

染料敏化太阳能电池光阳极修饰的机理研究

徐炜炜, 余晨辉

(南通大学 专用集成电路设计重点实验室, 江苏 南通 226019)

摘要:为改善染料敏化太阳能电池(DSC)的光电性能,采用TiO₂溶胶以3种不同方式修饰DSC的光阳极.采用强度调制光电流/光电电压谱(IMPS/IMVS)技术研究了溶胶修饰对电子传输与复合特性的影响.在等效电路的基础上采用数值拟合方法对系统电阻 R_s 及并联电阻 R_{sh} 进行计算.结果表明:溶胶修饰光阳极有效地增大了电子寿命 τ_n ,缩短了电子传输平均时间 τ_d ,增大了光生电荷电量 Q_{oc} ,提高了电子收集效率 η_c .溶胶修饰后DSC等效电路中 R_s 减小, R_{sh} 增大.研究表明,溶胶修饰有效地改善了光生电子的产生、注入、传输以及收集性能,提高了DSC效率.

关键词: 太阳能电池;染料敏化太阳能电池;溶胶修饰;电子传输;等效电路

中图分类号: TN304

文献标志码: A

文章编号: 1673-2340(2014)03-0001-05

Study on the Mechanism of Anode Modification of Dye-Sensitized Solar Cell

XU Weiwei, YU Chenhui

(Key Lab of ASIC Design, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: To improve the photoelectric properties of dye-sensitized solar cells (DSC), the anodes were modified by TiO₂ sol with three different modification methods. The mechanisms of the electron transport and recombination of DSCs with and without TiO₂ sol treated were researched by intensity-modulated photocurrent and photovoltage spectroscopy (IMPS/IMVS). On the basis of the equivalent circuit, the numerical simulation calculation was used to research the shunt resistance (R_{sh}) and the series resistance (R_s). The results indicate that after TiO₂ sol modifications, the electron lifetime (τ_n), the photoinduced charge (Q_{oc}) and the electron collection efficiency (η_c) increase, while the electron transit time (τ_d) decreases. The numerical simulation calculations show that DSCs have good performance with the high shunt resistance (R_{sh}) and the low series resistance (R_s) after the different modifications. So, the sol modifications effectively improve the performances of the electron generation, injection, transfer and collection, and increase the efficiency of DSC.

Key words: solar cell; dye-sensitized solar cell; sol modification; electronic transmission; equivalent circuit

自 1991 年瑞士洛桑高等工业学校(EPFL)的 Grätzel 教授研究小组发明的光电转换效率 7.1%的具有特殊“三明治”结构的染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cell, DSC)^[1]以来, DSC 因其独特的

收稿日期: 2014-06-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CBA00700); 国家自然科学基金项目(11104150); 江苏省高校自然科学研究重大项目(14KJA510005)

作者简介: 徐炜炜(1980—), 女, 讲师, 主要研究方向为半导体纳米材料的物理化学特性. E-mail: xuww@ntu.edu.cn

光电转换机制, 以及环境友好、工艺简单、成本低廉等优势成为具有大规模应用前景的低价高效太阳能电池之一, 备受广泛关注^[2-4]. 光电转换效率和稳定性一直是 DSC 实用化过程中 2 个至关重要的因素. 目前 AM1.5 标准光强下的最高光电转换效率已达到 12.3%^[5]. 在提高 DSC 光电转换效率方面, 优化纳米半导体薄膜电极的性能已经成为行之有效的途径. 从微观角度而言, 纳米半导体微结构中, 颗粒的堆积和排布形成了众多的界面和表面的接触, 这些接触界面在一定程度上决定了薄层中的电荷转移和传输动力学过程. 为进一步优化光阳极界面和表面的接触性能, 国内外众多研究机构采取了多种表面修饰方法, 如采用 TiCl_4 ^[6-7]、阳极氧化法电沉积^[8]等来处理多孔薄膜电极, 以改善电子从染料激发态注入到多孔膜内直至被导电玻璃收集过程中的传输性能. 以上方法在提高短路电流以及光电转化效率方面确实取得了较好的效果.

