

电极表面改性对染料敏化太阳电池性能影响的机理研究^{*}

寇东星²⁾ 刘伟庆¹⁾ 胡林华¹⁾ 黄 阳¹⁾ 戴松元¹⁾† 姜年权²⁾‡

1) (中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室, 合肥 230031)

2) (温州大学物理与电子信息工程学院, 温州 325035)

(2010 年 1 月 12 日收到; 2010 年 1 月 25 日收到修改稿)

采用强度调制光电流谱 (IMPS) 和强度调制光电压谱 (IMVS) 技术, 从染料敏化太阳电池 (DSC) 电子传输和复合角度对比了不同光强下导电玻璃表面阻挡层及 TiO_2 薄膜优化使电池性能改善的内在原因. 阻挡层的引入和 TiO_2 薄膜的优化均通过电沉积法实现. 结果表明, 对多孔薄膜电极的不同改性均提高了电池的短路电流 J_{sc} 和效率 η , 但对电子传输和复合过程的作用机理有所不同: 前者延长了电子寿命 τ_n , 但电子传输时间 τ_d 变化不明显; 而后者则主要是延长 τ_n 的同时也缩短了 τ_d .

关键词: 染料敏化, 太阳电池, 调制光电流谱/调制光电压谱, 电子输运

PACC: 8630J, 7360F, 3365, 7220J

1. 引 言

近年来基于能源危机及传统硅电池的成本技术等问题, 开展新型太阳电池的研究成为必然^[1, 2]. 瑞士洛桑高等工业学校 (EPFL) Graetzel 等将纳米 TiO_2 多孔薄膜电极替代染料敏化太阳电池 (DSC) 中传统的单晶 TiO_2 电极, 于 1991 年取得突破性进展 (光电转换效率达到 7.1%)^[1]. 由于该电池潜在的成本和工艺技术等方面优势, 迅速成为太阳电池研究领域的热点^[3, 4]. 经过十几年的发展, 目前 DSC 最高效率已达到 11.5%^[5].

DSC 主要由染料敏化的 TiO_2 光阳极、电解质和光阴极三部分组成, 其结构及工作机理以往已有很多研究^[6-8]. 在实际工作中, 导致电池光电转换效率下降的背反应主要经由四种途径 (如图 1 所示), 其中电子从激发态染料注入 TiO_2 导带的速率 ($10^{10} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$) 很快, I^- 还原氧化态染料的速率 (10^8 s^{-1}) 也远快于导带电子与氧化态染料的复合速率 (10^6 s^{-1}),

故常态下③, ④途径均可忽略^[6-9]. Frank 研究组将 IMPS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy) / IMVS (intensity-modulated photovoltage spectroscopy) 与 IMIS (intensity-modulated infrared transmittance spectroscopy) 等技术结合, 发现开路情况下电子的复合主要发生在 TiO_2 膜靠近导电玻璃基底的薄层^[10], Peter 等人也报道在短路条件下, 导电玻璃 Fermi 能级与电解液氧化还原电势持平, 电子与 I_3^- 复合的驱动力主要来自 TiO_2 Fermi 能级与电解液氧化还原电势之差, 而开路条件下导电玻璃 Fermi 能级与 TiO_2 Fermi 能级持平, 两者共同提供了电子与 I_3^- 复合的驱动力^[11]. 因此, 电池稳态下电子经由①, ②两种途径与 I_3^- 的复合是研究暗反应的重点内容.

TiO_2 薄膜比表面积非常大, 背反应①严重影响电池性能; 导电玻璃基底电子浓度较高, 但 TiO_2 薄膜又不能将其完全覆盖, 背反应②也不容忽视, 很多研究者都尝试进行各种优化处理抑制上述两种途径的复合以提高光电转换性能: 在导电玻璃表面增加阻挡层以抑制背反应的产生; 改变 TiO_2 晶

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB202600), 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA050603), 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (批准号: KGCX2-YW-326), 温州市科技计划 (批准号: G20080046) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

