

文章编号: 0254-0096(2013)12-2218-04

## 基于氧化物异质结的量子点敏化太阳电池

李毅<sup>1,2</sup>, 张嘉<sup>3</sup>, 刘锋<sup>2</sup>, 魏俊峰<sup>2</sup>,  
朱俊<sup>2</sup>, 唐军旺<sup>4</sup>, 胡林华<sup>2</sup>, 戴松元<sup>2,5</sup>

(1. 中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230027; 2. 中国科学院等离子体物理研究所  
中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室, 合肥 230031;  
3. 中国科学院电工研究所, 北京 100190; 4. 伦敦大学学院, 伦敦 WC1E 7JE;  
5. 华北电力大学可再生能源学院, 北京 102206)

**摘要:** 将半导体钒酸铋( $\text{BiVO}_4$ )作为光俘获材料,采用连续离子层吸附和反应法(SILAR)将其沉积在纳米晶 $\text{TiO}_2$ 多孔薄膜上并用作光阳极制备液态量子点敏化太阳电池。利用紫外可见吸收光谱、XRD和TEM等表征手段深入研究 $\text{BiVO}_4$ 前驱体溶液的浓度、离子沉积次数以及浸泡处理时间对 $\text{BiVO}_4$ 敏化的 $\text{TiO}_2$ 薄膜的影响及机理。结果表明:采用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 的水溶液作为前驱体溶液时,当 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 水溶液的 $\text{pH}=3$ 连续沉积20次后,电池具有最佳光伏性能:电池短路电流密度为 $1.78\text{mA}/\text{cm}^2$ ,光电转换效率达到0.32%。结果表明, $\text{BiVO}_4$ 作为光俘获材料,在量子点敏化太阳电池中具有潜在的应用前景。

**关键词:** 太阳电池; 量子点; 钒酸铋; 连续离子层吸附和反应法

中图分类号: TM514

文献标识码: A

### 0 引言

自1991年,瑞士洛桑高等工业学院Grätzel小组在染料敏化太阳电池(DSC)取得突破性进展以来<sup>[1]</sup>,薄膜电池一直倍受关注。目前,DSC光电转换效率已超过12%<sup>[2]</sup>。在DSC中,由于金属氧化物 $\text{TiO}_2$ 半导体的能带隙较大,限制了对可见光的吸收,所以借助染料分子可拓宽对太阳光谱的吸收。然而,激发态的染料分子易与电解质发生化学反应,影响电池的稳定性。半导体量子点(QDs)在氧和水存在的条件下较稳定,具有独特的光电特性,如量子尺寸效应、高摩尔消光系数、多激子效应等特性引起了人们的广泛关注。半导体量子点敏化太阳电池(QDC)在结构上类似于DSC,区别在于DSC中的染料分子被固态半导体QDs所取代。利用QDs作为光吸收材料制备半导体量子点敏化太阳电池具有易溶液加工、成本低廉等优点。目前研究较多的半导体QDs吸光材料有 $\text{CdS}$ <sup>[3]</sup>、 $\text{CdSe}$ <sup>[4]</sup>、 $\text{PbS}$ <sup>[5]</sup>、 $\text{PbSe}$ <sup>[6]</sup>、 $\text{Ag}_2\text{S}$ <sup>[7]</sup>、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ <sup>[5]</sup>、有机卤素铅钙钛矿<sup>[8,9]</sup>以及窄带隙