改善 DSC 光阳极表面和界面特性, 提高 DSC 光伏性能是优化研究工作的最终目的. 本文采用 TiO_2 溶胶作为主要试剂来修饰电极, 并将其以不同的方式处理纳米半导体光阳极. 区别于文献^[6-7]中的优化方式, TiO_2 溶胶是在纳米 TiO_2 浆料制备的过程中获得的, 从而避免了引入其他实验试剂. 借助强度调制光电流/光电压谱 (IMPS/IMVS) 技术来研究表面修饰前后 DSC 微观性能的变化机制. 并基于等效电路基础进行数值模拟计算, 探讨 DSC 微结构与电子传输特性之间的关系.

1 实验研究

1.1 样品制备

采用一定浓度的 TiO_2 溶胶对半导体光阳极进行不同方式的处理. 半导体光阳极的主要组成部分是纳米 TiO_2 多孔薄膜, 该多孔膜可以通过溶胶-凝胶法来制备^[9]. 纳米 TiO_2 浆料、染料、电解质的制备以及电池的组装可以参考文献^[10]. 用作修饰的 TiO_2 溶胶浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可以在制备纳米 TiO_2 浆料的过程中提取部分以备用. 电池样品共分为 4 组: 样品 A 为未经任何修饰的标准电池; 样品 B 为采用 TiO_2 溶胶对光阳极的导电玻璃 TCO 进行修

饰; 样品 C 为采用 TiO_2 溶胶对光阳极的纳米 TiO_2 多孔膜进行修饰; 样品 D 为采用 TiO_2 溶胶对光阳极的 TCO 和 TiO_2 多孔膜同时修饰. 溶胶修饰是将烧结后的 TCO 或者 TiO_2 多孔膜放入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO_2 溶胶中, 在马弗炉中 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下浸渍 30 min, 取出、冲洗, 吹干. 然后在马弗炉中 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下烘干. 最后经过 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烧结得到半导体薄膜电极, 并将 4 组不同的电极制备成实验电池样品.

1.2 测试方法

采用由电池测试标准光源 (Oriel Sol 3A, AM1.5, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, USA) 及数字源表 (Keithley2420, USA) 组成的伏安特性测试系统对 DSC 的伏安特性进行测试. 测试有效面积为 0.09 cm^2 . 采用可控强度调制光谱仪 CIMPS (Zahner, Germany) 对强度调制光电流/光电压谱 (IMPS/IMVS) 进行测试. 测试时, 入射光从 DSC 光阳极方向照射. 测试光源由 Expot 驱动的波长为 610 nm 的 LED 提供, 光强 AM1.5, 调制光强振幅约为背景光强的 10%, 频率范围 $0.1\sim 3\ 000 \text{ Hz}$.

1.3 实验结果与讨论

1.3.1 光阳极修饰对 $I-V$ 特性的影响

采用不同方式对光阳极纳米 TiO_2 薄膜进行溶胶修饰, 制备成电池后测得的光伏性能参数如表 1 所示.

由表 1 中实验电池的光伏特性数据可知, 导电玻璃和纳米 TiO_2 多孔薄膜经溶胶不同方式修饰后其短路电流和光电转换效率均有明显的改善. 样品 B 中, 溶胶修饰导电玻璃, TiO_2 溶胶附着于导电膜, 经过高温烧结后生成一层致密的 TiO_2 纳米层. 该氧化层覆盖了暴露于电解质溶液中的导电玻璃空隙, 减少了 TCO 导电膜附近光生电子与电解质溶液中 I_3^- 离子的复合. 氧化层与纳米多孔 TiO_2 薄膜成分相同, 两者有着很好的晶格匹配性, 改善了导电玻璃与 TiO_2 多孔薄膜的界面接触, 使得光生电子向外电路的传输路径更通畅. 样品 C 中, 溶胶修饰纳米 TiO_2 多孔薄膜后, 小粒径 TiO_2 溶胶附着于多孔膜颗粒上, 增强了纳米颗粒间的电学接触, 有利于光生电子从激发态染料向 TiO_2 导带的注入以及纳米多孔薄膜内的电子输运. 其伏安特性表明,