‡ 通讯联系人. E-mail: jiangnq@wzu.edu.cn

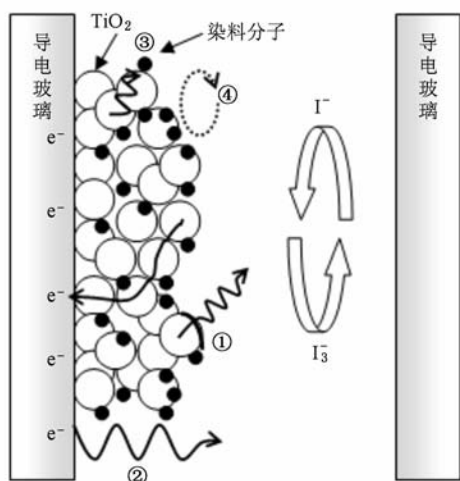


图1 电池中暗反应产生的四种途径:①TiO₂膜/电解液界面电子经由 TiO₂ 导电或表面态与 I₃⁻ 复合;②TCO/电解液界面导电玻璃基底收集的电子与 I₃⁻ 复合;③TiO₂膜/电解液界面电子与氧化态染料的复合;④TiO₂颗粒吸附的染料分子自身从激发态回到基态

形^[12]、颗粒大小^[3]或是采用 TiCl₄ 溶液^[13]、酸^[14]、溶胶^[15]、电沉积^[16]等处理 TiO₂ 薄膜,来改善多孔膜内 TiO₂ 颗粒间的接触增强电子的传输性能;用过渡金属、稀土元素等对 TiO₂ 薄膜进行掺杂^[17, 18],改变其能级结构;在 TiO₂ 薄膜表面包覆一层金属氧化物(如 ZnO, MgO 等)及稀土元素氧化物形成“核-壳”结构的半导体或绝缘体阻挡层来减少电子的复合^[19, 20],均取得了较好的研究成果。

阻挡层及优化 TiO₂ 薄膜均能很好地改善电池性能,但目前对这两种优化途径的研究大都停留于实验层面,对电池性能得到改善的内在机理差别研究较少,尤其是电子传输复合过程的异同尚不清楚。本文通过电沉积法在导电玻璃表面引入阻挡层并优化 TiO₂ 薄膜,借助 IMPS/IMVS 技术测试不同光强下电池的光伏性能,研究探讨了不同处理方式对电池电子的传输和复合过程的影响,用电子传输动力学微观参数解释了电池性能得到改善的不同机理,该结果可以为将来 TiO₂ 多孔薄膜电极的进一步优化提供实验指导和理论支持。

2. IMPS/IMVS 技术和方法

IMPS/IMVS^[21-23]是一种非稳态的频域探测技术。在稳态背景光强下施加一小振幅的正弦扰动光信号(调制光强不超过背景光强的 10%),短路/开

路条件下分别得到 IMPS/IMVS 响应图谱(如图 2)。通过比较输出光电流/光电电压振幅、相位对输入光信号的频率响应来研究界面传输复合动力学过程。IMPS 对应电子传输过程, τ_d (电子从产生到传输至收集电极的平均时间)由 $\tau_d = 1/(2\pi f_{\text{IMPS}})$ 得到;IMVS 对应界面复合过程, τ_n (电子从产生到被 I₃⁻ 复合的平均时间)由 $\tau_n = 1/(2\pi f_{\text{IMVS}})$ 得到, f_{IMPS} 和 f_{IMVS} 分别是 IMPS/IMVS 图谱虚部最低点所对应的频率。

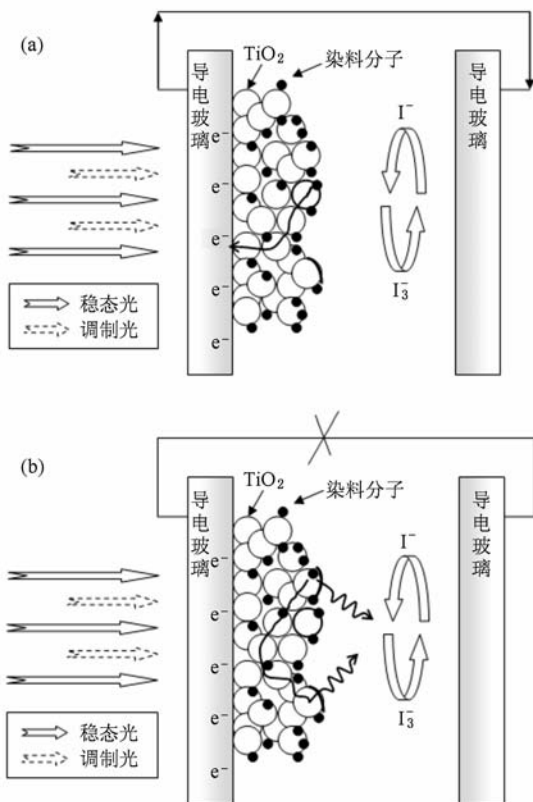


图2 光态下的电子传输与界面复合过程 (a) IMPS 响应过程(短路);(b) IMVS 响应过程(开路)

