

电沉积处理与染料敏化纳米薄膜太阳能电池的优化^{*}

徐炜炜 戴松元[†] 方霞琴 胡林华 孔凡太 潘 旭 王孔嘉

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

(2005 年 3 月 10 日收到; 2005 年 7 月 6 日收到修改稿)

采用阳极氧化水解法对染料敏化纳米 TiO₂ 薄膜太阳能电池的光阳极进行不同方式的电沉积优化处理. 借助 x 射线衍射仪对处理后的样品进行分析, 通过超高分辨率场发射扫描电子显微镜对导电玻璃以及电沉积处理前后纳米多孔薄膜表面进行了粒径和形貌的扫描. 染料敏化太阳能电池实验测试结果表明, 电沉积处理和修饰后可以明显提高光生电子的收集率, 增大短路电流密度, 提高电池效率.

关键词: 纳米 TiO₂, 染料敏化, 电沉积, 太阳能电池

PACC: 8630J, 8270G, 8610K

1. 引 言

基于硅、砷化镓等半导体材料的太阳能电池, 由于其复杂的工艺和昂贵的价格, 在我国实现民用化和产业化存在一定的难度. 随着半导体光电化学的发展和纳米技术的进步, 染料敏化纳米薄膜太阳能电池(DSCs)的研究在 20 世纪 90 年代初取得了重大突破. 1991 年 Grätzel 研究小组把平板电极改换成纳米多孔薄膜电极以后, 电池的光电转换效率达到 7.1%^[1]. 这一突破性进展为研究 DSCs 开辟了新天地, 特别是对未来工业化生产提供了新思路. 目前实验室电池的最高光电转换效率达到 11.04%^[2]. 我所研究小组在大面积 DSCs 纳米薄膜微结构和工艺制作上做了大量的实验和研究工作^[3,4], 制备出的单片太阳能电池(15 cm × 20 cm)的光电转换效率已稳定在 5% 以上, 组装成 45 cm × 80 cm 的电池板, 室外测试效率达到 5.5% 以上, 已接近实用化水平, 为将来工业化生产打下了良好的基础.

如何进一步提高光电转换效率是 DSCs 研究目前面临的主要问题之一, 而纳米多孔薄膜的性能作为影响 DSCs 性能的一个重要因素, 国内外众多研究机构都尝试通过对纳米多孔薄膜进行物理、化学等优化处理方法来提高 DSCs 的光电转换性能. 这其中包括用 TiCl₄^[5,6]、异丙氧醇钛^[6]、酸^[7]等处理多孔薄

膜电极, 提高薄膜表面态密度, 使表面活化, 以改善电子在纳米多孔薄膜中的传输性能; 通过用有催化性能的过渡金属、稀土元素等对 TiO₂ 薄膜进行掺杂^[8,9], 改变 TiO₂ 薄膜中费米能级、杂质能级及深能级结构, 以此来抑制电子-空穴对的复合, 使之更有利于电子的传输和转移, 提高 DSCs 的光电转换效率.

本文将采用阳极氧化水解法对 DSCs 光阳极进行修饰, 从改善导电玻璃(TCO)与纳米薄膜的电学接触以及薄膜本身电接触方面, 来改善电子在多孔膜内的传输性能, 提高电极对电子的收集效率. 讨论采用阳极氧化水解法电沉积处理后的薄膜电极对 DSCs 光伏性能的影响. 实验结果表明, 三种不同的优化方式都明显提高了电池的短路电流密度和光电转换效率.

2. 实 验

2.1. 阳极氧化法电沉积 TiO₂ 薄膜

阳极氧化水解法电沉积制备纳米 TiO₂ 薄膜, 采用两电极体系, 工作电极为 TCO(F:SnO₂), 对电极为 Pt 片. 首先将 0.1 g NaCl 加入到 70 g 高纯水(除氧)搅拌, 滴入 3.9 g 用 Zn 颗粒处理数天的 TiCl₃ 盐酸溶液. 将已除氧的饱和 NaHCO₃ 溶液加入到 TiCl₃ 溶液

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000028206)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

中,调整 pH 值至 2.2. pH 值是影响电沉积速度和薄膜质量的关键因素. pH 值过高则溶液极不稳定,容易产生沉淀; pH < 2.0 则电流过小,不利于电沉积. 除氧和 Zn 处理的作用主要是抑制溶液中 Ti^{4+} 的生成. TCO/ $TiCl_3(aq)$, H^+/Pt 构成一个原电池(aq 表示 Ti^{3+} 以水溶液的形式存在). Ti^{3+} 水解形成 $TiOH^{2+}$ 单羟基中间体,通过阳极氧化进而生成 $Ti(IV)$ 聚合物,其分子结构如图 1 所示.