表 1 不同方式溶胶修饰对 DSC 光伏性能的影响

电池	V_{oc}/V	I_{sc}/mA	FF	$\eta/\%$	τ_n/s	τ_d/s	$Q_{oc}/(\mu C \cdot cm^{-2})$
样品 A	0.68	1.202	0.66	6.07	0.044 6	0.007 96	595.3
样品 B	0.70	1.287	0.67	6.63	0.048 6	0.007 54	694.4
样品 C	0.69	1.319	0.66	6.58	0.049 6	0.007 50	727.1
样品 D	0.71	1.334	0.67	6.79	0.052 9	0.007 01	784.6

样品 C 中的多孔薄膜经溶胶修饰后其短路电流和光电转换效率比样品 B 改善得更明显. 而样品 D 则综合了样品 B 和样品 C 两者的修饰方式, 将光阳极中的导电玻璃和纳米多孔膜同时采用溶胶处理. 经修饰的 DSC 优化效果最为明显, 其光伏特性达到最佳值.

1.3.2 光阳极修饰对 τ_n 和 τ_d 的影响

在微观动力学中, 电子从产生至湮灭的时间可以表述为电子寿命 τ_n . 电子从产生至成功传输到收集电极所需的平均时间可以表述为电子传输时间 τ_d .^[11] 在 DSC 中, τ_n 可以认为是光生电子从注入 TiO_2 导带到被 I_3^- 复合所需的时间. τ_d 可以认为是光生电子从注入 TiO_2 导带再传输至导电玻璃基底被收集所需的时间. 为研究溶胶的不同修饰方式对微观领域光生电子性能的影响, 利用 IMPS/IMVS 实验手段在频域范围内分别研究电子在纳米半导体光阳极中的传输特性以及各个界面上的电荷转移过程. τ_n 和 τ_d 与频率之间的关系可以分别表示为方程式(1)和方程式(2).

$$\tau_n = \frac{1}{2\pi \cdot f_{IMVS}} \quad (1)$$

$$\tau_d = \frac{1}{2\pi \cdot f_{IMPS}} \quad (2)$$

表 1 给出了实验测得的 4 组电池样品的 τ_n 和 τ_d 值. 可以看出, 溶胶修饰后, 样品 B、样品 C 以及样品 D 的光生电子寿命均比未经处理的样品 A 的电池寿命更长, 而电子的传输时间则明显缩短. 样品 D 中的电子传输时间降到最低值. 也就是说, 经过溶胶修饰后光生电子在产生、输运以及收集的过程中性能得到了改善. 溶胶处理导电玻璃在 $F:SnO_2$ 导电膜上覆盖了一层致密 TiO_2 层, 降低了收集至导电玻璃中的电子的回传以及与缺陷态复合的几

率. 溶胶处理半导体薄膜, 改善了颗粒表面和界面间的电学接触, 提高了电子在薄膜中的输运能力, 加快了电子从产生到传输至收集电极的时间.

1.3.3 光阳极修饰对 Q_{oc} 的影响

DSC 光生电荷电量 Q_{oc} 可以由方程式(3)^[12]表示

$$Q_{oc} = J_{sc} \cdot \tau_n \quad (3)$$

通过计算发现, 溶胶修饰后光生电子增多, 光生电荷量显著增加. 这可以归因为溶胶处理增大了多孔膜的比表面积, 在一定程度上提高了染料的吸附量. 修饰处理降低了薄膜表面的缺陷态, 染料分子与纳米颗粒间的结合相应增强, 使得更多的光生电子在产生后能够快速注入 TiO_2 导带并导出.

1.3.4 光阳极修饰对 η_c 的影响

光生电子的收集效率是影响 DSC 的光电转换效率的重要因素之一. 主要体现为薄膜对电子的收集能力. 光生电子产生后能否在被复合湮灭之前注入到半导体 TiO_2 薄膜并传输至导电玻璃基底被收集, 是评价薄膜承载、输运并收集电子能力的指标之一. 而收集效率 η_c 主要由 τ_n , τ_d 的大小决定^[13]. 其关系可以描述为方程式(4)

$$\eta_c = 1 - \frac{\tau_d}{\tau_n} \quad (4)$$

由式(4)可以看出, τ_d/τ_n 值越小越利于电子的收集. 图 1 表明溶胶不同方式修饰后其电子收集效率均有所提高. 样品 D 中对导电玻璃和 TiO_2 多孔薄膜同时修饰使得电子收集效率增大了 6.1%. 可以认为溶胶颗粒附着于导电玻璃暴露于电解液中的部分, 填补了 TiO_2 多孔薄膜内一些大的孔洞, 改善了薄膜表面态, 从而改善了光生电子的传输路径, 提高了薄膜对电子的收集能力, 从一定程度上提高了 DSC 的光电转换效率.

