

文章编号: 1000-7032(2014)11-1322-09

## 低温制备二氧化钛纳米薄膜及其光伏性能研究

马 帅\*, 曹 磊, 张一梅

(青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 研究一种易实现的低温合成 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的方法。实验采用氨水、盐酸和去离子水分别作为无机粘结剂、无水乙醇作为分散剂来合成 TiO<sub>2</sub> 浆料,重点研究了粘结剂/分散剂质量比对薄膜制备的影响。采用合成的 TiO<sub>2</sub> 电极进行全固态染料敏化太阳能电池的组装。综合浆料粘稠度测试、薄膜形貌表征以及电池时域/频域光电测试等结果,分析了宏观光伏特性与微观载流子运输机制。最终得到最佳的无机粘结剂/分散剂质量比,相应电池的光电转换效率达到 1.45%。

**关键词:** 二氧化钛; 低温制备; 光阳极; 全固态染料敏化太阳能电池; 光电转换效率

中图分类号: TM615; TM914.4; O484.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143511.1322

## Research on The Photovoltaic Properties of Low-temperature Processed Titanium Oxide Nanoporous Membranes

MA Shuai\*, CAO Lei, ZHANG Yi-mei

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

\* Corresponding Author, E-mail: suai\_ma\_qust@126.com

**Abstract:** In this contribution, a simple method for synthesizing the TiO<sub>2</sub> nanoporous electrodes processed at low temperature was explored. Specifically, three types of inorganic binders, *i. e.* ammonia, hydrochloric acid and deionized water, mixed with ethanol as dispersant were used to prepare the TiO<sub>2</sub> pastes. The effects of the mass ratio between the inorganic binders and dispersant on film properties were particularly studied. Moreover, the complete all-solid-state dye-sensitized solar cells were fabricated based on prepared TiO<sub>2</sub> electrodes. Combining the viscosity test of TiO<sub>2</sub> paste and the micro-morphology measurement to the photoelectric characterization in time-/frequency-domain, the comprehensive analysis presents the interrelation between macroscopic photovoltaic performance and microscopic charge carrier transport mechanisms. Eventually the optimal inorganic binder and its mass ratio *versus* dispersant has been found out, and the maximum power conversion efficiency of the corresponding cell can reach up to 1.45%.

**Key words:** titanium oxide; low-temperature processed; photoelectrode; all-solid-state dye-sensitized solar cells; power conversion efficiency

## 1 引 言

经过近二十年的发展,染料敏化太阳能电池(DSCs)的光电转换效率已有显著提高,截至2013年,DSCs的实验室最优效率达到近13%<sup>[1]</sup>。未来针对该器件的研究将致力于提高器件稳定性,采用固态电解质替代目前普遍采用的液态碘系电解液<sup>[2]</sup>;同时需大幅降低器件生产工艺难度和成本,以满足市场商业化量产的要求<sup>[3-5]</sup>。

应用TiO<sub>2</sub>纳米晶颗粒制备的DSCs光电极具有无毒无污染、性能稳定等优势。其制备方法大都采用有机溶剂作为粘结剂,例如松油醇<sup>[6]</sup>、聚亚烷基乙二醇<sup>[7]</sup>、2-乙基-1-己醇<sup>[8]</sup>、邻苯二甲酸二丁酯<sup>[8]</sup>等,同时加入有机表面改性剂、分散剂和造孔剂合成浆料,应用刮涂法或者丝网印刷等技术涂膜,后经450℃以上高温煅烧成膜。传统烧结环节导致电池制备工艺复杂且生产耗时长,相应生产成本较高;过高的烧结温度限制了TiO<sub>2</sub>电极的制备只能应用导电玻璃作为基底,而导电玻璃质量重、易碎且不能弯折,直接制约了DSCs在更多领域的普及。开发低温合成TiO<sub>2</sub>光阳极的技术,可以促进基于有机聚合物导电衬底的柔性DSCs的发展。从电极生产的角度出发,使用柔性基底材料可以通过“卷对卷”的薄膜印刷技术快速和高效地制备大面积TiO<sub>2</sub>纳米电极,从而简化合成工艺、缩短制备时间,大幅降低DSCs的生产成本。有机聚合物柔性基底替代导电玻璃还可以使得电极形状可控性高,并大幅减轻电池的自重。

目前,在低温合成TiO<sub>2</sub>纳米电极的研究上已经取得的进展包括:Peter J. Holliman 课题组<sup>[9]</sup>提出在松油醇-TiO<sub>2</sub>浆料中加入金属过氧化物作为助燃剂,将烧结温度从450℃降到300℃;Y. Li等<sup>[10]</sup>通过在乙醇-P25悬浊液中加入质量分数为20%的纳米胶合物作为粘结剂制备TiO<sub>2</sub>浆料,电极达到的最大光电转换效率为5.43%;S. Senthilarasu 团队<sup>[11]</sup>研究了施加机械压力(10~60 MPa)对不加任何粘合剂的TiO<sub>2</sub>浆料成膜特性的影响,合成电池的最佳效率约为4.39%;K. Fan等<sup>[12]</sup>通过将低温合成的小粒径TiO<sub>2</sub>颗粒(<10 nm)同P25纳米颗粒以一定比例混合,研制出不采用任何粘结剂的电极浆料。对于采用盐酸等无机粘结剂制备TiO<sub>2</sub>电极的研究,目前主要讨论了

浆料的流变学特性和力学特性,相应的电池光电转换效率不到5%<sup>[13]</sup>。此外,其他低温合成TiO<sub>2</sub>纳米薄膜的研究还有微波辐射法<sup>[14]</sup>、紫外辐射法<sup>[15]</sup>、水热法处理<sup>[16]</sup>等。以上工作的最终目标是避免对薄膜进行高温煅烧,并取得TiO<sub>2</sub>纳米颗粒-颗粒以及颗粒-基底的良好电互联。