3. 实 验

纳米 TiO₂ 浆料、纳米 TiO₂ 多孔薄膜、染料、电解液的制备和电池的组装详细参见文献[13, 24, 25]。电沉积法制备 TiO₂ 致密层采用三电极体系:工作电极为光阳极、对电极为 Pt 片、参比电极为 SCE。电镀液的配制参照文献[16],在外加恒电势 0.1 V 对 SCE 下进行电沉积处理。致密层过厚容易导致龟裂甚至脱落,且会大幅度降低导电玻璃的透光率,本实验制备厚度约为 100 nm,详见图 2。

光阳极处理分三种情况:处理导电玻璃;处理丝印 TiO₂ 薄膜;处理导电玻璃 + 处理丝印 TiO₂ 薄

膜. 三种处理方式制成的电池分别标为 D1,D2,D3, 参照电池标为 D0. TiO_2 膜厚度为 $15\text{ }\mu\text{m}$, 电池面积 0.25 cm^2 . 考虑到大颗粒的引入可能影响电沉积过程, 故电池未加印大颗粒散射层. 多孔薄膜电极形貌借助于场发射扫描电镜 (Sirion 200, FEI, 美国), 电池 I - V 特性由电池测试标准光源 (Oriel Sol3A, AM 1.5, $100\text{ mW}/\text{cm}^2$, Newport, 美国) 及数字源表 (Keithley2420, 美国) 组成的测试系统完成, IMPS/IMVS 的测试则由可控强度调制光谱仪 (CIMPS, Zahner, 德国) 完成, 光源为 Expot 驱动的波长 610 nm 的 LED, 调制光强振幅约为背景光强的 10% , 测试频率范围 3 kHz — 0.1 Hz , 光强测试范围 1 — $100\text{ W}/\text{m}^2$.

4. 结果与讨论

4.1. 样品表面形貌及光伏性能

图 3 为不同处理方式的导电玻璃及 TiO_2 多孔膜扫描电镜形貌或截面图. TCO 沉积后表面略显致密, 可以清晰的观察到丝印 TiO_2 薄膜与 TCO 间有致密层存在, 而对 TiO_2 薄膜的处理看不出明显变

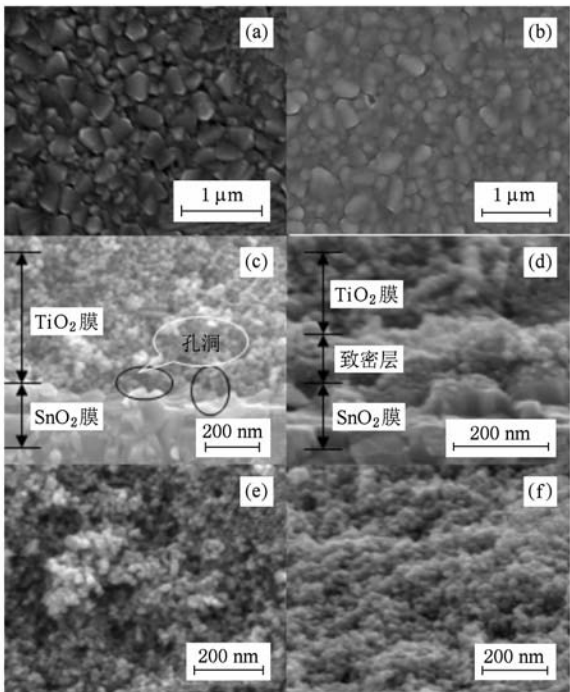


图 3 不同方式处理后多孔薄膜 TiO_2 电极 SEM 形貌 (a) TCO 表面; (b) TCO + 电沉积 TiO_2 ; (c) TCO + 丝印 TiO_2 膜截面; (d) TCO + 电沉积 TiO_2 膜 + 丝印 TiO_2 膜截面; (e) 丝印 TiO_2 膜截面; (f) 电沉积 TiO_2 膜 + 丝印 TiO_2 膜截面

化. 图 4 为电池的光伏性能参数, 可看出几种处理方式电池与参照电池相比 J_{sc} 依次上升: D1,D2,D3 较 D0 分别提高了 7.67% , 13.67% , 21.00% , FF 有所降低而 V_{oc} 变化不明显, 最终 η 分别提升了 4.50% , 8.82% , 10.69% .