氧化物半导体材料<sup>[10-12]</sup>。在众多吸光材料中,窄带隙氧化物半导体材料除对可见光有一定的吸收外,还具有无毒无害、稳定、成本低廉且制备工艺简单等特点,因此,用窄带隙氧化物半导体材料制备全氧化物太阳电池已成为当今研究热点。钒酸铋( $\text{BiVO}_4$ )是一种环境友好且对可见光有一定吸收的氧化物半导体材料,属于直接带隙半导体,具有相对窄的禁带宽度(2.4eV),在可见光光谱中的短波长(小于500nm)范围内具有很强的吸收<sup>[13]</sup>。具有铁弹性、声光反应、离子电导性等物理特性,并被广泛应用于气体传感器、无毒的黄色颜料和光解水领域<sup>[13]</sup>。此外, $\text{BiVO}_4$ 在太阳电池中也有部分应用。Liu Zhike等<sup>[11]</sup>在导电玻璃上制备了 $\text{BiVO}_4$ 薄膜并将其作为光阳极,用共轭聚合物聚3-己基噻吩(P3HT)作为空穴传输材料制备了光电转换效率为0.08%的固态太阳电池。Zhang Jiyuan等<sup>[10]</sup>用 $\text{BiVO}_4$ 薄膜作为光阳极,结合 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 和 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 电解质制备液态电池的效率分别达到0.36%和0.70%。

本文采用连续离子吸附沉积法(SILAR)在纳米

收稿日期: 2013-09-09

基金项目: 科技部国际科技合作课题(2010DFA64240); 国家重点基础研究(973)发展计划(2011CBA00700); 国家高技术研究(863)发展计划(2011AA050527); 合肥物质科学中心发展计划(2012FXZY006)

通讯作者: 戴松元(1967—),男,博士、教授、973首席科学家,主要从事太阳能材料、器件及应用方面的研究。sydai@nlepu.edu.cn

晶  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜上沉积  $\text{BiVO}_4$  层, 将其用作光吸收材料制备  $\text{BiVO}_4$  氧化物异质结太阳电池。采用紫外可见吸收光谱、XRD 和 TEM 等表征手段深入研究  $\text{BiVO}_4$  前驱体溶液的浓度、pH 值、离子沉积次数以及浸泡处理时间对  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  薄膜的影响, 进而分析这些因素对其电池性能影响的内在原因。

## 1 实验

### 1.1 $\text{BiVO}_4$ 材料制备

采用溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{TiO}_2$  浆料, 制备过程参见文献 [14]。采用丝网印刷法将  $\text{TiO}_2$  浆料印刷到 FTO 玻璃 ( $12\Omega/\square$ ) 上, 在空气中  $510^\circ\text{C}$  烧结 30min, 用台阶仪测得纳米  $\text{TiO}_2$  多孔膜厚度约为  $10\mu\text{m}$ , 然后印刷  $3\mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  大颗粒 ( $400\text{nm}$ ) 作为光散射层。

采用连续离子吸附沉积法在纳米晶  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜上沉积  $\text{BiVO}_4$  层。首先, 配制  $0.01\text{mol/L}$   $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $0.01\text{mol/L}$   $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶液。先将  $\text{BiNO}_3$  溶解到少量乙二醇中, 再加入适量的水, 通过滴加稀  $\text{HNO}_3$  的方法将  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶液的 pH 值调节为 3, 磁力搅拌 2h。  $\text{TiO}_2$  多孔膜先浸渍于  $\text{BiNO}_3$  的水溶液中 30s, 用超纯水冲洗, 吹干; 再将其浸渍于  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  水溶液 30s, 用超纯水冲洗, 吹干。这两步过程完成 1 次 SILAR 循环, 记作 N1。当 SILAR 循环超过 5 次时, 将沉积有  $\text{BiVO}_4$  的  $\text{TiO}_2$  膜在  $500^\circ\text{C}$  高温下烧结 30min。

### 1.2 器件制备

将光阳极和铂对电极用密封膜 (厚  $45\mu\text{m}$ ) 通过热压黏接成夹层结构。将  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液涂覆到 FTO 的导电面上  $420^\circ\text{C}$  热解得到铂对电极。  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  电解质由  $1.0\text{mol/L}$  BMII,  $50\text{mmol/L}$  LiI,  $30\text{mmol/L}$   $\text{I}_2$  与  $0.5\text{mol/L}$  TBP 在乙腈中配制而得。