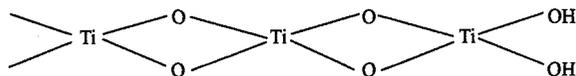
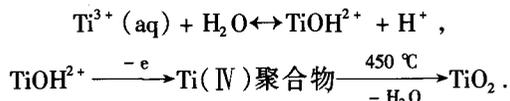


图 1 $Ti(IV)$ 聚合物结构图

通过控制反应时间、电流大小以及两电极之间的距离来控制电沉积在 TCO 电极上的 $Ti(IV)$ 水化薄膜的厚度和质量. $Ti(IV)$ 水化薄膜分别用 0.1 mol/L HCl 溶液、乙醇溶液和高纯水清洗. 室温下干燥 0.5 h, 100 °C 干燥箱中放置 0.5 h, 最后经过 450 °C 空气气氛下烧结 1 h, 即得 TiO_2 薄膜电极. 该方法得出的纳米 TiO_2 薄膜致密、纯度高、附着力强. 整个反应过程可以用如下方程式来表示^[10]:



第一个反应方程式中 Ti^{3+} 水解形成 $TiOH^{2+}$ 单羟基中间体的反应过程比较快, 第二个反应方程式中由 $TiOH^{2+}$ 单羟基中间体生成 $Ti(IV)$ 聚合物的过程相对比较缓慢.

2.2. 纳米 TiO_2 浆料的制备

本文实验中所用到的纳米 TiO_2 均采用溶胶-凝胶法制备. 通过控制 pH 值、高压釜热处理时间和时间可以得到不同的晶粒度、孔洞率和晶型的纳米 TiO_2 , 详细制作过程以及不同参数对 DSCs 性能的影响可参阅文献[11—14]. 另外, 我们在粒径约为 300 nm 的锐钛矿型 TiO_2 (Fluka 公司产品) 粉体中, 加入一定量的表面活性剂和粘结剂制成浆料, 经丝网印刷得到一层约为 3 μm 厚的大颗粒反射层. 加印大颗粒反射层, 可以使得入射的太阳光在多孔膜内多次被散射, 有助于被染料充分吸收, 提高对太阳光的利用率.

2.3. 电池的制作

纳米 TiO_2 多孔薄膜、染料、电解液的制备和电

池的组装可参见文献[6, 15]. 简言之, 就是采用丝网印刷技术将 TiO_2 浆料印刷到透明 TCO 上, 在 450 °C 的空气气氛下烧结 30 min, 即可得到纳米 TiO_2 多孔薄膜. 待薄膜冷却后浸泡至浓度为 5.0×10^{-4} mol/L N719 染料 (bis (tetrabutylammonium) cis-dithiocyanatobis (2, 2'-bipyridine-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium(II)) 的无水乙醇溶液中, 避光浸泡 24 h. 在透明 TCO 上喷涂 H_2PtCl_6 , 置于空气中 410 °C 下烧结 20 min 作为对电极. 利用光阳极和对电极制备电池, 注入电解质, 密封后作为实验电池.

3. 表征测试方法

采用日本理光公司生产的 D/Max-3B 型 x 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu 靶, 40 kV, 100 mA), 对粉末样品进行结构分析. 采用 Ambios 公司生产的 XP-2 型轮廓仪加以接触式扫描, 观察纳米多孔薄膜的粗糙度和平均厚度. 利用 FEI 公司生产的 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察处理前后电池光阳极 TiO_2 薄膜表面纳米颗粒的粒径和形貌.

DSCs 的 $I-V$ 特性曲线的测试是利用中国科学院长春光学精密机械研究所制造的标准光源 (氙灯, 300SQ, 光斑面积 30 cm \times 30 cm, 光强不均匀性小于 3%, AM1.5, 100 mW/cm²) 和美国 Keithley 2420 型数字源表, 通过 Testpoint 伏安特性测试软件自动完成性能的测试和数据输出. 光强 (100 mW/cm²) 由标准单晶硅电池来校准. 得到电池的开路电压 V_{oc} 、短路电流 I_{sc} 、填充因子 F 以及光电转换效率 η 等相关参数.