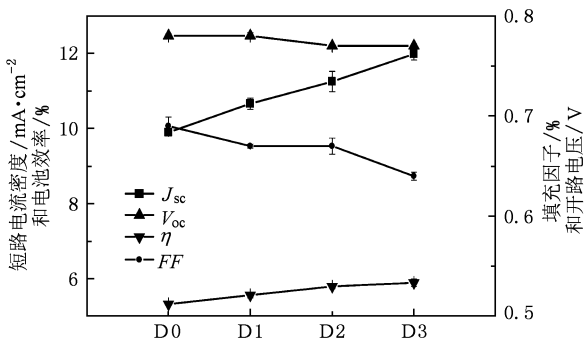


图 4 AM 1.5, $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 下的光伏性能

4.2. IMPS/IMVS 测试与分析

图 5 为 610 nm LED 下不同处理方式电池光电电压、光电流随入射光强的变化, 图 5 (a) 中低光强 (光电电压 $\approx 500\text{ mV}$) 下 D1,D2,D3 较 D0 光电电压均明显升高, 高光强 (阻挡层 Fermi 能级趋于平带) 下趋

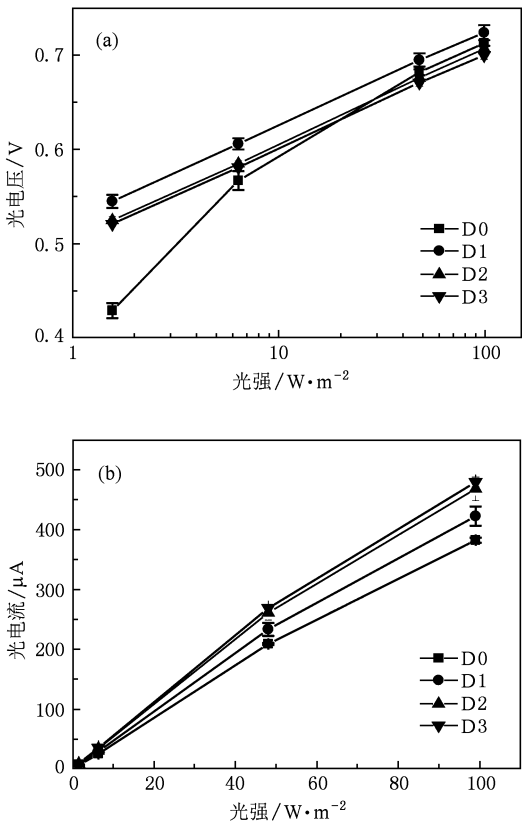


图 5 不同光强下的 (a) 光电电压; (b) 光电流变化

于一致. 在弱光下阻挡层费米能级有一定弯曲形成势垒, 导电玻璃收集的电子与 I_3^- 复合需穿越这个势垒, 所以暗反应被抑制从而提高了电池的光电压; 而高光强下阻挡层 Fermi 能级与导电玻璃 Fermi 能级持平, 阻挡层作用严重削弱, 故导致光电压无明显差别^[11]. 图 5 (b) 可看出不同处理方式均不同程度的提升了电池光电流, 光电流随光强线性增加且高光强下 D2, D3 的改善效果明显优于 D1.

图 6 为不同处理方式电池不同光强下传输复合的变化. 弱光下光生电子浓度较低时电子复合

速率较低, 由浓度梯度引起的扩散也较慢, 故几种处理方式电池 τ_d, τ_n 较长; 高光强下电子传输较快且复合也相对严重, 所以各种处理电池 τ_d, τ_n 较短. D1 与 D0 相比 τ_d 基本不变而 τ_n 有所延长, 表明阻挡层的引入有效抑制了导电玻璃/电解液界面电子与 I_3^- 的复合, 但对薄膜中的电子传输影响却不明显. D2, D3 与 D0 相比 τ_d 变短且 τ_n 也依次延长, 表明电沉积处理对 TiO_2 颗粒间接触的改善使多孔膜输导电子的能力增强, 同时也抑制了 I_3^- 与膜内电子的复合.

