

染料敏化纳米 ZnO 薄膜太阳能电池机理初探^{*}

曾隆月¹⁾ 戴松元^{1)†} 王孔嘉¹⁾ 史成武^{1)‡} 孔凡太¹⁾ 胡林华¹⁾ 潘旭¹⁾

¹⁾中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031)

²⁾合肥工业大学,合肥 230009)

(2004 年 2 月 13 日收到,2004 年 4 月 12 日收到修改稿)

讨论利用 ZnO 代替 TiO₂ 作为光阳极制作染料敏化薄膜太阳能电池的可行性. 使用 LSV 法, IR 光谱和 UV-vis 光谱探讨了电池的工作机理和性能, 并与染料敏化纳米 TiO₂ 薄膜太阳能电池作了比较. 结果发现 ZnO 薄膜表面与染料的吸附键合力太弱是导致 ZnO 太阳能电池效率低下的主要原因.

关键词: 纳米 ZnO, 太阳能电池, 染料敏化, 量子效率

PACC: 2852F, 8630J, 8250C

1. 引 言

自从 1991 年 Grätzel 等报道染料敏化纳米多孔 TiO₂ 薄膜制成的太阳能电池(TiO₂ 电池)效率达到 7.1% 以来^[1], 世界各国科学家对它进行了广泛的研究. 这些研究取得了很大的进展, 在 1993 年, Grätzel 等人合成了红色染料 RuL₂X₂ (L = 2, 2'-bipyridine-4, 4'-dicarboxylate, X = Cl, Br, I), 获得了 10% 的效率^[2]. 在 2001 年又有了新的突破, 同样是来自 Grätzel 小组的报道: 使用黑色染料 [Ru(C₄H₉)₄N][Ru(H₂tcterpy)(NCS)₃], tcterpy = 4, 4', 4''-tricarboxy-2, 2', 6', 6''-terpyridine } 敏化的 TiO₂ 电池, 效率达到了 10.4%^[3].

在现阶段, 人们一方面对薄膜进行优化^[4-6], 另一方面, 探索其他宽禁带纳米半导体薄膜取代 TiO₂ 薄膜. 在积极寻求其他可代替 TiO₂ 作为光阳极的半导体材料中, 已经有人制备出了染料敏化纳米 Fe₂O₃, SnO₂ 和 WO₃ 薄膜太阳能电池^[7-9], 然而它们的效率与 TiO₂ 电池的相比要低很多.

从材料特性上看, ZnO 是最有希望取代 TiO₂ 的半导体材料. ZnO 和 TiO₂ 均为宽禁带半导体材料, 导带电位相差很小, 都位于染料的 LUMO 之下, 所以染料的光激发电子都能够注入到 TiO₂ 导带上去^[10],

电子在 ZnO 中有较大的迁移率^[11], 有望减小电子在薄膜中的传输时间, 且纳米 ZnO 的制备要比 TiO₂ 简单得多, 可以进一步降低电池成本.

早在 1994 年 Redmond 和 Grätzel 等就报道了效率为 0.4% 的染料敏化纳米多孔 ZnO 薄膜太阳能电池 (ZnO 电池)^[12]. 此后, ZnO 电池逐渐引起了人们的兴趣, 对它的研究有所增加^[13, 14]. 在 1997 年 Bedja 等报道了效率为 1.2% 的 ZnO 电池^[15].

我们实验室使用溶胶-凝胶方法制备了纳米 ZnO, 采用丝网印刷制备了 ZnO 多孔薄膜, 以它作为光阳极制作了 ZnO 电池, 电池效率达到了 2.22%. 并利用红外光谱仪和紫外可见分光光度计等研究工具, 探讨和解释了 ZnO 电池效率低下的主要原因.

2. 实 验

2.1. 纳米 ZnO 的制备

纳米 ZnO 的具体制作方法见文献 [16] 或 [17], XRD 分析表明使用此种方法制作的纳米 ZnO 全为纤锌矿(wurtzite)结构, 不含杂质. 经过 BET 测试, 它的比表面积为 87m²/g. TEM 观察表明纳米 ZnO 基本上显球形, 颗粒直径为 30nm. ZnO 的这些性质表明它适合用于制备纳米多孔 ZnO 薄膜.

^{*} 国家重点基础研究规划项目(批准号: G2000028206)资助的课题.