4. 实验结果及讨论

在实验中我们采用阳极氧化法对光阳极进行三种不同方式的电沉积. 方式 I, 先在 TCO 上电沉积一层致密膜, 厚度为 50 nm (见表 1), 再通过丝网印刷多孔膜. 方式 II, 先在 TCO 上电沉积一层致密膜, 再经丝网印刷多孔膜, 最后对整个多孔膜再进行电沉积. 方式 III, 先在 TCO 上丝网印刷多孔膜, 再对多孔膜进行电沉积.

图 2 中 XRD 分析结果表明, 电沉积致密的 TiO_2 层为锐钛矿相纳米颗粒, 且无明显杂质峰出现. 通过谢乐公式

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

计算得出其晶粒尺寸为 19 nm. 通过溶胶-凝胶法制

表1 薄膜的不同处理方式对 DSCs 电池性能的影响

电池编号	V_{oc}/V	$J_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$	F	$\eta/\%$	处理方式	膜厚 d/nm	沉积时间 t/min
1	0.65	14.34	0.69	6.48	未处理		
2	0.66	14.71	0.69	6.73	方式 I	50	
3	0.68	15.20	0.70	7.18	方式 II	50	20
4	0.66	14.83	0.70	6.75	方式 III		20

备的 TiO_2 亦为锐钛矿相,晶粒大小为 23.7 nm,图 2 中溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 ,在衍射角 2θ 为 31° 左右有微弱小峰出现,这可能是由于浆料制备时引入杂质所致.图 3 为轮廓仪测得的在 TCO 衬底上电沉积致密层后再经丝网印刷纳米 TiO_2 多孔薄膜作为光阳极的膜厚分布图.由图 3 可见,膜的平整度较好,平均膜厚约为 18 μm .

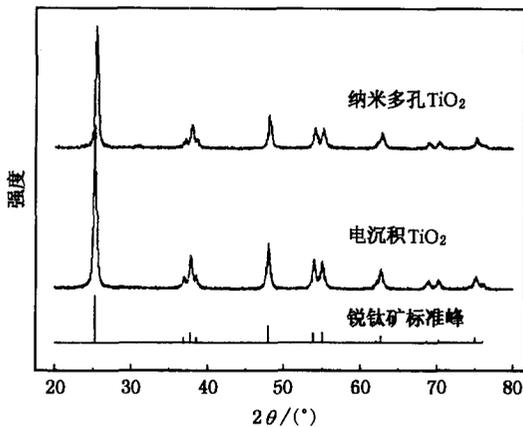
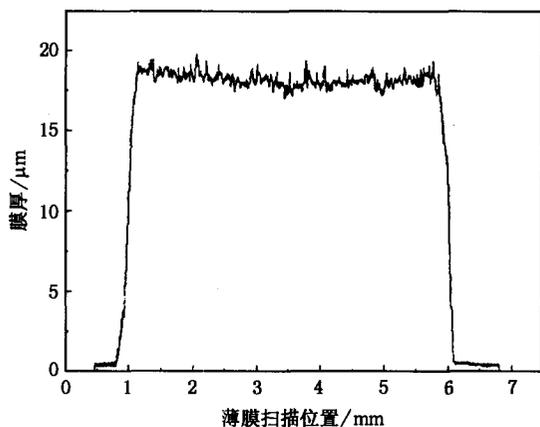
图2 电沉积致密 TiO_2 以及丝网印刷多孔纳米 TiO_2 的 XRD 谱

图3 薄膜厚度及表面分布图

图 4 为超高分辨 FE-SEM 对导电玻璃基底和几种多孔薄膜表面进行扫描而得到的形貌图.图 4(a) 为 TCO 基底 SnO_2 层的表面形貌, SnO_2 颗粒棱角清

晰,呈四方晶型.图 4(b)为 TCO 上电沉积一层锐钛矿 TiO_2 薄膜,可以看出烧结后薄膜非常致密.图 4(c)为在丝网印刷的 TiO_2 薄膜上进行电沉积并烧结后的表面形貌,可以明显看出纳米膜仍呈多孔结构,表面颗粒较均匀,颗粒尺寸约为 20—30 nm.该纳米膜在 DSCs 中承担着吸附染料和传输电子的双重作用.图 4(d)显示了大颗粒反射层的形貌.

