

染料敏化太阳能电池电极工艺的比较研究^{*}

黄小瑞, 沈 辉, 刘 勇, 邓幼俊

(中山大学物理科学与工程技术学院//光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了以水热法和商业 P25 纳米氧化钛粉两种典型的工艺制备染料敏化太阳电池 (the dye-sensitized nanocrystalline solar cell, 简称 DSSC 电池), 并对两种溶胶和电极特性进行了表征和分析, 结合两种溶胶特性的测试, 从溶胶颗粒大小、孔径和光学特性方面分析了溶胶特性对电池光电转换效率的影响。结果表明无论是从效率还是从成本方面考虑, 以 P25 粉制备的 DSSC 电池都占据优势, 为将来 DSSC 电池产业化采取何种工艺提供了一定的参考。

关键词: 二氧化钛; 太阳电池; 染料敏化; 纳米晶

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) S2-0099-04

最近由瑞士科学家 Michael Grätzel 发明的染料敏化纳米晶太阳电池 (the dye-sensitized nanocrystalline solar cell, 简称 DSSC 电池), 由于其简单的制作工艺、极其低廉的成本 (预计只有晶体硅太阳电池成本的 1/10 到 1/5) 和较高的光电转换效率而成为科学研究的热点^[1, 2]。

典型的三明治式 DSSC 太阳电池的结构如图 1^[2], 在透明导电玻璃 (TCO) 上镀一层多孔纳米晶氧化物薄膜 (通常是 TiO_2), 热处理后吸附上起电荷分离作用的单层染料构成光阳极, 对电极由镀有催化剂 (如铂、碳等) 的导电玻璃构成, 中间充有具有氧化还原作用的电解液 (如含 I^-/I_3^- 的有机溶剂), 经密封剂封装后, 从电极引出导线接到负载上, 在光照下, 产生电压和电流。

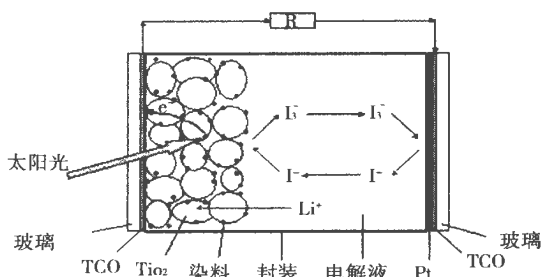


图 1 DSSC 太阳电池的结构和原理示意图

Fig 1 Structure of dye-sensitized solar cells

在早期的研究中, 由于采用的是平滑半导体电极, 虽然其吸附单分子层染料后具有最佳的电子转

移效果, 但是由于其表面积很小, 所以吸附单分子层染料对光的吸收较差, 光电转换效率一直低于 1%^[3-5]。直到 1991 年, Grätzel 用水热法制备多孔纳米晶 TiO_2 电极取代了以往的平滑表面电极, 纳米晶薄膜的多孔性使得它的总表面积远大于其几何面积, 可以在其表面吸附大量的单分子层光敏染料, 从而有效的吸收太阳光, 得到更高的光电转换效率。此后, 大量文献报道了有关制备多孔纳米晶电极的工艺研究, 一般来说, 通过物理方法如磁控溅射、真空蒸镀或化学方法如气相沉积等很难获得多孔结构, 纯溶胶一凝胶法制备薄膜的比表面积也不够大, 目前发展较好的制备方法主要是利用商业纳米氧化钛粉制备的悬浮液法和水热法^[6]。纳米氧化钛粉主要有: 德国 Degussa AG 公司生产的 P25 和 F387 纳米氧化钛粉, Transcommerce International AG 公司生产的 H37 纳米氧化钛粉, Bayer AG 公司生产的 AK1 和 PK5585 纳米氧化钛粉, SCM Chemicals Ltd 生产的 SDS729 纳米氧化钛粉, 其中以 P25 纳米氧化钛粉制备的 DSSC 电池性能最好。而水热法可以通过改变热压温度、水热反应时间等来控制溶胶粒径的大小。