[†] E-mail: sydai@ipp.ac.cn

2.2. ZnO 电池的制作

采用丝网印刷技术将 ZnO 浆料印刷到导电玻璃上(LOF,TEC-8),在 450℃中烧结大约 30min,即为纳米多孔 ZnO 薄膜.冷却后浸泡在染料的无水乙醇溶液中 24 h,染料为:RuL₂(NCS)₂(L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate);然后注入电解液,电解液为 MePN(甲氧基丙腈),I₃⁻,LiI,DMPI(1,2-二甲基-3-丙基咪唑啶),TBF(叔丁基吡啶),制作出 ZnO 电池.所用染料和电解液均由我们实验室合成.具体的制作方法见文献[2,18].

2.3. 表征方法

电池 I-V 特性测试:标准光源(氙灯,300SQ,中国科学院长春光机所制造),数字源表(Keithley 2420),Testpoint 伏安特性测试软件对 ZnO 电池的性能进行了测量.

电池电化学特性测试:为了了解电子在 ZnO 膜的传输情况,在无光照条件下,利用电化学工作站(CHI660A,CH Instrument Co. USA)测量了 ZnO 电池的 LSV(线性扫描伏安法)特性.其中,以光阳极(即半导体电极 TCO)作为工作电极,反电极(TCO/Pt)作为对电极和参比电极,见图 1.

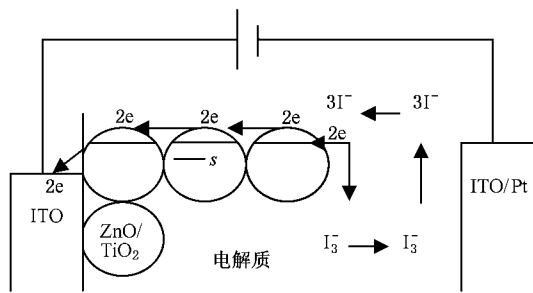


图 1 电化学特性测试示意图

吸收光谱测试:在 ZnO 薄膜吸附了染料之后(记为 dye/ZnO),分别利用傅里叶变换红外光谱仪(MAGNA-IR 750, Nicolet Instrument Co. USA)和双光束紫外可见分光光度计(UV-vis TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司)测量了 dye/ZnO 的吸收光谱.分别简称为 IR 光谱和 UV-vis 光谱.

作为对比,我们也测量了电解质、薄膜厚度及孔隙率基本相近的 TiO₂ 电池的相关特性.

3. 实验结果

图 2 为在暗室中测量的 ZnO 和 TiO₂ 电池的 LSV 曲线.在一定电势下,在电解质/半导体薄膜和电解质/镀铂反电极的界面处分别发生如下反应: $3I_3^- - 2e = I_3^-$, $I_3^- + 2e = 3I^-$. 也就是 I⁻ 失去电子并通过半导体薄膜传输到光阳极,而 I₃⁻ 运动到反电极后,在铂的催化下,被还原成 I⁻. 在相同的正偏压下, ZnO 电池的电流要比 TiO₂ 电池的大,而在相同的负偏压下的情况正好相反.

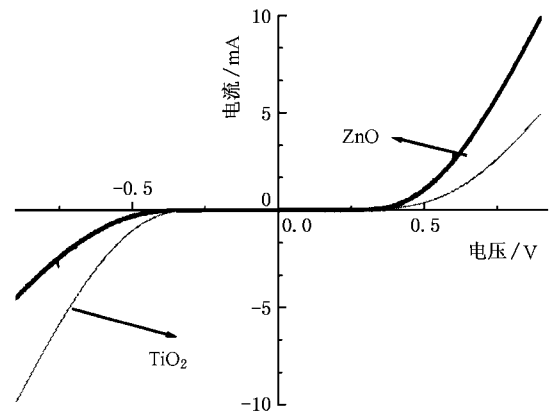


图 2 在无光照条件下,电池的 LSV 曲线

图 3 为染料分子中羧基[-COO⁻]的 IR 光谱.吸附在 TiO₂ 和 ZnO 薄膜上的羧基都向大波数方向有不同程度的位移[-COO - Ti -]的吸收峰的位置比[-COO - Zn -]的大 19cm⁻¹.