表 1 中给出了经不同方式处理后得到的电池测试数据,这些数据为 4 块电池测试取平均后的结果.从实验的测试结果看,采用阳极氧化法对光阳极进行处理后与未处理的电池相比,其填充因子 F 变化不是很明显,但短路电流密度 J_{sc} 和效率 η 都明显增大,开路电压 V_{oc} 也有了一定的提高,电池得到较好的优化.我们认为开路电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 以及电池效率 η 的改善可以从被染料吸收的太阳光与总的入射光强之比 $LHE(\lambda)$ 、染料激发态电子注入到氧化物导带上的概率 ϕ_{inj} 、收集效率 η_c . 这三个方面来考虑^[16].

方式 I,在 TCO 上电沉积 50 nm 的致密层后,短路电流密度 J_{sc} 从 $14.34 mA/cm^2$ 提高到 $14.71 mA/cm^2$,这主要是由于阳极氧化法电沉积的 TiO_2 薄膜高纯、致密,与 TCO 有较强的附着力.在致密层上面丝网印刷多孔 TiO_2 薄膜,由于多孔膜与致密膜属于同种物质,有良好的晶格匹配性,比纯粹多孔 TiO_2 膜与 TCO 接触更好,这样可以有效地将 TiO_2 导带上的电子及时导出.电沉积的致密 TiO_2 薄膜起着连接 TCO 与多孔 TiO_2 薄膜之间的桥梁作用,而且不加致密层之前,由于孔洞的影响多孔膜与 TCO 有效接触面积小,TCO 有些部分暴露在电解质溶液中,很容易产生电解质溶液中的 I_3^- 离子与 SnO_2 导带电子的复合损失.覆盖一层致密层之后能有效地减少电荷复合反应的发生,提高了电子的收集效率 η_c ^[16],增大短路电流密度 J_{sc} .

方式 III 中由于多孔 TiO_2 膜与 TCO 之间没有增加致密层,其接触程度不如方式 I,但在整个 TiO_2

多孔膜的大颗粒反射层上电沉积,其机理和效果类似于 $TiCl_4$ 处理^[17]. $TiCl_3$ 溶液中的钛离子形成 $Ti(IV)$ 聚合物吸附和堵塞于多孔膜上,经过高温烧结后形成 TiO_2 颗粒.由于一部分电沉积生成 TiO_2 颗粒占据了多孔膜中颗粒与颗粒间的空隙,增大了纳

米粒子之间的接触面积,使多孔膜中原本接触性不是很好的纳米粒子有了更好的电学接触,从而有利于电子在纳米粒子之间的传输,减少了光生电子与电解质溶液中的 I_3^- 的复合概率,提高了光电流.电池测试结果表明电流密度 J_{sc} 提高到 14.83 mA/cm^2 .

