 纳米 TiO₂ 薄膜的不同性能对载流子的传输有较大影响, 合适的纳米 TiO₂ 膜可以有效地减少载流子复合^[8], 这些因素都将最终影响到太阳能电池的光电转换效率.

3 结论

经过高压釜热处理后, 纳米 TiO₂ 的结晶程度好, 而且可根据所需晶粒大小、孔体积、比表面积等, 随意调整热处理的温度. 这些有利因素都为纳米 TiO₂ 应用于染料敏化纳米薄膜电池提供了条件. 将经过高压釜热处理过的纳米 TiO₂ 应用在染料敏化纳米薄膜开路太阳能电池上, 经过对电池特性的测试, 发现将本实验制备的纳米 TiO₂ 膜用在染料敏化纳米薄膜太阳能电池上, 得到了较好的光电转换效率和电流密度.

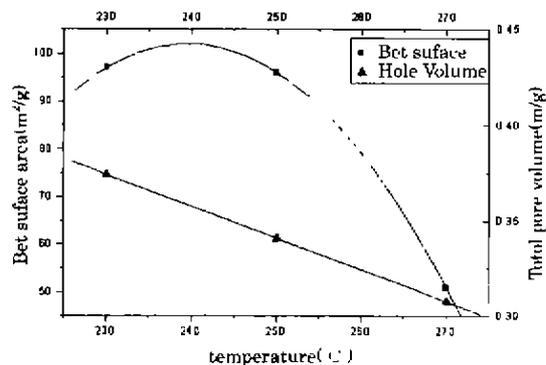


图 4 热处理温度对比表面、孔体积的影响

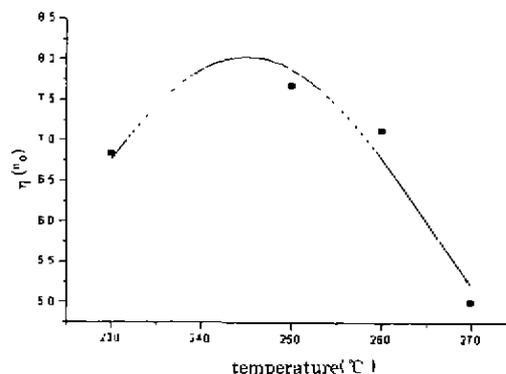


图 5 热处理温度对电池光电转换效率的影响

为了使应用于太阳电池的纳米 TiO_2 薄膜,能更好地吸收染料,并有更好的光吸收性和反射性及减少载流子的复合,就要合理地控制纳米 TiO_2 的微观结构(包括晶粒大小、孔体积和比表面积等),同时还要对制作电池的工艺进行更进一步的探索,这样才可能使染料敏化纳米薄膜太阳电池的转换效率得到进一步的提高。

参 考 文 献

- 1 O'Regan B, Gratzel M. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films. *Nature*, 1991, 353: 737 ~ 739
- 2 尹磊松,周岐发,唐新贵等. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 的胶凝过程机理研究. *功能材料*, 1999, 30(4): 407 ~ 409
- 3 戴松元,邬钦崇,王孔嘉等. TiO_2 (锐钛矿)纳米晶体薄膜的制备. *科学通报*, 1996, 41(17): 1560 ~ 1562
- 4 Christophe J B, Francine A, Pascal C, et al. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Application. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(12): 3157 ~ 3171
- 5 Shelly D B, Valery S, Christophe B, et al. Self-Organization of TiO_2 Nanoparticles in Thin Film. *Chem Mater* 1998, 10(9): 2419 ~ 2425
- 6 丁星兆,罗菊,程黎放等. 纳米的结构相变和锐钛矿晶粒长大动力学. *无机材料学报*, 1993, 8(8): 114 ~ 118
- 7 Ding X Z, Liu X H, He Y Z. Grain Size Dependence of Anatase-to-rutile Structural Transformation in Gel-derived Nanocrystalline Titania Powders. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15: 1789 ~ 1791
- 8 N G Park, J Van de Lagemaat, A J Frank. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO_2 Solar Cells. *J Phys Chem. B*, 2000, 104: 8989 ~ 8994

The Influence of the Nanoparticles TiO_2 Films in Solar Cells

Wang Ruibin Dai Songyuan Wang Kongjia

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

Abstract Nanocrystalline TiO_2 is one of the important compositions in dye-sensitized solar cell. To control the size and phase of the nanocrystalline TiO_2 in the process of the sol-gel, the heat treat method and the results of the experiment have been greatly introduced. The $D_{\text{hkl}(a)}$ of anatase nanocrystalline TiO_2 increases with the temperature raising and there is 43% rutile nanocrystalline TiO_2 in the powders when temperature reach 270°C and hydrolyze pH ~ 1. The results show that the $D_{\text{hkl}(r)}$ of rutile nanocrystalline TiO_2 is larger than the $D_{\text{hkl}(a)}$ of anatase nanocrystalline TiO_2 . Applying the nanocrystalline TiO_2 in solar cell, the result that measured by the automatic measuring and data acquisition system prove good efficiency with right temperature.

Key words nanocrystalline TiO_2 , sol-gel, solar cell, efficiency