本文主要研究一种极易实现的TiO<sub>2</sub>纳米薄膜低温制备方法。分别采用氨水、盐酸和去离子水3种无机溶剂作为粘结剂,将乙醇作为分散剂,结合物理研磨粉体的工艺进行颗粒的分散。关键点是合成具有一定粘稠度的TiO<sub>2</sub>浆料,合适的粘稠度主要是为了保证后续涂膜工序的顺利进行,形成具有力学稳定性和适宜厚度的TiO<sub>2</sub>薄膜。此外,所采用的无机粘结剂只要通过低温干燥即可去除,从而避免了500℃以上高温煅烧的工序。核心研究目标在于探索不同粘结剂与分散剂的对比对电极光电性能的影响。最终得到的研究结论为简化TiO<sub>2</sub>纳米薄膜制备工艺、降低成本提供了一定的参考。

## 2 实 验

### 2.1 二氧化钛多孔薄膜制备

实验所用试剂购入直接使用,未经进一步纯化。实验过程中使用二次去离子水。无机粘结剂低温制备法可选用FTO导电玻璃基底或者ITO/PET柔性聚合物基底,而基于有机粘结剂制备方法的参照样只能使用FTO玻璃基底。实验使用的TiO<sub>2</sub>粉体为锐钛矿相纳米颗粒(Sigma-Aldrich Co.),粒径约为25 nm。过大的粉体粒径会增加薄膜的粗糙度,影响颗粒之间的良好连接。

将1 mol/L氨水、1 mol/L盐酸和去离子水作为无机粘结剂,按一定比例分别与乙醇混合配置成溶液。将TiO<sub>2</sub>粉体置于直径为10 cm的研钵中,逐滴加入配置好的无机溶剂,充分研磨。研磨初期需不断用抹刀将附着于研钵壁上的半固态粉体刮入研钵中心,以避免粉体严重团聚而导致的研磨分散不彻底。涂膜过程采用刮涂技术,在经过清洗烘干的导电基底(2.5 cm × 4.0 cm)上均匀涂布TiO<sub>2</sub>浆料,刮涂薄膜的厚度通过塑料垫片控制,所得膜厚约为3~5 μm。值得注意的是,浆料自制备完成所放置的时间不能超过3 h,否则浆料会出现分层和沉淀的现象,且会影响后续薄膜的光电性能。将所得到的纳米薄膜首先在空气中

放置约 15 min,目的是使得纳米颗粒之间的连接经过一个自然的弛豫过程,然后再移至烘箱中进行 40 min 的 150 °C 低温热处理,移除无机粘结剂。整个电极详细制备流程以及制备过程中的浆料状态见图 1。

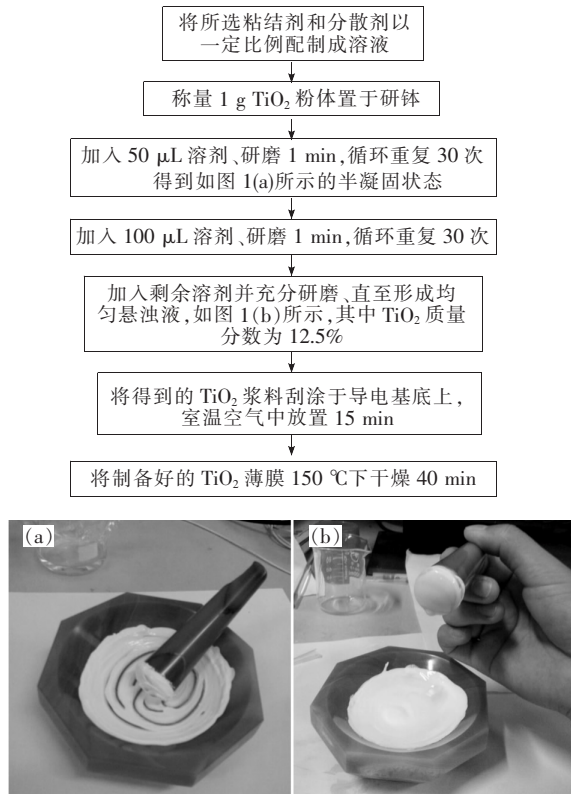


图 1 二氧化钛电极详细制备流程以及不同研磨阶段  $\text{TiO}_2$  浆料状态图。(a) 研磨初期;(b) 最终经过充分研磨的粘稠悬浊液。

Fig. 1 Flowchart of detailed preparation processes of  $\text{TiO}_2$  electrode, and the comparison of  $\text{TiO}_2$  colloid under different processing stages. (a) Initial state during grinding process. (b) The prepared  $\text{TiO}_2$  paste with proper viscosity.

为了进行对比研究,我们采用高温处理的方法制备  $\text{TiO}_2$  薄膜电极参照样,即采用松油醇和乙基纤维素分别作为粘结剂和造孔剂制备  $\text{TiO}_2$  浆料,同样采用刮涂法涂膜之后,经 550 °C 高温煅烧 3 h,以去除薄膜中有机溶剂。

## 2.2 全固态染料敏化电池组装

使用无水乙醇作为溶剂配置 0.3 mmol/L N719 (Solaronix SA, Switzerland) 染料溶液作为敏化剂。在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面上滴加敏化剂,使其均匀覆盖整个导电基底,避光放置 12 h 后再次滴加,自然干燥 8 h。最终用无水乙醇冲洗掉未吸附的

染料分子,室温干燥。电池采用无机固态电解质  $\text{CsSnI}_{2.95}\text{F}_{0.05}$ ,配置方法是将一定量的  $\text{CsI}$ 、 $\text{SnI}_2$  与  $\text{SnF}_2$  的混合物置于真空石英管中,在 450 °C 下煅烧 30 min 后冷却至室温。然后将固态电解质粉末溶于 N,N-二甲基甲酰胺溶剂中至饱和,得到  $\text{CsSnI}_{2.95}\text{F}_{0.05}$  前驱液,低温保存备用。电池背电极采用在导电基底上通过热分解法制备的铂电极。