### 1.3 表征测试方法

采用紫外/可见分光光度计 (U-3900H 型), 日本测试  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  膜的吸收谱; 用高分辨透射电子显微镜 (JEOL-2010, 采日本) 对  $\text{TiO}_2$  进行形貌和显微结构表征; 用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  薄膜的晶粒度及晶相; 采用轮廓仪扫描测试  $\text{TiO}_2$  薄膜的平整度和平均厚度; 电池  $I-V$  特性采用太阳模拟器标准光源 ( $\text{AM1.5}$ ,  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ , Oriol Sol3A, Newport, 美国) 和数字源表 (Keithley2420, 美

国) 组成的测试系统测试。

## 2 结果与讨论

图 1 所示为  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  膜的 XRD 图。所有的  $\text{TiO}_2$  衍射峰均对应  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相 (JCPDS No. 21-1272), 表明所制备的  $\text{TiO}_2$  多孔膜属于  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶相。  $\text{BiVO}_4$  有锆石矿结构的四方晶系 (s-t) 和白钨矿结构的单斜晶系 (s-m) 和四方晶系 (s-t) [15]。  $\text{BiVO}_4$  (s-m) 具有与  $\text{BiVO}_4$  (s-t) 相似的 XRD 图。但  $\text{BiVO}_4$  (s-m) 可通过  $2\theta$  峰在  $15.0^\circ$ 、 $18.5^\circ$ 、 $35.0^\circ$  和  $46.0^\circ$  的分裂峰来区分。从图 1 可看出,  $\text{BiVO}_4$  衍射峰对应标准  $\text{BiVO}_4$  单斜晶相 (JCPDS No. 83-1699), 这表明  $\text{BiVO}_4$  敏沉积到  $\text{TiO}_2$  膜后, 经高温烧结后, 呈现  $\text{BiVO}_4$  (s-m) 白钨矿单斜晶相。图 2 所示为  $\text{BiVO}_4$  沉积 5 次之后  $\text{TiO}_2$  膜的 TEM 图, 可清晰地看到许多  $\text{BiVO}_4$  颗粒均匀分散在  $\text{TiO}_2$  颗粒表面。

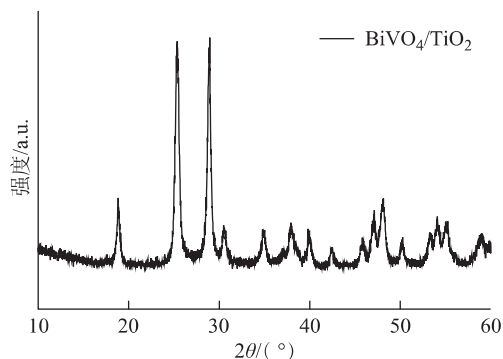


图 1  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  膜的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of  $\text{BiVO}_4$  on porous  $\text{TiO}_2$  film

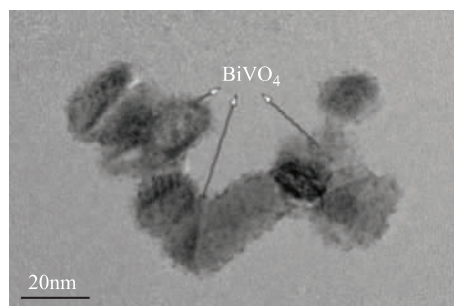
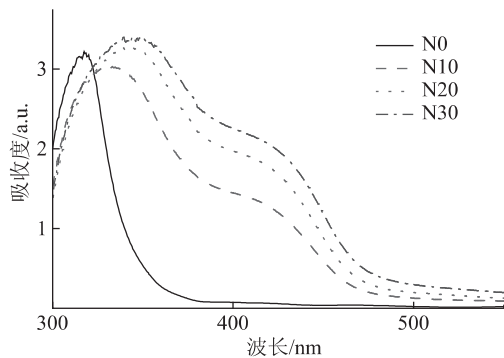


图 2  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  膜的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of  $\text{BiVO}_4$  on porous  $\text{TiO}_2$  film

为了研究  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  薄膜电极的光学吸收特性, 测试在不同 SILAR 次数下,  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  膜电极的紫外可见吸收光谱, 如图 3 所示。从图 3