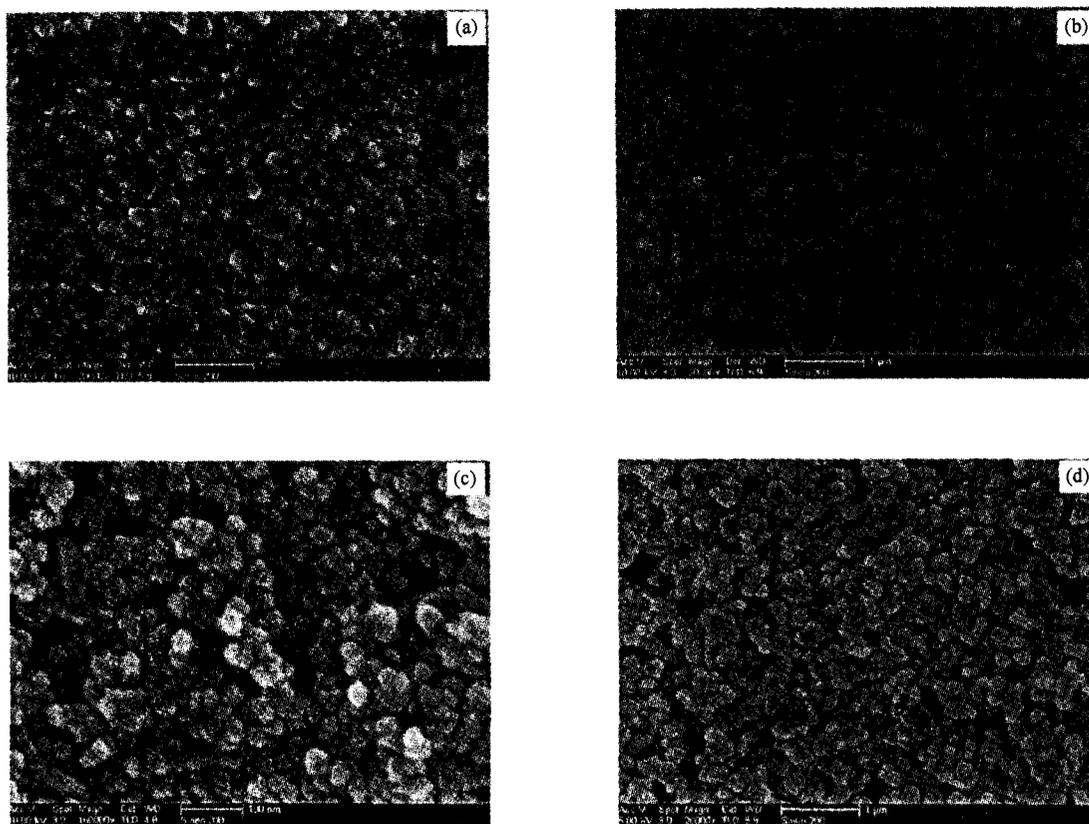


图 4 样品 FE-SEM 扫描照片 (a)TCO 基底 SnO_2 层的表面形貌,(b)在 TCO 上电沉积一层锐钛矿 TiO_2 薄膜,(c)在丝网印刷的 TiO_2 薄膜上电沉积并烧结后的表面形貌,(d)大颗粒反射层的形貌

方式 II,在多孔薄膜丝网印刷前后都进行电沉积处理,综合了方式 I 和方式 III 各自的优点,应该属于效果最好的一种方式.电池测试结果也与理论分析完全符合,电流密度从 14.34 mA/cm^2 提高到 15.20 mA/cm^2 ,比未处理前增大了 6%,光电转换效率 η 从 6.48% 提高到 7.18%,增加了 0.70%.

三种处理方式都对电池的开路电压 V_{oc} 有不同程度的提高,这可能是由于短路电流 I_{sc} 增大后, TiO_2 导带的电子浓度亦增大,使得费米能级趋于负向移动,因此 TiO_2 费米能级与电解质的氧化-还原电势之间差别更大,开路电压也就相应提高了.

最后,从电子可能的复合途径来考虑. TiO_2 导带中的电子可能与氧化态染料复合,可能与电解质中 I_3^- 发生电荷复合反应,可能与价带空穴复合,亦

可能通过自身的辐射和非辐射衰减而损失掉. DSCs 工作原理如图 5 所示,图中的虚线箭头反映了电荷

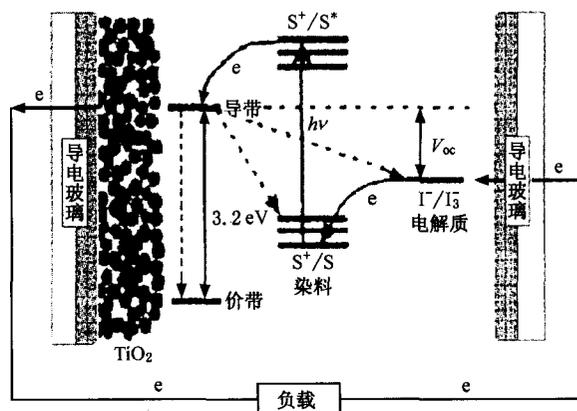


图 5 电池工作原理示意图

复合反应产生暗电流的几个主要途径.美国再生能源实验室 Schlichthörl 等^[18]用实验证明其中与电解质 I_3^- 发生电荷复合反应是 TiO_2 导带电子损失的主要途径,这个反应主要经表面态进行.正如深能级缺陷往往成为电子-空穴复合中心一样,位于禁带中的表面态促进了导带电子与电解质复合反应.如果薄膜中纳米 TiO_2 颗粒间接触松散或 TiO_2 膜与 TCO 之间接触不紧密就会使得光生电子不能及时导出,在膜中传输的时间过长,从而加速其与电解质发生电荷复合反应,增大了暗电流.上述讨论的三种方式最终正是减弱了电荷复合反应而使得电池的性能得到改善.