除纳米多孔半导体电极的研究以外, 大量文献报道了关于染料^[7-9]、纳米多孔电极^[10, 11]、电解液^[12]、和对电极方面的研究^[13]。而不同的纳米多孔电极制备工艺对电池性能和成本的比较少有文献报道, 本文将着重比较 P25 商业氧化钛粉和水热法两种制备工艺对 DSSC 电池性能的影响, 主要是从

^{*} 收稿日期: 2005-09-01

基金项目: 国家十五攻关资助项目 (2004BA411A09), 广东省科技计划资助项目 (2004B10301036)

作者简介: 黄小瑞 (1981 年生), 女, 硕士研究生, 通讯联系人: 沈辉, E-mail: shenhui1956@163.com

溶胶的纳米粒径和孔径及光学性质方面分析对 DSSC 电池的性能影响, 为未来 DSSC 电池的产业化提供一定的借鉴。

1 实验

1.1 实验材料

联吡啶钌染料 N719 购于 Solaronix, SA, 钛酸异丙酯 (98%)、无水碘化锂 (98%) 和碘 (≥ 99.55 (RT)) 购于 Fluka 公司, 四叔丁基吡啶 (99%) 购于 Aldrich 公司, 导电玻璃为 SnO 掺 F (Libbey-Owens-Ford, $8 \Omega/\text{sq}$), 其它均为分析纯试剂。

1.2 DSSC 电池的制备

水热法制备 TiO_2 溶胶见参考文献 [1], 商业纳米 TiO_2 (P25) 粉制备悬浮液见参考文献 [6]。将制得的溶胶滴在 TCO 导电玻璃上用手术刀法成膜, 在 450°C 热处理 30 min, 可得约 $14 \sim 15 \mu\text{m}$ 的薄膜, 冷却至 80°C 时将电极放入含 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 钌有机染料的乙醇溶液中 80°C 下浸泡 3 h, 取出后用酒精清洗后, 避光保存。

将导电玻璃浸入含 5 mmol/L H_2PtCl_6 的异丙醇溶液中, 通过提拉法成膜, 在 380°C 下热处理 20 min。将染料敏化的 TiO_2 电极和铂电极以环氧树脂封装, 并预留 2 个小孔, 注入含 0.3 mol/L LiI 和 0.03 mol/L I_2 和 0.5 mol/L 的四叔丁基吡啶的乙腈电解液, 以导电银胶引出铜电极, 在光照下即可工作。

1.3 表征和测量

透射电子显微镜观察 (JEM-2010HR) 分析 TiO_2 胶液颗粒大小, X 射线衍射分析 (D/Max-III A) 测试 TiO_2 的晶型, 场发射扫描电子显微镜 (JSM-6330F), 微孔分析仪 (ASAP 2010, Micromeritics) 测量样品的比表面积, 紫外-可见光-近红外分光光度计 (U-4100, HITACHI) 测量样品的透过、吸收和反射特性, 太阳能模拟器 (Oriel, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) AM 1.5 由硅标准太阳电池校准后测量电池的光电转换效率

2 结果和讨论

2.1 TiO_2 溶胶颗粒的透射电镜观察

图 2 为用水热法制备的 TiO_2 溶胶的 TEM 照片, 经统计得溶胶粒径的平均值为 9.59 nm , 基本分布在 $5 \sim 17 \text{ nm}$ 之间。图 3 为 P25 粉制备的 TiO_2 溶胶的 TEM 图片, 从图中可以看出, P25 粉溶胶颗粒的平均粒径较水热法制备的溶胶粒径大, 平均粒径为 21.48 nm , 粒径主要分布在 $13 \sim 27 \text{ nm}$ 之间, 与 Degussa 公司所给的数据基本一致。