可看出,在 375nm 处的吸收峰,归属于  $\text{TiO}_2$  吸收边,在可见光范围内无吸收是由于  $\text{TiO}_2$  较宽的能带隙 (3.2eV)。  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  膜在可见光光谱短波长 (小于 500nm) 处出现很强的吸收带,这归因于  $\text{BiVO}_4$  能带隙  $E_g$  为 2.4eV。在紫外可见吸收谱 350~500nm 范围内随 SILAR 循环次数的累加而增加,  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$  薄膜吸收强度也随 SILAR 循环次数的累加而变强,这表明沉积在  $\text{TiO}_2$  膜上的  $\text{BiVO}_4$  量逐渐增多。



$C_{(\text{BiNO}_3)_3} = 0.01 \text{ mol/L}$ ,  $C_{\text{NH}_4\text{VO}_3} = 0.01 \text{ mol/L}$ ,  
 $\text{pH}_{\text{NH}_4\text{VO}_3} = 3$ ; 处理时间 30s

图 3  $\text{BiVO}_4$  敏化  $\text{TiO}_2$  膜的紫外可见吸收光谱

Fig. 3 UV-vis absorption spectra of  $\text{TiO}_2$  electrodes sensitized with various  $\text{BiVO}_4$

表 1 所示为电池性能参数,不同 SILAR 次数对电池的短路电流  $J_{sc}$ 、开路电压  $V_{oc}$ 、填充因子  $FF$  和电池效率  $\eta$  有明显影响。随着沉积次数的累加,  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  先增大后减小。在沉积次数为 20 时,  $J_{sc}$  达到最大值,由原来的  $0.07 \text{ mA/cm}^2$  增大到  $1.78 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\eta$  达到 0.32%。然而,继续增加 SILAR 循环次数,  $J_{sc}$  有减小的趋势,在沉积次数为 30 时,  $J_{sc}$  减小到  $0.89 \text{ mA/cm}^2$ ,其原因可能与  $\text{TiO}_2$  多孔膜孔径有关。过多沉积  $\text{BiVO}_4$  缩小了  $\text{TiO}_2$  多孔膜电极的孔径,阻碍了电解质的渗透,导致电流密度降低。

表 1 电池的光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic data of  $\text{BiVO}_4$ -QD solar cells with different SILAR cycles

沉积次数	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$FF$	$\eta/\%$
0	0.43	0.07	0.52	0.02
10	0.46	0.59	0.35	0.10
20	0.53	1.78	0.33	0.32
30	0.48	0.89	0.35	0.15

注: 电池有效面积为  $0.25 \text{ cm}^2$ 。

### 3 结 论

本文采用 SILAR 法将窄带隙半导体氧化物  $\text{BiVO}_4$  沉积到纳米多孔  $\text{TiO}_2$  膜上,首次制备了  $\text{BiVO}_4$ -敏化纳米多孔  $\text{TiO}_2$  太阳电池,未使用任何模板或有机表面活性剂,制备工艺简单、环境友好。利用 XRD、TEM 表征手段证实了制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜属于  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶相,均匀分散在纳米多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜上的  $\text{BiVO}_4$  属于白钨矿单斜晶相。随着沉积次数增加,  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$  薄膜在可见光短波长处吸收逐渐增强,当沉积 20 次时,电池短路电流密度和电池效率分别达到  $1.78 \text{ mA/cm}^2$  和 0.32%。之后,随着  $\text{BiVO}_4$  沉积次数继续增加,电池的效率呈现减小趋势。本文利用窄带隙氧化物半导体  $\text{BiVO}_4$  作为光俘获材料制备氧化物半导体敏化太阳电池,该结果为全氧化物太阳电池的应用研究提供了一定的基础。