将以上制备好的电池各部分按照三明治结构组装,即染料敏化光阳极/固态电解质/Pt 对电极。将光阳极和对电极首先进行粘合,然后将  $\text{CsSnI}_{2.95}\text{F}_{0.05}$  前驱液注入二者形成的空腔之中,所组装的电池样品需室温避光放置 24 h,待  $\text{CsSnI}_{2.95}\text{F}_{0.05}$  前驱液固化后即得到全固态染料敏化太阳能电池。

## 2.3 电极形貌表征与光电性能测试

$\text{TiO}_2$  薄膜的表面形貌采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 日本电子公司 JSM-6700F 型) 进行观测。光电测试采用 CHI760D 型电化学工作站 (上海辰华) 进行,将组装好的电池与遮光片固定在支架上,遮光片保证电池的受光面积为 0.5  $\text{cm}^2$ 。入射光与遮光片保持垂直角度、均匀照射工作电极正面,且光源和电极之间的相对位置均保持固定。光源为标准太阳光模拟光源,强度为 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  (AM1.5)。

光电测试主要包括测量组装电池的光电流-电压 ( $J$ - $V$ ) 曲线、电流密度-光脉冲响应 ( $J$ - $t$  曲线,光脉冲由光源每 10 s 开/关灯所提供,测量时偏置电压 0 V)、开路电压衰减曲线以及电化学阻抗谱 (所采用的正弦小信号电压幅值为 10 mV,频率设定在 0.1 ~ 10<sup>5</sup> Hz 的范围内)。以上测试在一周内多次重复进行,所得光电参数基本保持稳定,测量结果取平均值。期间  $\text{TiO}_2$  光阳极与衬底的接触质量保持良好,未发生薄膜脱落现象。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同无机粘结剂对 $\text{TiO}_2$ 电极的影响

将适当浓度的  $\text{NH}_3$  (1 mol/L)、 $\text{HCl}$  (1 mol/L) 和去离子水 3 种无机粘结剂分别与分散剂无水乙醇溶液相混合制备  $\text{TiO}_2$  浆料。我们首先对上述 3 类浆料的恩氏粘度  $E_t$  (°E) 进行了系统测量,测试温度为室温 25 °C。通过将 3 种粘结剂与分散剂的质量配比 ( $k_w$ ) 分别从 1:10 升高到 3:10,得到各自  $E_t$ - $k_w$  的关系曲线 (图 2)。 $k_w$  对于以去离子

水作为粘结剂的浆料粘稠度影响不大,但是对于基于  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  的浆料影响较为显著。3 类浆料的  $E_t$  最大值均出现在  $k_w$  为 2:10 左右,粘结剂过量或者不足都会降低粘稠度。其中,  $\text{NH}_3$  基  $\text{TiO}_2$  浆料的粘稠度明显高于其他两种浆料。

图 3 和图 4 分别展示了使用粘结剂  $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3$  与无水乙醇混合 ( $k_w$  均为 2:10) 所得到的  $\text{TiO}_2$  薄膜的微观形貌。低倍 SEM 图像(图 3(a))表明,使用盐酸作为粘结剂的薄膜,整体表面具有明显的大孔洞和裂痕。而其局部高倍 SEM 图像(图 3(b))显示,  $\text{TiO}_2$  颗粒相对松散地排列在一起,几乎呈二维平面结构;颗粒之间无紧密接触,缺乏稳定的互联,导致薄膜的力学稳定性下降,从而直接影响对衬底的附着力和载流子的传导能力。采用氨水作为粘结剂得到的薄膜,表面孔洞和裂缝明显减少(图 4(a)),颗粒间的接触较为紧密,形成立体三维多孔状结构(图 4(b))。采用去离子水作为粘结剂的  $\text{TiO}_2$  电极形貌图与图 3 状态类似,故没有在文中给出。

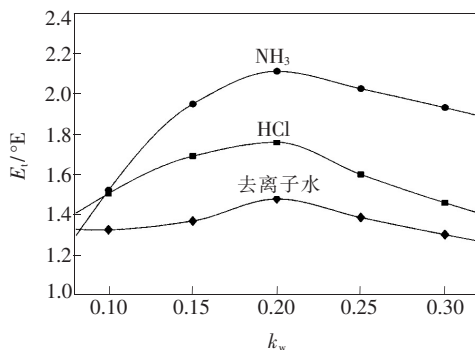


图 2 不同无机粘结剂制备的  $\text{TiO}_2$  恩氏粘度  $E_t$  与  $k_w$  的变化关系。

Fig. 2 Variations of engler viscosity  $E_t$  of different  $\text{TiO}_2$  pastes based on inorganic binders with respect to  $k_w$ .

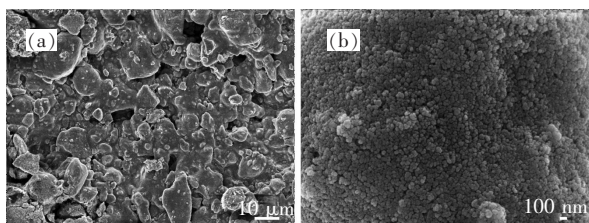


图 3 以  $\text{HCl}$  为粘结剂,粘结剂与分散剂质量比为 2:10 制备的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜 SEM 图像。(a) 低分辨率; (b) 高分辨率。

Fig. 3 SEM images of  $\text{TiO}_2$  films prepared by using the mixed  $\text{HCl}$  and ethanol solvents with mass ratio of 2:10. (a) Low resolution. (b) High resolution.