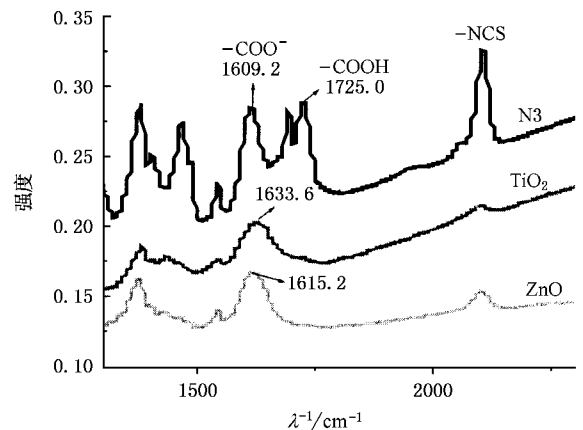


图 3 IR 光谱

图 4 为 dye/ZnO 和 dye/TiO₂ 的 UV-vis 光谱. dye/TiO₂ 的吸收系数比 dye/ZnO 的明显要大,在可见光范

围内 dye/TiO_2 的吸收峰值位置与 dye/ZnO 的相比红移 12nm.

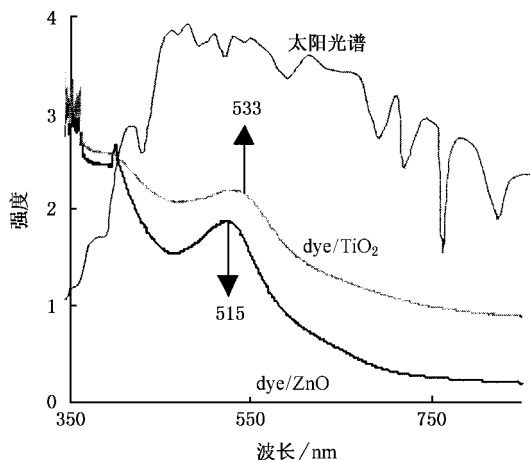


图4 太阳光谱和 dye/ZnO 及 dye/TiO_2 的 UV-vis 光谱

图5为 TiO_2 电池和 ZnO 电池的 $I-V$ 曲线图. 由图可算出 TiO_2 电池和 ZnO 电池的填充因子 FF 分别为 63% 和 61%. 总的效率分别为 5.34% 和 2.22%.

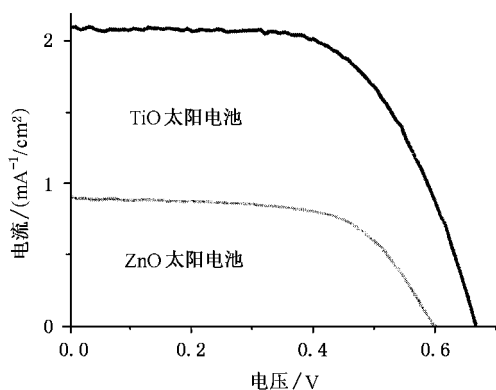


图5 染料敏化 ZnO 太阳电池的 $I-V$ 曲线

4. 讨 论

在波长为 λ 的单色光照射下,染料敏化薄膜太阳电池(DSCs)的光电转换效率(IPCE)

$$\text{Eff}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \phi_{\text{inj}} \eta_c, \quad (1)$$

其中 $\text{LHE}(\lambda)$ 为被染料吸收的太阳光与总的入射光强之比,它主要取决于染料的性质和薄膜中吸附染料数量的多少; ϕ_{inj} 为量子效率,即染料的激发电子注入到氧化物导带上的概率; η_c 为收集效率,也就是在导带中的电子通过氧化膜到达正电极的概率^[19].

从图2电化学测试结果可以看出:在相同的正偏压下, ZnO 电池的电流要比 TiO_2 电池的大,而在相同的负偏压下的情况正好相反.这意味着纳米多孔 ZnO 薄膜比 TiO_2 更加有利于电子传输, ZnO 的暗电流特性优于 TiO_2 ,使得 ZnO 的收集效率 η_c 大于 TiO_2 的 η_c . 我们的实验结果与 Jongh 和 John 的一致^[21,44]. Jongh 利用 IMPAC(光强调制光电流谱)技术,测出电子穿过 $0.35\mu\text{m}$ 多孔纳米 ZnO 薄膜的时间小于 10ms,而穿过 $1.0\mu\text{m}$ 的 TiO_2 薄膜则要达到 1.0s. Meulenkamp 测出电子在 ZnO 中迁移率比在 TiO_2 中的大.研究表明^[5,20] 在 TiO_2 薄膜中存在着大量的表面态,表面态能级位于禁带之中(如图1所示的 S),是局域的,这些局域态构成陷阱,束缚了电子在薄膜中的运动,只有具备一定热能的电子才能脱离陷阱的束缚,从而传输出去,这使得电子在 TiO_2 薄膜中的传输时间增长.多孔纳米 ZnO 薄膜的表面态显著小于 TiO_2 的表面态,所以,电子在其中的传输速率较 TiO_2 的大.暗电流特性好. Morrison 等观察到 ZnO 中的电子是通过它的导带直接与溶液中的受主复合,而不是通过表面态或者是其他的杂质能级^[20,22],这也从侧面证实了 ZnO 中的表面态较少.总之,从电子在薄膜中的传输方面上来看, ZnO 薄膜优于 TiO_2 薄膜,能产生较大的 η_c .