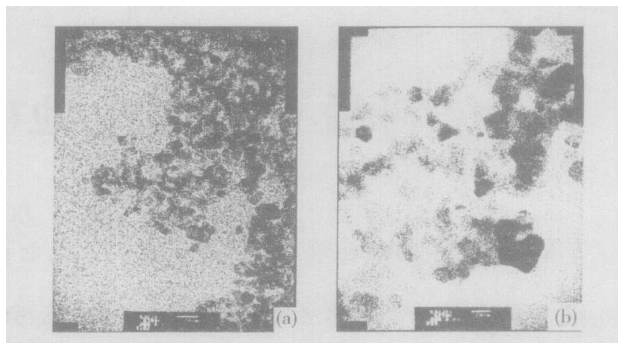


图 2 TiO_2 溶胶的透射电镜照片

Fig. 2 TEM of TiO_2

(a) 水热法 (b) P25 粉

2.2 溶胶颗粒的孔径分布与比表面积

图 3 为采用 N_2 吸附法测得的纳米多孔 TiO_2 的孔径分布情况, 从图中可以看出水热法工艺的颗粒主要分布在小孔和中孔, 孔径小于 15 nm 的占了 96.16% , 大于 15 nm 的孔径不到 5% 。而 P25 工艺制备的孔径 15 nm 以上占了 30.66% , 大孔、中孔和小孔几乎各占了 $1/3$, 相对于水热合成法的主要区别是大孔分布较多。水热法 BET 比表面积为 $117.62 \text{ m}^2/\text{g}$, P25 工艺 BET 比表面积为 $54.714 \text{ m}^2/\text{g}$ 。结合透射电镜分析表明, 水热法制备的溶胶粒径小, 所以比表面积相对大, 同时孔径也相对小。

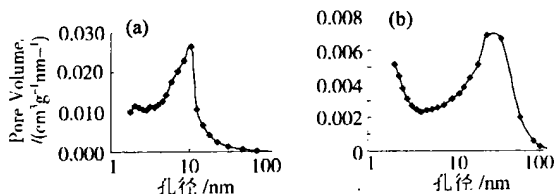


图 3 TiO_2 孔径分布图

Fig. 3 Pore size distribution

(a) 水热法; (b) P25 粉

2.3 TiO_2 凝胶颗粒的 X 射线衍射分析 (XRD)

将两种 TiO_2 溶胶在 450°C 热处理后研磨成粉末, 得到的 XRD 图谱如图 4 所示。经与 TiO_2 的 XRD 标准图谱对照, 两种溶胶都是由锐钛矿和金红石相组成的混晶结构。利用下式来估算 TiO_2 混晶中锐钛矿结构的质量分数:

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.265 I_B / I_A} \quad (1)$$

式中, I_B 为金红石结构中最强峰的强度, I_A 为锐钛矿结构中最强峰的强度。

根据计算, 用水热法制得的 TiO_2 胶液在 450°C 烧结后锐钛矿晶型占 84.9% , 用悬浮液法制得的 TiO_2 溶液在 450°C 烧结后锐钛矿晶型含量为

82.3%，说明两种溶胶的晶型结构基本一致，因为晶型结构主要与热处理温度有关。

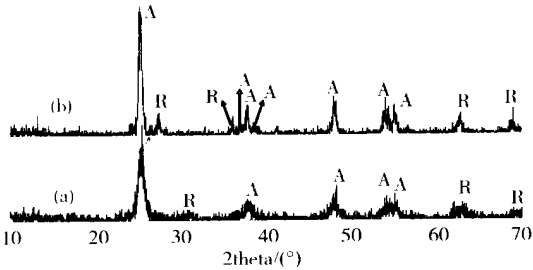


图4 TiO₂ 在 450 °C 热处理后的 XRD 图(A 代表锐钛矿, R 代表金红石)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of TiO₂ at 450 °C.
Both of them were sintered at 450 °C for 30 min
(a)用水热法制备的 TiO₂; (b)P25 TiO₂ 粉