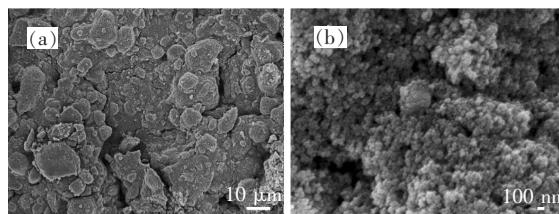


图 4 以  $\text{NH}_3$  为粘结剂,粘结剂与分散剂质量比 2:10 所制备的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜 SEM 图像。(a) 低分辨率; (b) 高分辨率。

Fig. 4 SEM images of  $\text{TiO}_2$  films prepared by using the mixed  $\text{NH}_3$  and ethanol solvents with mass ratio of 2:10. (a) Low resolution. (b) High resolution.

综合  $E_t$ - $k_w$  关系以及 SEM 分析可见,浆料粘稠度对于  $\text{TiO}_2$  薄膜的形貌有重要影响。表观粘稠度本质上反应了内部粒子之间的相互作用情况,即电双层斥力和范德华吸引力之间的平衡<sup>[17]</sup>。实验表明,仅将  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒分散至乙醇溶剂中的悬浊液并不具备任何粘稠度;然而,加入一定量粘结剂后,粒子间的斥力明显被削弱,范德华力成为粒子间作用力的主导,因此悬浊液表观粘稠度大大增加。事实上,在无机粘结剂的作用下,从  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒到形成具有一定力学强度的多孔薄膜基本经历了如图 5 所示的几个过程:首先,无机粘结剂使得独立分布的  $\text{TiO}_2$  颗粒表面吸附了多量的羟基<sup>[18]</sup>,表面羟基的覆盖率与粘结剂/分散剂的比重相关;后续的低温热处理使得不同  $\text{TiO}_2$  颗粒表面羟基相结合并脱去水分子,从而以  $\text{Ti-O-Ti}$  的键合形式形成比较稳定的粒子互连网络,宏观上即介观态多孔纳米薄膜。

作为参照样,图 6 给出了采用有机粘结剂制

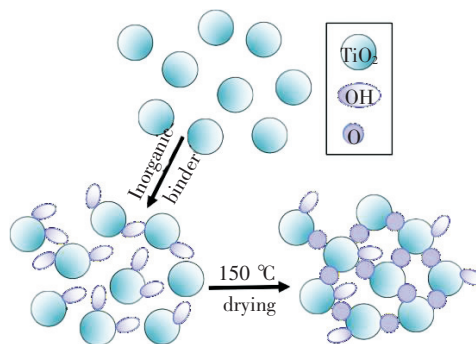


图 5 在无机粘结剂作用下经低温处理的  $\text{TiO}_2$  纳米晶颗粒内部互联示意图

Fig. 5 Schematic of internal connection of low-temperature processed  $\text{TiO}_2$  nanocrystalline particles interacting with inorganic-binder

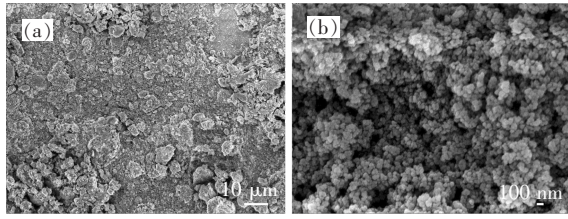


图 6 以有机物松油醇为粘结剂所制备的致密  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜 SEM 图像。(a) 低分辨率;(b) 高分辨率。

Fig. 6 SEM images of organic-binder (terpineol)-based  $\text{TiO}_2$  nanoporous membranes. (a) Low resolution. (b) High resolution.

备、并经过高温煅烧的  $\text{TiO}_2$  薄膜的形貌。通过与图 4 进行对比后发现,其微观结构与采用氨水做为粘结剂制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜相类似,但是薄膜更加致密,基本没有明显的裂缝和孔洞;纳米颗粒间相互连接形成的三维介孔结构更加均匀。

进一步采用以上所得 4 种光阳极(表 1)进行

表 1 不同无机粘结剂合成的  $\text{TiO}_2$  电极及其光电性能

Table 1 Photovoltaic properties of  $\text{TiO}_2$  working electrodes synthesized with different inorganic binders

样品	所含溶剂	$k_w$	$\text{TiO}_2$ 质量分数	$J_{sc}/$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}/$ V	$\eta/$ %	$FF$
a	去离子水:乙醇	1:10	12.5%	1.73	0.44	0.37	0.49
b	$\text{HN}_3$ :乙醇	2:10	12.5%	6.88	0.49	1.45	0.43
c	HCl:乙醇	2:10	12.5%	5.04	0.49	1.22	0.49
d	松油醇	—	12.5%	15.27	0.56	3.49	0.41

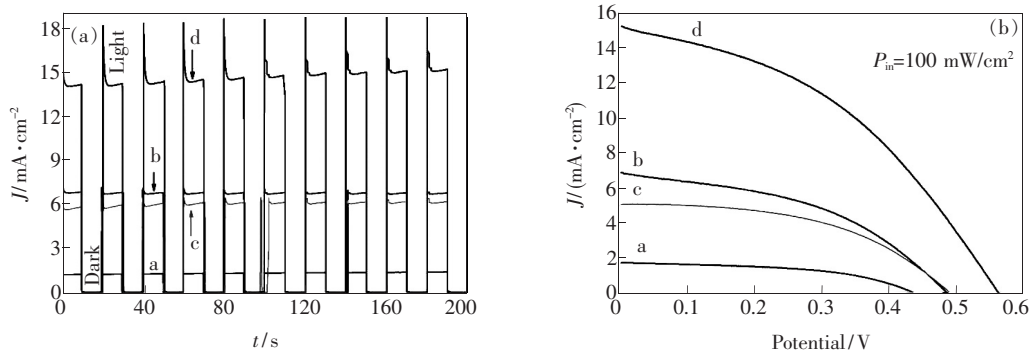


图 7 采用不同无机粘结剂及松油醇有机粘结剂合成的  $\text{TiO}_2$  电极的  $J-t$  曲线(a)与  $J-V$  曲线(b)

Fig. 7  $J-t$  (a) and  $J-V$  (b) characterizations of  $\text{TiO}_2$  working electrodes synthesized with different inorganic binders and terpineol organic binder