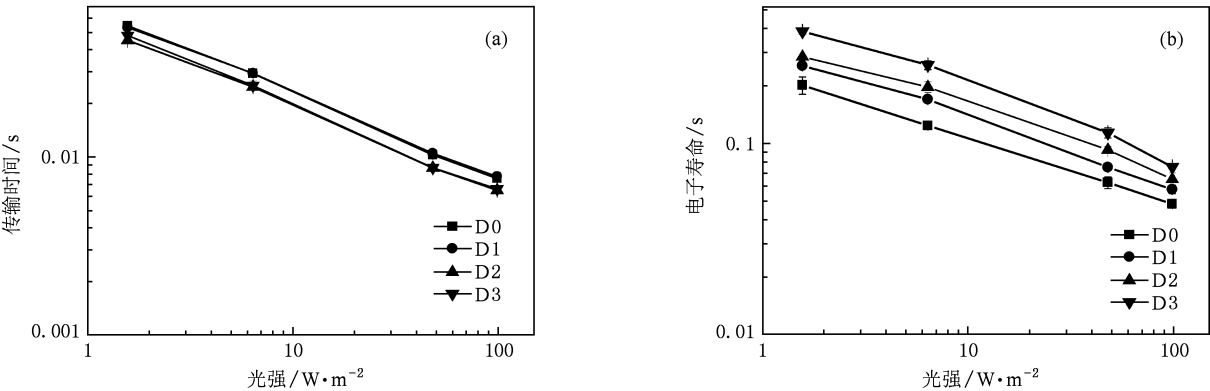


图 6 不同光强下的传输复合变化 (a) 电子传输时间 τ_d ; (b) 电子寿命 τ_n

电池光电转换效率受导带及表面态中的电子与 I_3^- 的复合影响, 光阳极内电子的复合与收集之间存在的竞争, 可用 L_n 来描述, 即电子在膜内的有效扩散长度^[26]

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}, \tag{1}$$

D_n 是电子扩散系数, 表征电子传输过程, τ_n 表征电子复合过程. 光生电子能否在被复合前注入 TiO_2 膜并传输至导电玻璃基底收集影响电池光电转换效率, 因此一定范围内 τ_n/τ_d 值越大越利于电子的收集. 图 7 中 L_n 的对比发现电沉积阻挡层及对 TiO_2 薄膜的处理均明显增加了其膜内电子的有效扩散长度, D2, D3 的 L_n 得到较明显延长, 与电池 J_{sc} 的变化趋势一致.

5. 结 论

本文采用 IMPS/IMVS 技术从电子传输和复合动力学角度对 DSC 阻挡层及 TiO_2 薄膜优化使电池性能改善的不同机理做了探讨: 导电玻璃电沉积阻挡层延长了 τ_n , 阻碍了电子与 I_3^- 暗反应的产生, 但

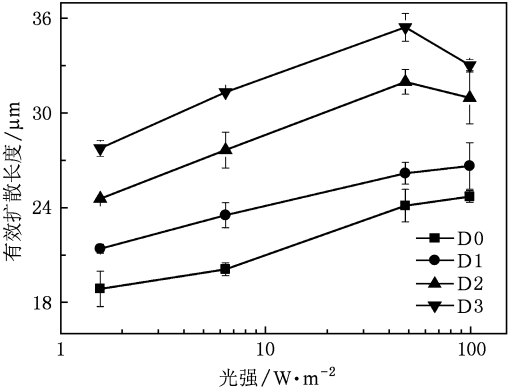


图 7 电子的有效扩散长度 L_n 随光强的变化

对电子传输过程的影响不明显; 而 TiO_2 薄膜优化对 TiO_2 颗粒间接触的改善使多孔膜输导电子的能力增强, 在缩短 τ_d 的同时也延长了 τ_n , 抑制了 I_3^- 与膜内电子的复合. 二者均改善了光阳极收集电子的能力, TiO_2 薄膜优化的效果优于阻挡层. 另外弱光下阻挡层对光电压改善较明显而强光下 TiO_2 薄膜优化对光电流改善较明显, 可见不同光强下二者对电池光伏性能的改善效果也有所不同.