2.4 两种工艺制备的 DSSC 电池的光学特性

图 5 是两种工艺制备的 DSSC 电池的透过光谱，水热法制备的 DSSC 电池在 350 ~ 800 nm 之间的平均透过率是 38.1%，特别是在长波范围内 (> 600 nm)，其平均透过率达到 57.71%，而 P25 工艺制备的 DSSC 电池在 350 ~ 800 nm 之间的平均透过率是 27.7%，在长波范围内 (> 600 nm) 的平均透过率是 48.74%，说明水热法制备的 DSSC 电池较透明。

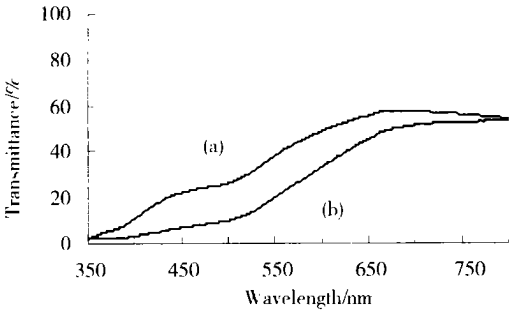


图 5 两种工艺制成的 DSSC 电池的透过光谱

Fig 5 Transmittance spectra of DSSC made from two different techniques
(a) 水热法制备的 TiO₂; (b) P25 粉

2.5 两种工艺制备的 DSSC 电池的光电转换效率测试

衡量太阳能电池性能优劣的主要技术指标是电池的填充因子 (FF) 和光电转换效率 (η)。其定义可以用式 2 和式 3 表示。

$$FF = J_m \times V_m / (J_{sc} \times V_{\alpha}) \tag{2}$$

$$\eta = J_{sc} \times V_{\alpha} \times FF / P_m \tag{3}$$

其中 J_{sc} 代表短路电流密度；V_α 代表开路电压；J_m × V_m 代表电池最大功率点；P_m 代表入射光强度

表 1 是两种工艺制备的 DSSC 电池的主要性能列表，图 6 是两种工艺制备的 DSSC 电池的 I-V 曲线图。由表 1 和图 6 可以看出，由 P25 粉制成的 DSSC 电池较水热合成法制成的 DSSC 电池短路电流高出 1.53 mA/cm²，但开路电压和填充因子都没有明显提高，这是由于太阳电池的开路电压主要取决于氧化物半导体的费米能级与电解液的氧化还原势的差值；而开路电压直接影响填充因子，所以填充因子也增加较小，但由于短路电流增加显著，因此 P25 工艺制作的 DSSC 电池的光电转换效率比水热合成法高出 29.41%。

表 1 两种 DSSC 电池的性能比较

Tab 1 Perfomance characteristics of DSSCs under illumination 1 000 W/m²

性能	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	$\eta/\%$	$FF/\%$	size/cm ²
水热合成法	6.10	0.78	2.38	50.53	0.8
P25 制备方法	7.63	0.79	3.08	51.11	0.7

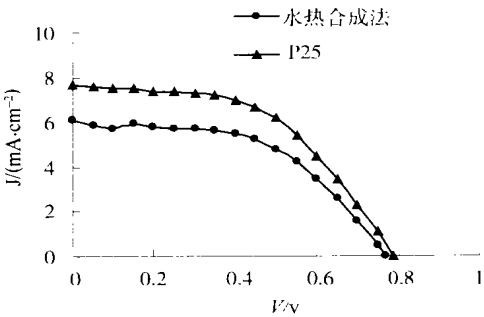


图 6 DSSC 电池的 I-V 曲线比较

Fig 6 Comparison of photocurrent-voltage characteristics of DSSCs

3 讨论

由 XRD 分析表明，两种溶胶的晶型均为混晶结构。通过控制胶带与溶胶浓度，可以得到相同厚度的薄膜。由透射电镜和孔径分析表明水热法制备的 TiO₂ 纳米颗粒相对较小，比表面积大，孔隙率相对高，可见光在多孔膜内的折射和反射次数少，因而制备的薄膜电极相对透明，通过阳光极透过的没有被利用的光相对高，因此用水热法制备的 DSSC 电池的短路电流和效率都相对低，与它对光没有充分利用有关。同时，TiO₂ 电极纳米晶的粒径大小对电池的性能的影响很大^[14]，一般来说，TiO₂ 粒径越小，电极的孔径将随之变小，小孔吸附染料后，剩余的空间很小，电解质在其中扩散的速度将大大降低，传质动力学速度不能满足染料的再生，从而电池的效率也会下降。