制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜,其纳米介孔结构比较均匀,致使吸附的染料分子覆盖率很高,充分的光吸收使得光生载流子密度增大从而短路态时产生较高的光电流。较差的薄膜微观形貌使得基于无机溶剂

全固态电池的组装,并做光电性能测试。图 7(a)给出了 DSCs 在光脉冲激发下的光电流响应情况, $J-t$  曲线可以同时衡量光阳极的光电转换能力以及对光照的相应速度。可以看出,4 种电极随光照的变化都非常迅速,开灯瞬间即有光电流产生,关灯后电流迅速降为 0。其中,电极 a ~ c 的响应电流在光照区间内能够保持稳定,然而电极 d 在每次光激发初始边缘都有较为严重的衰减。图 7(b)给出了相应电池的光电流-电压曲线图,光伏性能参数(短路电流  $J_{sc}$ 、开路电压  $V_{oc}$ 、填充因子  $FF$  和光电转换效率  $\eta$ )在表 1 中给出。对比发现,采用基于有机粘结剂制备的电极 d 组装成的电池获得最优的光电性能,其光电效率可以达到 3.5% 左右;对于采用无机粘结剂合成的薄膜 a ~ c,最优的光伏效率来自乙醇混合氨水溶剂所制备的  $\text{TiO}_2$  电极。

形貌和性能的测试综合表明,采用有机溶剂

制备的电极 a 和 c 基本上呈二维松散的排布,导致  $\text{TiO}_2$  电极对于染料分子的吸附以及与固态电解质的接触都不充分,从而产生较低的光电流。基于乙醇/ $\text{NH}_3$  制备的电极 b,薄膜微观形貌虽然

仅次于电极 d, 但是优于 a 和 c, 故呈现出的光电特性在几种基于无机溶剂制备的电极中是最佳的。另一方面, 薄膜 d 良好的立体介孔结构虽然可以产生较高的光电流, 但较为复杂的三维结构和较大的  $\text{TiO}_2$  比表面积会增加光阳极中载流子复合; 此外, 采用的固态空穴传输材料在对  $\text{TiO}_2$  介孔薄膜的渗透上较传统液态电解液较弱, 导致  $\text{TiO}_2$  薄膜与电解质的耦合存在一定问题, 两者接触不良则光生电子-空穴对在产生的瞬间无法迅速分离, 转而通过其他复合通道消失, 从而出现光电流对每个光脉冲上升沿都呈一定的快速衰减现象。相对而言, 电极 a 和 c 的内部载流子的复合机制较为简单,  $J-t$  曲线比较稳定, 而最终  $J-V$  曲线的填充因子相对最高。上述分析定性解释了表 1 中  $FF$  与  $J_{sc}$  成反比的原因。

### 3.2 粘结剂与分散剂比重对 $\text{TiO}_2$ 电极的影响

基于上节的实验结论, 我们选择最优的无机

粘结剂  $\text{NH}_3$  与乙醇混合配制, 探讨粘结剂与分散剂比重的影响。电极样品 a ~ g 对应分别应用  $\text{NH}_3$ /乙醇质量比从 0.5:10 到 3:10 的  $\text{TiO}_2$  浆料制成的薄膜。图 8(a) 给出采用电极 a ~ g 所组装成电池的光电响应曲线, 可见不同氨水/乙醇配比对于  $J-V$  和  $J-t$  的响应有着非常显著的影响。当  $k_w$  达到 1.5:10 (电极 c) 时, 相应电池可以产生最高的光电流密度, 但是较弱的开路电压和填充因子使之最终的转换效率并不理想; 当  $k_w$  上升到 2:10 左右 (电极 e), 虽然光电流较电极 c 达到的  $9 \text{ mA/cm}^2$  稍有下降, 但是由于其他性能参数的提高, 光电转换效率达到 1.45%, 是所有电极中最佳的。进一步将  $k_w$  对于  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  和  $\eta$  的影响趋势绘制成折线关系图, 如图 8(b~d) 所示, 综合分析可得最优的配比在  $k_w = 2:10$  左右, 无论配比更高或者更低都会降低  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$ , 从而影响最终的光电效率。

