

[研究快报]

# TiO<sub>2</sub>/ZnO 薄膜电极中光生电子的传输及其在太阳电池中的应用

庞山<sup>1,2</sup>, 谢腾峰<sup>1</sup>, 张宇<sup>1</sup>, 魏霄<sup>1</sup>, 杜祖亮<sup>2</sup>, 王德军<sup>1</sup>

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012; 2. 河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

关键词 太阳电池; 瞬态光电压; 电子传输; 多孔薄膜电极

中图分类号 O643 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)11-2187-03

染料敏化太阳电池, 因其较低的制作成本和较高的能量转化效率而备受关注. 目前, 其最高的能量转换效率已经达到 11%<sup>[1]</sup>. 但光生载流子在传输过程中受到颗粒表面态能级的捕获和热释放的影响, 因此, 穿过整个纳米颗粒薄膜需要毫秒到秒的数量级, 这种慢传输过程增加了复合几率<sup>[2]</sup>, 限制了能量的转化效率. 近年来, 为了改善电荷传输, 人们已经成功地制备出垂直基底生长的纳米结构薄膜, 如 ZnO 纳米棒阵列和 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列<sup>[3,4]</sup>. 但这种制备方法要求的条件苛刻且周期长, 难以大规模应用. TiO<sub>2</sub> 制备的太阳电池能量转换效率一般高于 ZnO 的, 目前染料敏化太阳电池的最高能量转化效率也是基于 TiO<sub>2</sub> 材料得到的<sup>[5~7]</sup>. 但 ZnO 材料的电荷传输能力较强, 特别是 ZnO 纳米棒中的电荷传输速率比其颗粒中的高出数百倍<sup>[8]</sup>. 本文制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和 ZnO 纳米棒混合的多孔薄膜电极, 利用瞬态光电压技术研究了染料敏化 TiO<sub>2</sub>/ZnO 薄膜中光生载流子的传输特性. 实验结果表明, ZnO 纳米棒增加了薄膜中自由电子扩散速率, 减小了复合几率, 改善了能量转换效率.

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 导电玻璃 FTO 购于 GE 公司. Ru(L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> (L = 4,4'-二羧酸-2,2-联吡啶) (简称 N3) 购于 Solaronix 公司. 氧化还原电解质为 0.1 mol/L LiI + 0.05 mol/L I<sub>2</sub> + 0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶 (溶剂为体积比为 1:1 的 PC 和乙腈的混合物). 钛酸四丁酯 (化学纯) 购自上海凌峰化学试剂有限公司. 乙醇 (优级纯) 和浓盐酸均购自北京化工厂. TiO<sub>2</sub> (P25) 购自德国 Degussa 公司.

瞬态光电压设备可参考文献[9]. 激光波长为 532 nm, 脉冲宽度为 5 ns. *I-V* 曲线测量在恒电位仪 (上海晨化仪器公司) 上进行, 采用照射光源为 500 W 的氙灯 (北京卓立汉光), 强度为 100 mW/cm<sup>2</sup>, 电池的有效面积为 0.36 cm<sup>2</sup>. 透射电镜 (Hitachi H-8100 IV), 扫描电镜 (Hitachi S-3000N).

1.2 实验过程 根据文献[10]的方法合成了 TiO<sub>2</sub> 溶胶和 3 种不同尺度的 ZnO 纳米棒<sup>[11]</sup>, ZnO 棒 a 长为 100 nm, 宽为 25 nm; ZnO 棒 b 长为 0.5~1 μm, 宽为 40 nm; ZnO 棒 c 长约 10 μm, 宽约为 1 μm (以上由电镜结果得出). 将 668 mg 的 P-25 加入到 3 mL 的 TiO<sub>2</sub> 溶胶中, 经超声后磁力搅拌得到 TiO<sub>2</sub> 的悬浮液, 悬浮液中 TiO<sub>2</sub> 的质量分数为 18%. 而 TiO<sub>2</sub>/ZnO 的悬浮液是分别把 3 种不同长度的 ZnO 棒 (6.6 mg) 和 P-25 (661.4 mg) 加入到 3 mL 的 TiO<sub>2</sub> 溶胶 (ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 质量比 1:100), 经超声后磁力搅拌得到的. 实验中发现, 如果 ZnO 棒的浓度过高, 在制备的过程中薄膜容易破裂. 染料敏化的多孔 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/ZnO 薄膜电极参考文献[12]方法制备. 在涂有 Pt 的 FTO 和工作电极之间的空隙中注入电解液, 用环氧树脂密封.

## 2 结果与讨论

图 1 为染料敏化的 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/ZnO 薄膜太阳电池 *I-V* 曲线,  $V_{oc}$  为开路光电压,  $J_{sc}$  为短路光电流,

收稿日期: 2007-06-01.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20673049, 20473033) 资助.