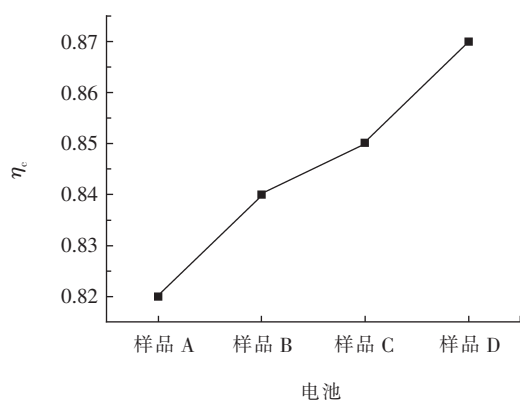


图1 不同修饰方式对光生电子收集效率的影响

2 理论研究

2.1 等效电路模型

通常,染料敏化太阳能电池的传统等效电路模型中不仅包括了单一指数型理想节点,常数型光生电流源,还包括系统电阻 R_s 和并联电阻 R_{sh} ,如图2所示.

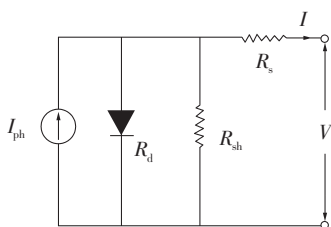


图2 DSC 等效电路示意图

在这个等效电路中,系统电阻 R_s 与二极管串联,其代表了 p-n 结的电学性质. 并联电阻 R_{sh} 和恒电流源 I_{ph} 在连接点并联. 光电流源 I_{ph} 来源于太阳光照辐射激发的电子. 研究等效电路是研究太阳能电池输出特性的有利途径. 根据电路理论,图2中的电流关系可以用方程(5)来表示^[14-15].

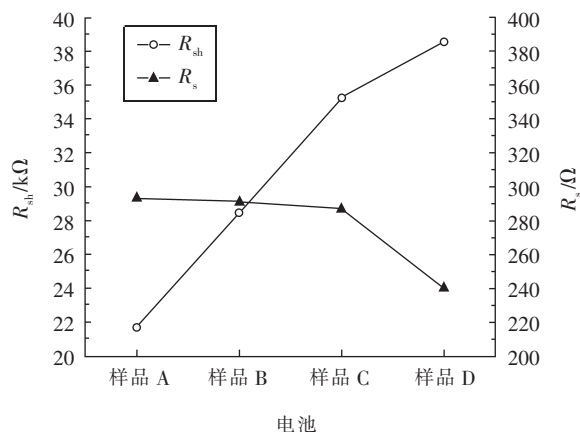
$$I = I_{ph} - I_0 \left\{ \exp\left(\frac{q}{nkT}(V + IR_s)\right) - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (5)$$

其中 I_{ph} 为光电流源, I_0 为初始电流, q 为单位电荷, n 为二极管因子, k 为波尔兹曼常量, T 为温度, V 为端点电压. 由于在电池的 $I-V$ 曲线零点附近可以近似为线性函数,方程(5)可以近似为方程(6).

$$I = -\frac{V}{R_s + R_{sh}} + \frac{R_{sh} \times I_{ph}}{R_s + R_{sh}} \quad (6)$$

2.2 数值拟合分析

通过对电池 $I-V$ 曲线的拟合计算,得到4种电池样品的 R_s 和 R_{sh} 的值,如图3所示.