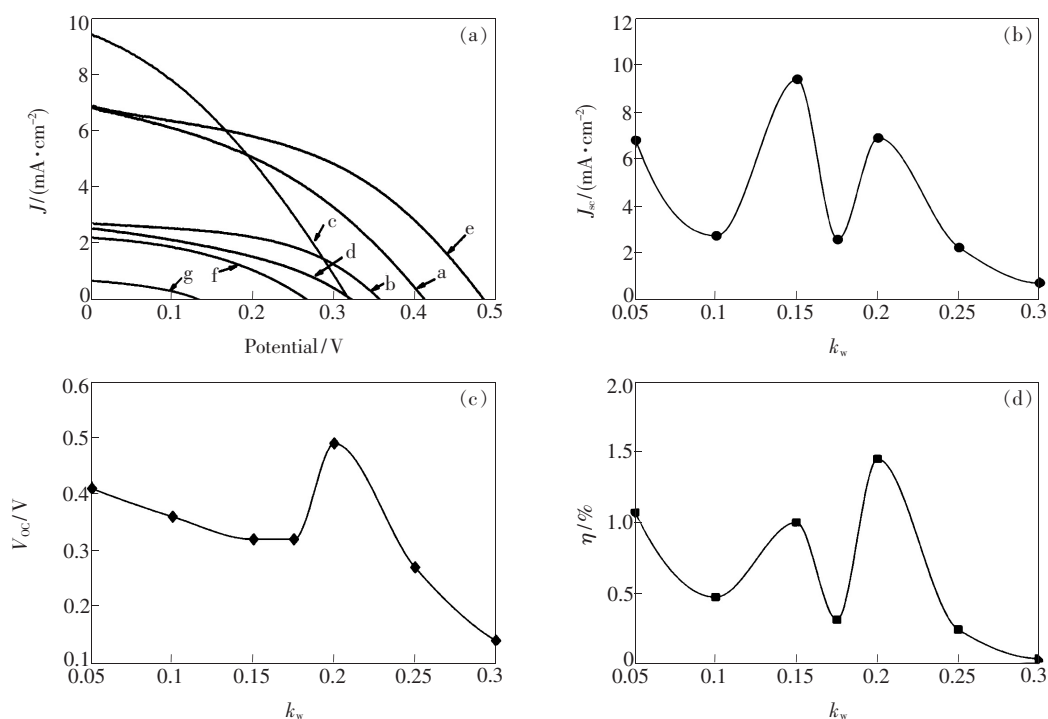


图 8 应用不同粘结剂/分散剂质量比配制的  $\text{TiO}_2$  浆料制备的薄膜电极组装成电池的  $J-V$  曲线对比 (a), 以及  $J_{sc}$  (b)、 $V_{oc}$  (c)、 $\eta$  (d) 随  $k_w$  的变化关系。

Fig. 8  $J-V$  characteristics comparison of the solar cells with working electrodes synthesized by  $\text{TiO}_2$  colloids of different mass ratio between binder and dispersant (a), and  $J_{sc}$  (b),  $V_{oc}$  (c),  $\eta$  (d) varying with respect to  $k_w$  increasing.

图 9 表征了  $k_w$  为 3:10 时所得到的  $\text{TiO}_2$  致密薄膜的微观形貌。对比图 4 可见, 薄膜的粗糙度明显增加, 薄膜由大小不均匀的大量块状团聚结构组成, 表面有大量的孔洞; 高倍 SEM 进一步

证实,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒依旧呈现较为松散的排布, 缺乏致密粘结, 并没有出现图 4(b) 中的三维立体多孔结构。由此可知, 即使采用同种无机粘结剂, 过高的粘结剂比例反而会对薄膜的形成起负面作

用,推断原因是过多的粘结剂阻碍了金属氧化物颗粒之间的紧密接触。在低温干燥的过程中,粘结剂挥发造成了大量的缝隙和孔洞的出现,并且使颗粒更容易抱团形成单个块状组织,影响薄膜与衬底的接触,对电极中载流子传输起到了负面作用。

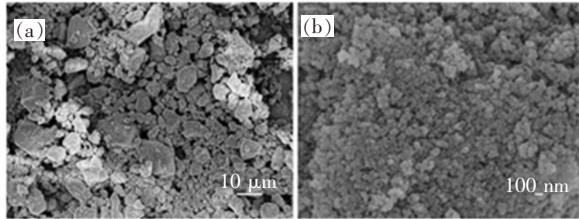


图9 以  $\text{HN}_3$  为粘结剂,粘结剂与分散剂质量比 3:10 所制备的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜 SEM 图像。(a) 低分辨率;(b) 高分辨率。

Fig. 9 SEM images of  $\text{TiO}_2$  films prepared by using the mixed  $\text{NH}_3$  and ethanol solvents with mass ratio of 3:10. (a) Low resolution. (b) High resolution.

### 3.3 全固态 DSCs 的光电特性深入分析

更进一步,我们分别在时域和频域范围讨论电极的内部载流子运行机制。在测量过程中,首先给予电池恒定的光照,使得其工作在开路状态。当电池开路电压达到稳定时,将光源关闭,此时电池的电势会随时间呈指数衰减趋势。这种测试技术就是开路电压衰减(OCVD)法<sup>[19]</sup>。开路电势随时间衰减的现象可以被定性解释为电池内部光生载流子在开路状态无法输出,转而通过复合通道消失。因此,该技术可以简单有效地探测电池内部载流子的复合速率以及等效载流子寿命  $\tau_{\text{eff}}$ 。开路电势同  $\tau_{\text{eff}}$  的定量关系通过式(1)<sup>[20]</sup> 计算给出:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{k_B T}{q} \left| \frac{1}{dV_{\text{oc}}/dt} \right|, \quad (1)$$

其中,  $k_B$  表示波尔兹曼常数,  $T$  表示温度,而  $q$  为单位电荷电量。

较其他载流子寿命的测试方法<sup>[21]</sup> 而言,OCVD 测试的优势在于可以给出  $\tau_{\text{eff}}$  随电势连续变化的关系曲线,如图 10 所示,其中 a~g 号电极与图 8(a) 的  $J-V$  曲线相对应。所有电极样品的  $\tau_{\text{eff}}$  都随电势的升高而下降,这是敏化太阳能电池非常普遍的载流子特性<sup>[21]</sup>。对比图 10 所有曲线可以明显发现,电极 e 具有最长的等效载流子寿命,较其他电池基本高出一个数量级。最低的  $\tau_{\text{eff}}$

与电势的关系出现在 g 号电极。其他电极的载流子寿命比较接近,不做详细描述。

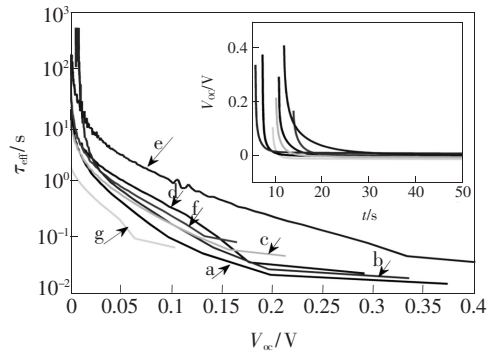


图 10 不同工作电极有效载流子寿命随电势变化的曲线,其中样品 a~g 分别表示  $k_w$  从 0.5:10 到 3:10,插入图为相应电极的 OCVD 测试结果。

Fig. 10 Relationship of effective lifetime vs. potential associating to different working electrodes, of which the samples a - g represent  $k_w$  of  $\text{NH}_3$ /ethanol ranging from 0.5:10 to 3:10. Inset shows OCVD measurement data of these samples.