然而,日前我们做出的 ZnO 电池的效率仅为 2.22%,远小于在同等条件下 TiO_2 电池 5.34% 的效率.这主要是由于染料吸收太阳光之后,染料分子中处于激发态的电子无法有效注入 ZnO 的导带,即 ZnO 电池的量子效率 ϕ_{inj} 低.

电子注入量子效率 ϕ_{inj} 可表示为

$$\phi_{\text{inj}} = \frac{k_{\text{inj}}}{k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{inj}}}, \quad (2)$$

k_r 和 k_{nr} 分别为染料激发态的辐射和非辐射衰减速率常数, k_{inj} 为电子注入导带的速率常数.当染料分子与半导体表面的相互作用很强时,电子注入速率 k_{inj} ,即界面间电荷转移速率 k_{ct} 为^[21]

$$k_{\text{ct}} = 2\pi |V|^2 \rho / h, \quad (3)$$

其中 V 为染料与半导体表面电子的键合强度, ρ 是电子态的密度, h 是 Planck 常数.从(3)式可以看出电子键合强度对电子注入速率起决定作用.事实上,在 TiO_2 电池中,由于 TiO_2 中 Ti 的 3d 轨道和染料中配体电子激发态 π^* 轨道有着很好的电子键合,这种键合有效地加强了染料激发态 π^* 轨道上电子的

离域作用,使得电子能很快地从染料激发态注入 TiO_2 导带^[2],因而,它的量子效率 ϕ_{inj} 接近 100%.

由图 3 可以看出 $[-\text{COO}-]$ $[-\text{COO}-\text{Zn}-]$ 和 $[-\text{COO}-\text{Ti}-]$ 吸收峰的位置分别为 1609, 1615 和 1634cm^{-1} . 吸附在 TiO_2 和 ZnO 薄膜上的羧基的吸收峰位置都向大波数方向有不同程度的位移, $[-\text{COO}-\text{Ti}-]$ 的吸收峰的位置要比 $M-\text{COO}-\text{Zn}-$ 的大 19cm^{-1} , 这有力的证明了染料与 ZnO 的键合强度 V 小于与 TiO_2 的键合强度. 由(2)(3)式分析可知:染料与 ZnO 键合强度的减弱导致电子注入速率 k_{inj} 的减小,从而,使得它的量子效率 ϕ_{inj} 低下. 染料与 ZnO 键合强度之所以小于与 TiO_2 的键合强度是由于 Zn^{2+} 的电负性大于处于任一价位上的 Ti , 电负性大的 Zn^{2+} 在与染料分子中的 $[-\text{COO}-]$ 的结合成 $[-\text{COO}-\text{Zn}-]$ 键时,它的键能小于 $[-\text{COO}-\text{Ti}-]$ 的键能. 这个实验结果与 Anderson 等人的一致,他们利用瞬态红外光谱(transient IR spectroscopy)直接测出电子注入 ZnO 导带的时间要比注入 TiO_2 的时间至少大一个数量级^[23].

图 4 的 UV-vis 光谱进一步证明了染料分子与 ZnO 表面的键合强度弱于与 TiO_2 的键合强度,从而导致染料分子的金属到配体的电荷转移(MLCT)吸收峰的蓝移. 表明染料中钌原子的 4d 轨道与其配

体的反键轨道 π^* 之间能隙变大,不利于激发的电子通过 $4d-\pi^*$ 转移注入到 ZnO 导带,使 ZnO 电池的量子效率 ϕ_{inj} 降低. 另外,当波长小于 450nm 时,太阳光强度急剧减小,吸收峰蓝移后,对太阳光的吸收减弱,这也使得 ZnO 电池效率降低.