图3 基于等效电路拟合的 R_s 和 R_{sh} 值

由图3可知,采用溶胶对半导体电极进行不同方式处理后系统电阻 R_s 都减小. 而采用溶胶对导电玻璃和半导体薄膜同时进行处理所得的 R_s 最小. 系统电阻 R_s 主要包括半导体材料的体相电阻、金属接触电阻、内连电阻以及金属和半导体(TCO/TiO₂)接触电阻. 本次实验中样品D的 R_s 减小至最小值,主要是由于溶胶对半导体光阳极进行修饰后同时改善了 TiO₂ 薄膜和导电玻璃之间的接触以及 TiO₂ 薄膜内颗粒间的接触. 并联电阻 R_{sh} 主要反映了电池内部光生电子复合水平,它主要是由于电池边缘处 p-n 结的电子渗漏、晶体缺陷以及节点区域的杂质引起的. 溶胶修饰后改善了光阳极表面和界面的电接触,使得光生电子更容易收集并导出至外电路,从而并联电阻 R_{sh} 相应增大.

3 结论

采用一定浓度的 TiO₂ 溶胶用3种不同方式修饰光阳极,改善了 DSC 性能. 溶胶修饰 TCO 以及纳米多孔 TiO₂ 薄膜均提高了 DSC 的短路电流以及光电转换效率. 在频域范围内采用 IMPS/IMVS 技术研究了溶胶修饰对电子的传输和复合特性的影响. 研究发现溶胶修饰后 τ_n 增大,而 τ_d 减小. 光生电荷电量在修饰后增加,电子注入效率也得以改善. 基于等效电路的基础进行了数值拟合,计算了系统电

阻以及并联电阻. 溶胶修饰后 R_s 减小, R_{sh} 增大. 以上研究说明, 采用溶胶修饰半导体光阳极可以有效地改善导电玻璃与纳米多孔膜间的接触, 增强纳米薄膜内部颗粒间的电学特性, 从而提高光生电子的产生、注入、传输以及收集性能.

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353(24):737-738.
- [2] Van de Lagemaat J, Frank A J. Effect of the surface-state distribution on electron transport in dye-sensitized TiO_2 solar cells: nonlinear electron-transport kinetics[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(18):4292-4294.
- [3] Krüger J, Plass R, Grätzel M, et al. Charge transport and back reaction in solid-state dye-sensitized solar cells: a study using intensity-modulated photovoltage and photocurrent spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(31):7536-7539.
- [4] 胡林华, 莫立娥, 李文欣, 等. 纳米级包覆层厚度对染料敏化太阳能电池中电子注入效率和电子寿命的影响[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(9):2196-2201.
- [5] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency[J]. Science, 2011, 334(6056):629-634.
- [6] Zeng Longyue, Dai Songyuan, Wang Kongjia, et al. Mechanism of enhanced performance of dye-sensitized solar cell based TiO_2 films treated by titanium tetrachloride[J]. Chinese Physics Letters, 2004, 21(9):1835-1837.
- [7] Sommeling P M, O'Regan B C, Haswell R R, et al. Influence of a $TiCl_4$ post-treatment on nanocrystalline TiO_2 films in dye-sensitized solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(39):19191-19197.
- [8] 徐炜炜, 戴松元, 方霞琴, 等. 电沉积处理与染料敏化纳米薄膜太阳能电池的优化[J]. 物理学报, 2005, 54(12):5943-5948.
- [9] 胡林华, 戴松元, 王孔嘉. 溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 结构相变及晶体生长动力学[J]. 物理学报, 2003, 52(9):2135-2139.
- [10] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. Conversion of light to electricity by cis- X_2 Bis(2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers ($X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-,$ and SCN^-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes[J]. Journal of American Chemical Society, 1993, 115(14):6382-6390.
- [11] Fisher A C, Peter L M, Ponomarev E A, et al. Intensity dependence of the back reaction and transport of electrons in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(5):949-958.
- [12] Schlichthörl G, Huang S Y, Sprague J, et al. Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells: a study by intensity modulated photovoltage spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(41):8141-8155.
- [13] Zhu Kai, Kopidakis N, Neale N R, et al. Influence of surface area on charge transport and recombination in dye-sensitized TiO_2 solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(50):25174-25180.
- [14] Koide N, Islam A, Chiba Y, et al. Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 182(3):296-305.
- [15] Murayama M, Mori T. Novel tandem cell structure of dye-sensitized solar cell for improvement in photocurrent[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(9):2716-2722.

(责任编辑:仇慧)