OCVD 分析结果与  $J-V$  特性曲线呈现的宏观规律相吻合:当  $k_w$  达到 2:10 时,由于载流子  $\tau_{\text{eff}}$  较高、相应扩散长度较长,有利于电极对光生载流子的收集以及对外电路的传输,因此,所反应出的外部宏观光电特性不仅具有较高的短路电流,开路电压也较为理想。然而,当  $k_w$  增加至 3:10 时,载流子的有效寿命大幅降低,大部分光生载流子并没有对外电路负载做出贡献而是通过  $\text{TiO}_2$ /电解质之间的复合通道消失,随之得到非常弱的外部光电转换效率。可以推断, $\text{TiO}_2$  光阴极的微观形貌对于 DSCs 的光电性能起到了决定性的作用,粘结剂的比重过高或者过低,都会使得  $\text{TiO}_2$  薄膜的粗糙度增加且纳米颗粒之间的互联减弱。没有均匀且致密的多孔结构,电极一方面不能吸附足够的染料分子,另一方面也很难形成通畅的载流子传输通道,阻碍电极对光生载流子的采集,等价于加剧了复合反应的发生,从而降低了电池的开路电势。

电化学阻抗谱(EIS)属于在频域内进行的动态小信号测量技术。图 11 给出电池的 EIS 测量结果,即阻抗实部与虚部的关系,通常被称为乃奎斯特曲线。EIS 数据可以用于分析电池各部分阻抗特性,主要包括串联电阻  $R_s$ ,它跟电池整体的电互联质量有关;电子在  $\text{TiO}_2$  中的传输电阻  $R_t$ ,

以及电子在  $\text{TiO}_2$ /电解质界面的复合电阻  $R_{ct}$ 。直观的, 乃奎斯特曲线在高频区域的斜线部分在  $x$  轴的投影约等于  $R_l$  的  $1/3$ , 而大圆弧部分在  $x$  轴的截距近似反应出  $R_{ct}$  的值。结合我们已有的等效电路模型<sup>[22]</sup>, 通过对乃奎斯特曲线进行拟合, 可以较为精确地提取各部分的阻抗值。

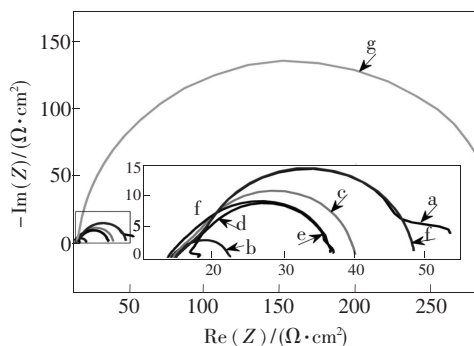


图 11 开路状态下测的电极 a ~ g 的电化学阻抗谱  
Fig. 11 Nyquist plots associating to working electrodes a - g under open-circuit operation condition

图 12 给出了根据上述分析所得各部分阻抗同  $k_w$  的关系曲线。一方面, 不同电极样品合成的电池的串联电阻  $R_s$  基本不随  $k_w$  而变化。这个结果是合理的, 事实上,  $R_s$  主要由前后电极以及电

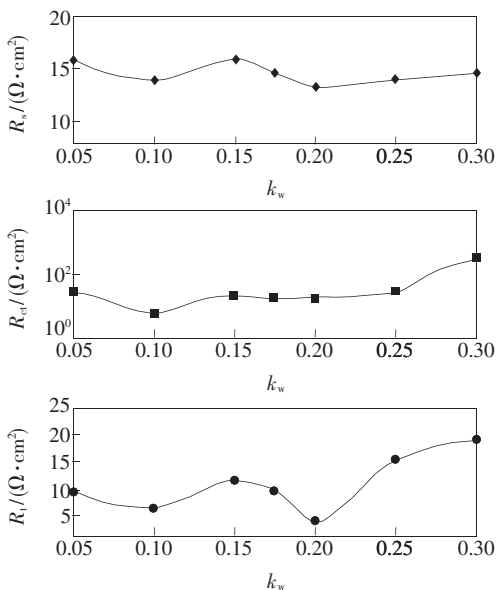


图 12 从乃奎斯特曲线中提取的阻抗与  $k_w$  的关系曲线  
Fig. 12 Resistance- $k_w$  characteristics extracted from Nyquist plots

极与外电路的电互联(导电基底方阻以及外部电路传输线电阻等)决定, 因而不同性质的电极对器件串联电阻的影响并不大。另一方面,  $R_{ct}$  可以表观地反应载流子在  $\text{TiO}_2/\text{CsSnI}_{2.95}\text{F}_{0.05}$  界面复合机制的强弱。如图 12 所示,  $R_{ct}$  随  $k_w$  稍有上升, 但趋势并不明显。传输电阻  $R_l$  在  $k_w = 1:10$  形成了一个拐点, 然后随着  $\text{NH}_3$  在溶剂中的比例升高而上升。  $R_l$  的绝对值直接决定电子在  $\text{TiO}_2$  中的扩散能力,  $R_l$  越低证明电子扩散阻力越小, 相应的导电性能就越好。由此可知, 过量增加粘结剂在溶剂中的比例会使得电子的传导性能降低, 并不利于电池向外电路负载有效地输运载流子。