5. 结 论

采用阳极氧化水解法的二电极体系对 DSCs 的光阳极进行不同方式的电沉积处理.经 XRD 分析表明,电沉积的薄膜层为锐钛矿相纳米 TiO_2 ,晶粒尺寸为 19 nm,溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 亦为锐钛矿相,晶粒尺寸为 23.7 nm. FE-SEM 观察到在纳米多孔膜上进行电沉积烧结后的 TiO_2 颗粒尺寸为 20—30 nm.实验表明,DSCs 的光阳极经电沉积优化处理后,开路电压有所提高,短路电流密度和光电转换效率明显增大.短路电流密度比未处理前最大提高了 6%,电池效率从 6.48% 提高到 7.18%.

- [1] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Grätzel M 2004 *J. Photochem. Photobio. A; Chem.* **164** 3
- [3] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese)[胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
- [4] Dai S Y, Kong F T, Hu L H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese)[戴松元、孔凡太、胡林华等 2005 物理学报 **54** 1919]
- [5] Zhang D S, Liu Y, Wang W B *et al* 2000 *Chin. Sci. Bull.* **45** 929 (in Chinese)[张东社、刘尧、王维波等 2000 科学通报 **45** 929]
- [6] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I *et al* 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382
- [7] Hao S C, Wu J H, Fan L Q *et al* 2004 *Solar Energy* **76** 745
- [8] Yang S M, Huang Y Y, Huang C H *et al* 2002 *Chem. Mater.* **14** 1500
- [9] Yang S M, Li F Y, Huang C H 2003 *Sci. China B* **33** 59 (in Chinese)[杨术明、李富友、黄春辉 2003 中国科学 B **33** 59]
- [10] Kavan L, O'Regan B, Kay A *et al* 1993 *J. Electroanal. Chem.* **346** 291
- [11] Wang R B, Dai S Y, Wang K J 2002 *Funct. Mater.* **3** 296 (in Chinese)[王瑞斌、戴松元、王孔嘉 2002 功能材料 **3** 296]
- [12] Dai S Y, Wang K J 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 953
- [13] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2135 (in Chinese)[胡林华、戴松元、王孔嘉 2003 物理学报 **52** 2135]
- [14] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 493
- [15] Zakeeruddin S M, Liska P, Grätzel M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1825
- [16] Grätzel M 1995 *Proc. Indian Acad. Sci.* **6** 607
- [17] Zeng L Y, Dai S Y, Wang K J *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1835
- [18] Schlichthörl G, Huang S Y, Sprague J *et al* 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 8141

Optimization of photoelectrode introduced to dye-sensitized solar cells by anodic oxidative hydrolysis *

Xu Wei-Wei Dai Song-Yuan[†] Fang Xia-Qin Hu Lin-Hua Kong Fan-Tai Pan Xu Wang Kong-Jia

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

(Received 10 March 2005; revised manuscript received 6 July 2005)

Abstract

The influence of three different modification methods on the photoelectrode introduced to dye-sensitized solar cells by anodic oxidative hydrolysis of acidic aqueous TiCl_3 solutions was investigated. X-ray diffraction analysis shows that the nanocrystalline TiO_2 prepared by sol-gel and electrodeposition is anatase. The average nanocrystalline size of TiO_2 prepared by electrodeposition is 19 nm and that by sol-gel method is 23.7 nm. The surface structure of the nanoporous TiO_2 films and TCO glass are observed by field-emission scanning electron microscopy before and after electrodeposition. It is found that the short-current density and the photoelectric conversion efficiency of dye-sensitized solar cells are improved a lot through these different methods.

Keywords: nanocrystalline TiO_2 , dye-sensitization, electrodeposition, solar cell

PACC: 8630J, 8270G, 8610K

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028206).

[†] Corresponding author. E-mail: sydai@ipp.ac.cn