联系人简介: 王德军, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事光电功能材料研究. E-mail: wangdj@jlu.edu.cn

FF 为填充因子,  $\eta$  为能量转换效率.  $\text{TiO}_2$  与  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜太阳能电池的  $J_{sc}$  ( $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) 和  $V_{oc}$  ( $0.78 \text{ V}$ ) 基本相同, 但是  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜太阳能电池的 FF 都比  $\text{TiO}_2$  薄膜太阳能电池的高. 填充因子较高, 说明太阳能电池中复合电流较小. 在  $\text{TiO}_2$  薄膜电极中掺入不同长度的 ZnO 棒, 能量转换效率提高了  $6\% \sim 20\%$ . 其中, 掺入  $100 \text{ nm}$  长的 ZnO 纳米棒的结果最好, 其能量转换效率在原有的基础上提高了  $20\%$  左右.

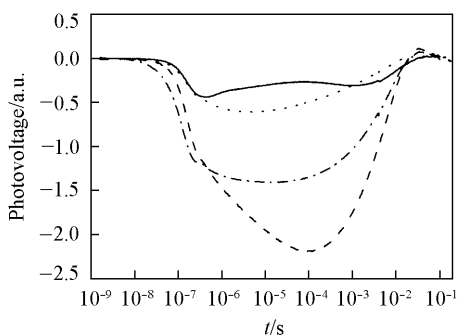
为了研究 ZnO 棒在  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜电极中所起的作用, 利用瞬态光电压技术对染料敏化的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜电极中光生载流子传输进行了对比.

图 2 是染料敏化的  $\text{TiO}_2$  薄膜和  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜电极的瞬态光电压曲线. 在波长为  $532 \text{ nm}$  的激光激发下, 光生电子由染料分子注入到  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒(电子-空穴对的分离过程), 通过传输而富集在 FTO 中, 自由电子浓度的改变使 FTO 的电势发生变化, 从而形成光电压(或者光照使得薄膜的费米能级上升, 通过电荷交换, 带动与之接触的 FTO 费米能级达到同一高度, 这样它与对电极形成费米能级差, 这个差值就是开路光电压的大小).

由图 2 可以看出,  $\text{TiO}_2$  薄膜电极的瞬态光电压曲线在  $10^{-7}$  和  $10^{-3} \text{ s}$  出现 2 个峰, 这分别对应光生电子的漂移过程和光生电子的扩散过程两种不同的电荷传输方式. FTO 的功函为  $4.9 \text{ eV}$ , 而  $\text{TiO}_2$  的功函为  $5.1 \text{ eV}$ , 所以在  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  界面形成一个方向由 FTO 指向  $\text{TiO}_2$  的自建电场, 宽度大约为  $1 \sim 2$  个  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层<sup>[13]</sup>. 此处的光生电子在自建电场的作用下迅速地富集在 FTO 中, 使 FTO 的电势降低, 形成一个负光电压响应峰. 这是一个快过程, 对应图 2 中  $10^{-7} \text{ s}$  处的峰. 随着 FTO 中自由电子密度的逐渐减小, 电势恢复(升高), 这对应图 2 中  $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ s}$  间的光电压衰减过程. 距离 FTO/ $\text{TiO}_2$  界面较远处的光生电子通过扩散方式传输, 逐渐富集在 FTO 中, FTO 的电势再次降低, 出现另一个负光电压响应峰. 这是一个慢过程, 对应图 2 中  $10^{-3} \text{ s}$  处的峰.

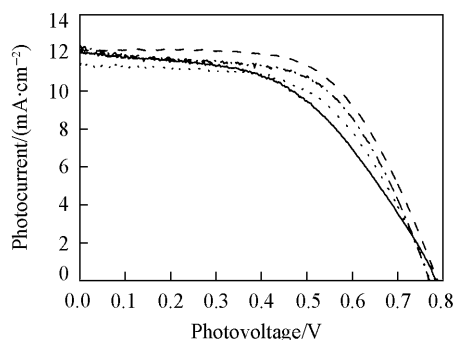
由于纳米颗粒尺寸较小, 能带难以连续等因素, 在多孔  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒薄膜中自由电子主要以扩散方式传输<sup>[14]</sup>. 在自由电子的扩散过程中, 浅表面态能级对自由电子的捕获和热释放过程, 使得自由电子穿越整个纳米颗粒薄膜(厚度为  $10 \mu\text{m}$ )需要毫秒至秒的数量级<sup>[15]</sup>, 这与上述讨论一致.

从图 2 还可以看出,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜电极在  $10^{-7} \text{ s}$  处也有一个快的瞬态光电压响应峰, 这说明  $\text{TiO}_2$



**Fig. 2** Transient photovoltage curves of the N3-sensitized  $\text{TiO}_2$  cell and N3-sensitized  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  composite cells

—  $\text{TiO}_2$  electrode; - - - including ZnO( $100 \text{ nm}$ );  
 ..... including ZnO( $1 \mu\text{m}$ ); - · - including ZnO( $10 \mu\text{m}$ ).