### 4 结 论

研究了基于无机粘结剂的低温合成二氧化钛薄膜电极的技术, 分析了 3 种无机粘结剂 ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  和去离子水) 与分散剂无水乙醇的质量比对  $\text{TiO}_2$  电极形貌和性能的影响。进一步, 将低温制备的电极组装成完整的全固态敏化太阳能电池, 并深入探讨了电池光电性能与薄膜制备的关系。  $\text{TiO}_2$  浆料粘稠度对薄膜的微观形貌和光电特性有重要影响。应用氨水与乙醇混合 ( $k_w = 2:10$ ) 制备的  $\text{TiO}_2$  浆料粘稠度最高, 相应薄膜的微观形貌最佳, 纳米颗粒之间存在良好的连接状态; 而采用其他无机粘结剂的薄膜纳米颗粒之间成松散的排布, 直接削弱薄膜宏观的力学和光电特性。稳态光电测试结果给出了全固态 DSCs 的主要光伏参数  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、 $FF$  和  $\eta$  随  $k_w$  的变化关系, 基于此分析得到最佳的粘结剂/分散剂比重, 相应电池的最优光电转换效率约为 1.45%, 同时具有良好的填充因子。进一步通过时域 OCVD 和频域动态小信号 EIS 测试技术对电池的光电性能进行了深入的分析, 计算得到电池内部载流子有效寿命和电池各部分阻抗同  $k_w$  的关系。结合 SEM、 $J-V$  和  $J-t$  测量结果, 总结出了无机粘结剂种类和比重对电极形貌、载流子传输和复合等机制的影响, 通过将宏观的电池光伏特性同电池内部微观载流子的运行机制合理关联起来, 为下一步继续优化低温合成  $\text{TiO}_2$  薄膜电极技术奠定一定的实验和理论基础。

### 参 考 文 献:

[ 1 ] NREL. Research cell efficiency records [ R ]. <http://www.nrel.gov/ncpv/>, 2014.



- [ 2 ] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized [J]. *Nature*, 1991, 353:737-740.
- [ 3 ] Xie S, Xiao X, Tan J, *et al.* Recent progress in dye-sensitized solar cells using graphene-based electrodes [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2014, 7(1):47-56 (in Chinese).
- [ 4 ] Nie M, Hu Z, Qin Y, *et al.* Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{Sm}^{3+}$  down-conversion film and its application in dye-sensitized solar cell [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(7):974-979 (in Chinese).
- [ 5 ] Sun X, Sun Q, Xie C, *et al.* Effects of experimental conditions on the morphology and photocurrent density of  $\text{TiO}_2$  nanorods [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(3):257-261 (in Chinese).
- [ 6 ] Ito S, Chen P, Comte P, *et al.* Fabrication of screen-printing pastes from  $\text{TiO}_2$  powders for dye-sensitized solar cells [J]. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2007, 15:603-612.
- [ 7 ] Ma T, Kida T, Akiyama M, *et al.* Preparation and properties of nanostructured  $\text{TiO}_2$  electrode by a polymer organic-medium screen-printing technique [J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5:369-372.
- [ 8 ] Tsoukleris D S, Arabatzis I M, Chatzivasiloglou E, *et al.* 2-ethyl-1-hexanol based screen-printed titania thin films for dye-sensitized solar cells [J]. *Solar Energy*, 2005, 79:422-430.
- [ 9 ] Holliman P J, Muslem D K, Jones E W, *et al.* Low temperature sintering of binder-containing  $\text{TiO}_2$ /metal peroxide pastes for dye-sensitized solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2:11134-11143.
- [ 10 ] Li Y, Yoo K, Lee D K, *et al.* Photovoltaic properties of high efficiency plastic dye-sensitized solar cells employing inter-particle binding agent "nanoglue" [J]. *Nanoscale*, 2013, 5:4711-4719.
- [ 11 ] Senthilarasu S, Peiris T A N, García-Canñadas J, *et al.* Preparation of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  electrodes for flexible dye-sensitized solar cells: Influence of mechanical compression [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116:19053-19061.
- [ 12 ] Fan K, Gong C, Peng T, *et al.* A novel preparation of small  $\text{TiO}_2$  nanoparticle and its application to dye-sensitized solar cells with binder-free paste at low temperature [J]. *Nanoscale*, 2011, 3:3900-3906.
- [ 13 ] Weerasinghe H C, Franks G V, Plessis J D, *et al.* Low temperature chemically sintered nano-crystalline  $\text{TiO}_2$  electrodes for flexible dye-sensitized solar cells [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20:9954-9961.
- [ 14 ] Uchida S, Tomiha M, Takizawa H, *et al.* Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 164:93-96.
- [ 15 ] Tebby Z, Babot O, Michau D, *et al.* A simple route towards low-temperature processing of nanoporous thin films using UV-irradiation: Application for dye solar cells [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2009, 205:70-76.
- [ 16 ] Tan W, Chen J, Zhou X, *et al.* Preparation of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  thin film at low temperature and its application in dye-sensitized solar cell [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2009, 13:651-656.
- [ 17 ] Weerasinghe H C, Sirimanne P M, Franks G V, *et al.* Low temperature chemically sintered nano-crystalline  $\text{TiO}_2$  electrodes for flexible dye-sensitized solar cells [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2010, 213:30-36.
- [ 18 ] Yu J, Zhao X. Effect of surface treatment on the photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol-gel derived  $\text{TiO}_2$  thin films [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2001, 36:97-107.
- [ 19 ] Bruno C J, Bogado M G M, Pla J C, *et al.* Determination of the minority carrier lifetime in solar cells: A novel biased OCVD technique [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1999, 174:231-238.
- [ 20 ] Shankar K, Bandara J, Paulose M, *et al.* Highly efficient solar cells using  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays sensitized with a donor-antenna dye [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8:1654-1659.
- [ 21 ] Bisquert J, Fabregat-Santiago F, Mora-Sero I, *et al.* Electron lifetime in dye-sensitized solar cells: Theory and interpretation of measurements [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113:17278-17290.
- [ 22 ] Ma S, Li Y, Sun Q, *et al.* Investigation on identifying the predominated recombination mechanism in all-solid-state dye sensitized solar cells [J]. *J. Nano Energy Power Res.*, 2013, 2:123-131.



马帅(1984 - ),女,山东青岛人,讲师,博士后,2013年于意大利都灵理工大学获得博士学位,主要从事新型太阳能电池材料合成、器件组装和优化等方面的研究。

E-mail: shuai\_ma\_qust@126.com