从图 4 还可以看出 dye/TiO_2 的吸收系数 $LHE(\lambda)$ 大于 dye/ZnO 的 $LHE(\lambda)$; 若定义总的吸收系数为: $LHE = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} LHE(\lambda) d\lambda$. 按图 4 计算,从波长 340nm 到 850nm, ZnO 的 LHE 仅为 TiO_2 的三分之二. 在 TiO_2/ZnO 薄膜参数(膜厚与孔洞率)基本相同的情况下,由于染料与 ZnO 键合较弱,使 ZnO 薄膜吸附的染料数量减少,导致 ZnO 的 $LHE(\lambda)$ 比 TiO_2 的小,这也是 ZnO 电池效率低下的主要原因之一.

5. 结 论

在 DSCs 应用上,虽然纳米多孔 ZnO 薄膜具有电子传输上的优势,然而由于它的量子效率 ϕ_{inj} 较低,使得整个电池的光电转换效率不高. 除非能够提高它的量子效率 ϕ_{inj} , 否则,纳米多孔 ZnO 薄膜不可能成为一种理想的薄膜太阳能电池材料.

- [1] O'Regan B and Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I and Humphry-Baker R 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382
- [3] Mohammad K et al 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 1613
- [4] Dai S Y and Wang K J 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 953
- [5] Hu L H, Dai S Y and 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]
- [6] Huang H, Luo H J and Jie Y X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [黄 晖、罗宏杰、姚 喜 2002 物理学报 **51** 1881]
- [7] Björkstén U, Moser J and Grätzel M 1994 *Chem. Mater* **6** 858
- [8] Bedja I, Hotchandani S and Kamat P V 1994 *J. Phys. Chem. A* **98** 4133
- [9] Santato C, Odziemkowski M and Ulmann M 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 10639
- [10] Bauer C, Boschloo G and Hagfeldt A 2001 *J. Phys. Chem. B* **26** 5585
- [11] Anders H and Grätzel M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 7831
- [12] Redmond G, Fitzmaurice D and Grätzel M 1994 *Chem. Mater.* **6** 686
- [13] Rensmo H et al 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 2598
- [14] John B A, Yong Q W and Tianquan L 1991 *J. Phys. Chem. B* **103** 6643
- [15] Bedja I et al 1997 *Langmuir* **13** 2398
- [16] Zeng L Y, Si C W, Dai S Y and Wang K J 2004 *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences* **21** 393 (in Chinese) [曾隆月、史成武、戴松元、王孔嘉 2004 中科院研究生院学报 **21** 393]
- [17] Yang X J, Shi C S and Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2871 (in Chinese) [杨秀键、施朝淑、许小亮 2002 物理学报 **51** 2871]
- [18] Zakeeruddin S M, Liska P and Grätzel M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1825
- [19] Grätzel M 1995 *Proc Indian Acad. Sci.* **6** 607
- [20] Morrison S R 1980 *Electrochemistry at Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes* (New York: Plenum Press) p 193
- [21] de Jongh P E and Vanmaeckelbergh D 1996 *J. Phys. R. Lett.* **77** 3427
- [22] Lanzafame J M, Palese S, Wang D, Miller R J D and Muentzer A A 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 11020
- [23] Anderson N A et al 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 14414

The mechanism of dye-sensitized solar cell based on nanocrystalline ZnO films^{*}

Zeng Long-Yue¹⁾ Dai Song-Yuan^{1)†} Wang Kong-Jia¹⁾

Shi Cheng-Wu^{1)②} Kong Fan-Tai¹⁾ Hu Lin-Hua¹⁾ Pan Xu¹⁾

¹⁾*Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

²⁾*Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*

(Received 13 February 2004; revised manuscript received 12 April 2004)

Abstract

This paper discusses the possibility of using nanocrystalline ZnO films as photo-electrode in dye-sensitized solar cells (DSCs). The performances and mechanism of DSCs based on ZnO nanoporous film are observed by using IR, UV-vis spectra and LSV method, and compared with dye-sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films. It is found that the low efficiency of DSCs based on ZnO is due to the poor binding force between the surface of nanocrystalline ZnO films and the RuL₂(NCS)₂(L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) dye.

Keywords: nanocrystalline ZnO, solar cell, dye-sensitized, quantum yield

PACC: 2852F, 8630J, 8250C

^{*} Project supported by the National Key Basic Research Special Foundation of China on Photovoltaic Cell (Grant No. G2000028206).

[†] E-mail: sydai@ipp.ac.cn