**Fig. 1** Current-voltage curves of the N3-sensitized  $\text{TiO}_2$  cell and N3-sensitized  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  composite cells

—  $\text{TiO}_2$  electrode,  $V_{oc}=0.78$ ,  $J_{sc}=12.1$ ,  $\text{FF}=0.50$ ,  $\eta=4.8\%$ ;  
 - - - including ZnO( $100 \text{ nm}$ ),  $V_{oc}=0.78$ ,  $J_{sc}=12.1$ ,  $\text{FF}=0.60$ ,  $\eta=5.8\%$ ;  
 ..... including ZnO( $1 \mu\text{m}$ ),  $V_{oc}=0.77$ ,  $J_{sc}=11.4$ ,  $\text{FF}=0.53$ ,  $\eta=5.1\%$ ;  
 - · - including ZnO( $10 \mu\text{m}$ ),  $V_{oc}=0.77$ ,  $J_{sc}=12.3$ ,  $\text{FF}=0.57$ ,  $\eta=5.5\%$ .

和  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜中电子的漂移速率大致相同, 但扩散形成的瞬态光电压响应峰却在  $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ s}$  之间, 表明电子在  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜电极中的扩散速率比在  $\text{TiO}_2$  电极中的快一个数量级以上.  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜中自由电子扩散速率的加快表明表面态浅能级对电子的捕获几率减小. 被表面态捕获的电子可以在热激发下重新跃迁到导带能级, 或者复合, 两者存在着竞争. 因此, 如果表面态浅能级对电子的捕获几率减小, 自由电子的复合几率则减小. 所以,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜太阳能电池填充因子的提高, 能量转换效率的增加, 正是由于  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  薄膜中有效的自由电子扩散和相对较低的复合几

率所致. 其中, TiO<sub>2</sub>/ZnO(100 nm) 太阳电池能量转换效率最高, 这可能是由于尺度较小的 ZnO 纳米棒具有较大的比表面积, 较好地与 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒混合, 因此更有利于电荷传输.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Grätzel M. . Nature[J], 2001, **414**(15): 338—344
- [ 2 ] Peng T. Y. , Hasegawa A. , Qiu J. R. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2003, **15**: 2011—2016
- [ 3 ] Zhao Q. D. , Wang D. J. , Peng L. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 2007, **434**: 96—100
- [ 4 ] LIU Ping(刘萍), LI Xin-Yong(李新勇), Wang Yu-Xin(王玉新), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **27**(12): 2411—2413
- [ 5 ] Chen S. G. , Chappel S. , Diamant Y. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2001, **13**(12): 4629—4634
- [ 6 ] DAI Song-Yuan(戴松元), XIAO Shang-Feng(肖尚峰), SHI Cheng-Wu(史成武), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(3): 518—521
- [ 7 ] DAI Song-Yuan(戴松元), CHEN Shuang-Hong(陈双宏), XIAO Shang-Feng(肖尚峰), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(6): 1102—1105
- [ 8 ] Alex B. F. M. , James E. M. , Mohammed O. K. P. , *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2006, **8**: 4655—4659
- [ 9 ] ZHANG Qing-Lin(张清林), WANG De-Jun(王德军), WEI Xiao(魏霄), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **25**(1): 550—552
- [ 10 ] Luo J. , Ding X. Z. , Cheng L. F. , *et al.* . Prog. Mater. Sci. [J], 1993, **2**: 52—54
- [ 11 ] Lin Y. H. , Wang D. J. , Zhang Q. D. , *et al.* . J. Phys. Chem. , B[J], 2004, **108**(10): 3202—3206
- [ 12 ] Huang S. Y. , Schichthorl G. , Nozik A. J. , *et al.* . J. Phys. Chem. , B[J], 1997, **101**(14): 2576—2582
- [ 13 ] Francois P. , Brian A. G. . J. Phys. Chem. , B[J], 2000, **104**(1): 6—10
- [ 14 ] Anders H. , Grätzel M. . Chem. Rev. [J], 1995, **95**(1): 49—68
- [ 15 ] Jongh P. E. , Vanmaekelbergh D. . Phys. Rev. Lett. [J], 1996, **77**(16): 3427—3430

## Electron Transportation in the TiO<sub>2</sub>/ZnO Film Electrodes and Application for Dye-sensitized Solar Cells

PANG Shan<sup>1,2</sup>, XIE Teng-Feng<sup>1</sup>, ZHANG Yu<sup>1</sup>, WEI Xiao<sup>1</sup>, DU Zu-Liang<sup>2</sup>, WANG De-Jun<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

**Abstract** The TiO<sub>2</sub> based dye-sensitized solar cells doped with different sizes of ZnO nanorods were fabricated and studied by photoelectrochemical measurements. The results show that the energy conversion efficiency of the dye-sensitized solar cells after the addition of ZnO nanorods (1%, mass fraction) was increased by 6%—20% in comparison with that without ZnO nanorods. The effect of different sizes of ZnO nanorods on the electronic transportation properties was studied in the composite semiconductor film by means of transient photovoltage technology (TPV). The result indicates that the electron diffusing velocity in N3-sensitized TiO<sub>2</sub>/ZnO film electrode was about 1—3 order of magnitude faster than that in TiO<sub>2</sub> electrode. The experimental results indicate that the TiO<sub>2</sub>/ZnO electrode can improve the electron transport, decrease the recombination, enhance  $V_{oc}$ , and increase efficiency of energy conversion.

**Keywords** Solar cell; Transient photovoltage; Electron transportation; Nanoporous film electrode

(Ed. : S, I)