同时由制备工艺可以看出, 水热法制备工艺需长时间的高温高压处理, 且水热法制备溶胶的前驱物要求试剂纯度高, 而 P25 粉制备工艺直接采用商业纳米 TiO_2 粉, 制作工艺简单, 不需要经过高温高压过程, 成本低, 且制备的电池效率相对高, 所以 P25 制备工艺制作 DSSC 电池更为理想。

4 结 论

用商业纳米 P25 粉和水热法制备了两种纳米多孔 TiO_2 溶胶, 并结合两种溶胶特性分析了两种制备工艺对 DSSC 电池性能的影响。结合效率、成本、制备工艺三方面考虑, 以 P25 粉制备的 DSSC 电池占据优势, 为将来产业化提供了一定的参考。

参考文献:

- [1] O'REGANOULOS B, GRÄTZEL M. A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353(24): 737—740.
- [2] MCCONNELL R D. Assessment of the dye-sensitized solar cell [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, 6: 273—295.
- [3] GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells [J]. *Nature*, 2001, 414: 338—344.
- [4] KALYANASUNDARAM K, GRÄTZEL M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices [J]. *Coord Chem Rev*, 1998, 177: 347—414.
- [5] HAGFELDT A, GRÄTZEL M. Light induced redox reactions in nanocrystalline systems [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 49—68.
- [6] NAZEERUDDIN M K, KAY A, RODICIO, et al. Conversion of light to electricity by *cis*-Xz bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6382—6390.
- [7] NAZEERUDDIN M K, PÉCHY P, RENOARD T, et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO_2 -based solar cells [J]. *Am Chem Soc*, 2001, 123(8): 1613—1624.
- [8] GRÄTZEL M. Molecular photovoltaics that mimic photosynthesis [J]. *Pure Appl Chem*, 2001, 73(3): 459—467.
- [9] ISLAM A, SUGIHARA H, ARAKAWA H. Molecular design of ruthenium (II) polypyridyl photosensitizers for efficient nanocrystalline TiO_2 solar cells [J]. *J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 158: 131—138.
- [10] BURNSIDE S, MOSER J, BROOKS E, et al. Nanocrystalline mesoporous strontium titanate as photoelectrode material for photosensitized solar devices: Increasing photovoltage through flatband potential engineering [J]. *J Physical Chemistry B*, 1999, 103(43): 9328—9332.
- [11] SAYAMA K, SUGIHARA H, ARAKAWA H. Photoelectrochemical properties of a porous Nb_2O_5 electrode sensitized by a ruthenium dye [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(12): 3825—3832.
- [12] KUSAMA H, ARAKAWA H. Influence of pyrimidine additives in electrolytic solution on dye-sensitized solar cell performance [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 160: 171—179.
- [13] HAUCH A, GEORG A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 3457—3466.
- [14] FERBER J, LUTHER J. Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 54: 265—275.

Comparison of two kinds of Process for Dye-Sensitized Crystalline Solar Cells

HUANG Xiao-ni, SHEN Hui, LIU Yong, DENG You-jun

(The School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Two kind of technique was introduced to prepare the nanocrystalline titanium oxide in this paper. And the results showed that performances of two kinds of DSSCs were influenced by the size of the nanoparticles, pore diameter and transparency. Considering the conversion efficiency, technology and costs, it is more superior to produce the DSSCs with commercial P25 titanium oxide.

Key words: titanium dioxide; solar cells; dye-sensitization; nanocrystalline