#### [参考文献]

- [1] O'regan Brian, Grätzel Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films [J]. Nature, 1991, 353(6346): 737—740.
- [2] Yella Aswani, Lee Hsuan-Wei, Tsao Hoi Nok, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency [J]. Science, 2011, 334(6056): 629—634.
- [3] Sun Wen-Tao, Yu Yuan, Pan Hua-Yong, et al. CdS quantum dots sensitized  $\text{TiO}_2$  nanotube-array photoelectrodes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(4): 1124—1125.
- [4] Robel István, Subramanian Vaidyanathan, Kuno Masaru, et al. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic  $\text{TiO}_2$  films [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(7): 2385—2393.
- [5] Rath Arup K, Bernechea Maria, Martinez Luis, et al. Solution-processed heterojunction solar cells based on p-type PbS quantum dots and n-type  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanocrystals [J]. Advanced Materials, 2011, 23(32): 3712—3717.
- [6] Liu Yao, Gibbs Markelle, Puthussery James, et al. Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids [J]. Nano Letters, 2010, 10(5): 1960—1969.
- [7] Tubtimtae Auttasit, Wu Kun-Lun, Tung Hao-Yu, et

- al. Ag<sub>2</sub>S quantum dot-sensitized solar cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12 ( 9 ): 1158—1160.
- [8] Im Jeong-Hyeok, Lee Chang-Ryul, Lee Jin-Wook, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011, 3( 10 ): 4088—4093.
- [9] Noh Jun Hong, Im Sang Hyuk, Heo Jin Hyuck, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. *Nano Letters*, 2013, 13( 4 ): 1764—1769.
- [10] Zhang Jiyuan, Luo Wenjun, Li Wei, et al. A dye-free photoelectrochemical solar cell based on BiVO<sub>4</sub> with a long lifetime of photogenerated carriers [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 22: 49—52.
- [11] Liu Zhike, Yan Feng. The application of bismuth-based oxides in organic-inorganic hybrid photovoltaic devices [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95( 6 ): 1944—1948.
- [12] Somekawa Shouichi, Kusumoto Yoshihumi, Abdulla-Al-Mamun Md, et al. Wet-type Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar cells based on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by laser ablation: Drastic temperature effect [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11( 11 ): 2150—2152.
- [13] Walsh Aron, Yan Yanfa, Huda Muhammad N, et al. Band edge electronic structure of BiVO<sub>4</sub>: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21( 3 ): 547—551.
- [14] Hu Linhua, Dai Songyuan, Weng Jian, et al. Microstructure design of nanoporous TiO<sub>2</sub> photoelectrodes for dye-sensitized solar cell modules [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111( 2 ): 358—362.
- [15] Tokunaga Saimi, Kato Hideki, Kudo Akihiko. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO<sub>4</sub> with scheelite structure and their photocatalytic properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13( 12 ): 4624—4628.

## QUANTUM DOTS SENSITIZED SOLAR CELLS BASED ON OXIDE HETEROJUNCTION

Li Yi<sup>1,2</sup>, Zhang Jia<sup>3</sup>, Liu Feng<sup>2</sup>, Wei Junfeng<sup>2</sup>, Zhu Jun<sup>2</sup>, Tang Junwang<sup>4</sup>, Hu Linhua<sup>2</sup>, Dai Songyuan<sup>2,5</sup>

(1. Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 4. University College London,

London WC1E 7JE, UK, 5. School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** The nanocrystalline porous TiO<sub>2</sub> film sensitized with bismuth Vanadate ( BiVO<sub>4</sub>) quantum dots ( QDs) were prepared by a simple successive ionic layer adsorption and reaction deposition technique ( SILAR). The influence of the concentration of the reactant solutions, number of ion-deposition cycles and the treatment time on the kinetics of layer growth on TiO<sub>2</sub> films were studied by UV-vis, XRD, and TEM techniques. When Bi( NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> were used as the reactants, with pH = 3, the number of ion-deposition cycles are 20, the assembled BiVO<sub>4</sub> solar cells yield a power conversion efficiency of 0.32% and a short-circuit current density of 1.78mA/cm<sup>2</sup> under AM 1.5 illumination. It is found that BiVO<sub>4</sub> can be used as an efficient sensitizer for solar cells.

**Keywords:** solar cells; quantum dots; bismuth vanadate; successive ionic layer adsorption reaction deposition