[1] O'regan B, Graetzel M 1991 *Nature* **353** 737

[2] You H L, Zhang C F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 349

[3] Liang L Y, Dai S Y, Hu L H, Dai J, Liu W Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1338 (in Chinese) [梁林云、戴松元、胡林华、戴俊、刘伟庆 2009 物理学报 **58** 1338]

[4] Dai J, Hu L H, Lin W Q, Dai S Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5310 (in Chinese) [戴俊、胡林华、刘伟庆、戴松元 2008 物理学报 **57** 5310]

[5] Chen C Y, Wang M K, Li J Y, Pootrakulchote N, Alibabaei L, Ngoc-Ie C H, Tsai J H, Graetzel C, Wu C G, Zakeeruddin S M, Graetzel M 2009 *ACS Nano* **3** 3103

[6] Frank A J, Kopidakis N, van de Lagemaat J 2004 *Coord. Chem. Rev.* **248** 1165

[7] Gregg B A 2004 *Coord. Chem. Rev.* **248** 1215

[8] Xiong B T, Zhou B X, Bai J, Zheng Q, Liu Y B, Cai W M, Cai J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3713

[9] Hagfeldt A, Graetzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49

[10] Zhu K, Schiff E A, Park N G, van de Lagemaat J, Frank A J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 685

[11] Cameron P J, Peter L M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 14394

[12] Chen Y, Chen W, Guo F, Li M Y, Liu W, Zhao X Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3922

[13] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, Humphrybaker R, Muller E, Liska P, Vlachopoulos N, Graetzel M 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382

[14] Hao S C, Wu J H, Fan L Q, Huang Y F, Lin H M, Wei Y L 2004 *Sol. Energy* **76** 745

[15] Hart J N, Menzies D, Cheng Y B, Simon G P, Spiccia L 2006 *C. R. Chimie* **9** 622

[16] Xu W W, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H, Kong F T, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜炜、戴松元、方霞琴、胡林华、孔凡太、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]

[17] Yang S M, Huang Y Y, Huang C H, Zhao X S 2002 *Chem. Mater.* **14** 1500

[18] Yang S M, Li F Y, Huang C H 2003 *Sci. China B* **33** 59 (in Chinese) [杨术明、李福友、黄春辉 2003 中国科学 B **33** 59]

[19] Kay A, Graetzel M 2002 *Chem. Mater.* **14** 2930

[20] Lenzmann F, Krueger J, Burnside S, Brooks K, Graetzel M, Gal D, Ruhle S, Cahen D 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 6347

[21] Dloczik L, Ieperuma O, Lauermaun I, Peter L M, Ponomarev E A, Redmond G, Shaw N J, Uhlenndorf I 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10281

[22] Schlichthorl G, Huang S Y, Sprague J, Frank A J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 8141

[23] Schlichthorl G, Park N G, Frank A J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 782

[24] Stathatos E, Lianos R, Zakeeruddin S M, Liska P, Graetzel M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1825

[25] 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]

[26] Schlichthorl G, Park N G, Frank A J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 782

The investigation on the mechanism of enhanced performance of dye-sensitized solar cells after anode modified^{*}

Kou Dong-Xing²⁾ Liu Wei-Qing¹⁾ Hu Lin-Hua¹⁾ Huang Yang¹⁾ Dai Song-Yuan^{1)†} Jiang Nian-Quan^{2)‡}

1) (Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (College of physics and electronic information engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

(Received 12 January 2010; revised manuscript received 25 January 2010)

Abstract

IMPS(intensity-modulated photocurrent spectroscopy) and IMVS(intensity - modulated photovoltage spectroscopy) measurements are utilized to analyse different mechanisms for enhancing the performance of dye-sensitized solar cells (DSC) based on modified anode. Electron transport and back reaction in DSC are investigated under different illumination intensities. The modifications of anode, blocking layer and modified TiO₂ films, are performed by electrodeposition. It is found that short-current density J_{sc} and efficiency η of DSC are improved, but different mechanisms are obtained: the optimization of TCO by coating a blocking layer can effectively extend electron lifetime τ_n , but it has little influence on electron transport. On the other hand, the optimization of TiO₂ film can enhance electron transport, finally shorten transit time τ_d and extend τ_n .

Keywords: dye-sensitized, solar cells, IMPS/IMVS, electron transport

PACC: 8630J, 7360F, 3365, 7220J

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB202600), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050603), Funds of the Chinese Academy of Sciences for Key Topics in Innovation Engineering (Grant No. KGCX2-YW-326) and The Scientific Research Foundation of Wenzhou, China(Grant No. G20080046).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: jiangnq@wzu.edu.cn