

染料敏化太阳电池中缓冲层的研究进展

党威武

(陕西国防工业职业技术学院, 陕西 西安 710300)

摘要:染料敏化太阳电池(DSC)作为一种新型光电化学太阳能电池,由于其制作成本低廉、工艺简单,环境友好及性能稳定而备受科学家的青睐。然而,如何提高DSC的光电性能成为研究的热点问题,本文就该问题在近些年来的研究进展状况做一总结和评述,并指出存在问题和研究展望。

关键词:染料敏化太阳电池(DSC);缓冲层;TiO₂

中图分类号:TM914.4 文献标识码:A 文章编号:94007-(2013)03-0037-03

1 引言

太阳能作为绿色能源,是一种及时方便和清洁安全的可再生能源,在获取及应用方面,不受地域、时间限制。因此,从人类社会发展的长远来看,太阳能已成为最有发展潜力和希望的能源之一。自1991年Gratzel研究小组提出染料敏化太阳电池(Dye-sensitized Solar Cell, DSC)以来^[1,2],备受世界各国研究者的青睐,引发了DSC领域研究者的极大兴趣。其组成结构主要包括光阳极、电解液及铂对电极,其中,光阳极由透明导电氧化物基底、纳米半导体氧化物(如ZnO或TiO₂)及敏化剂组成。在DSC的推广应用中,如何提高光电转换效率成为科研工作者亟待解决的关键问题。

主要的解决方案体现在DSC光阳极的修饰或改进,例如,应用一维纳米线、纳米棒、纳米管等代替纳米晶薄膜^[3-7],能提供直接的电子传输通道,提高电子传输效率。再如,优化光阳极^[8],改进电解液^[9]及修饰对电极等。近些年来,大量研究表明,在DSC光阳极的结构中介入高比表面积高粗糙度的层结构,能提高电池中染料分子的吸附量,从而提高入射光的吸收和利用、增加电子传输速率,并且能降低主要发生在导电玻璃附近的载流子复合率。从结果分析来看,该缓冲层的介入,能有效提高DSC的

光电转化效率。然而,从入射光方向及电荷主要发生复合的位置考虑,在透明导电氧化物基底和纳米晶薄膜之间设计一层缓冲层是更有助于解决上述问题的。本文就在DSC中介入缓冲层的进展做一综述。

2 缓冲层在DSC中的应用研究进展

在透明导电氧化物基底和纳米晶薄膜之间介入缓冲层,不仅有利于提高纳米晶薄膜底部粗糙度,从而增加染料分子吸附量,并且当入射光正对导电玻璃方向照射时,能增强对光的散射,提高入射光的吸收和利用率。除此之外,该缓冲层的设计能降低载流子的复合率。

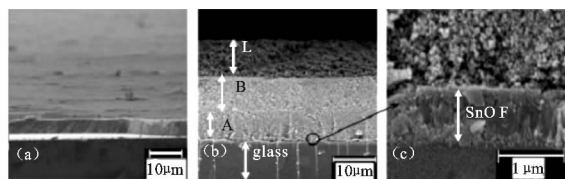
张秀坤等人制备出具有双层结构的TiO₂缓冲层的DSC光阳极,其中,上层薄膜的TiO₂粒径较大,下层粒径较小,主要作用分别为:上层作为光散射层,以提高入射光的利用率,下层用于提高表面粗糙度,从而增加染料分子负载量。实验结果显示,双层膜的使用在一定程度上提高了DSC的光电转化效率。

Hu等人制备出包含有三层TiO₂纳米晶的复合薄膜,分别为小颗粒层、较大颗粒层及大颗粒层,如图1所示,其中,大颗粒层为光散射层,使TiO₂薄膜对入射光的散射增强,光程变大,进而增强对入射光

收稿日期:2013-05-02

作者简介:党威武(1985.04—),男,陕西渭南人,助教,硕士,主要从事染料敏化太阳电池研究。

的吸收和利用。在制作的面积为 $15 \times 20 \text{ cm}^2$ 的 DSC 中,光电转化效率为 6%。并且进一步研究了各层厚度、孔隙率对电池光电性能的影响。



(a)小颗粒致密层,(b)光阳极整体结构,
(c)TiO₂层和导电玻璃交界处

图1 TiO₂纳米晶薄膜的SEM截面图

Patrocino 等人利用溶剂-凝胶法合成多孔 TiO₂ 纳米颗粒,并将其旋涂至准备有 TiO₂ 缓冲层的透明导电氧化物基底上,实验结果表明,TiO₂ 缓冲层的介入,使 DSC 的光电转化效率从 5.7% 提高至 7.3%。

Yu 等人首先分两步法制备 TiO₂ 光阳极,并将其应用于 DSC 中。首先,采用浸涂技术在透明导电玻璃上制备一层密集的 TiO₂ 缓冲层,其次,将商业 TiO₂ 通过丝网印刷技术覆盖于其上,如图 2 所示,为具有 TiO₂ 密集层的扫描电子显微镜(SEM)的截面图及其 DSC 结构示意图。实验结果显示,和传统的 DSC 比起来,介入 TiO₂ 密集缓冲层的 DSC 光电转化效率提升了 33.3%。主要原因归结于 TiO₂ 密集层能有效增大 TiO₂ 与透明导电玻璃之间的接触面积,进而降低电子复合率。

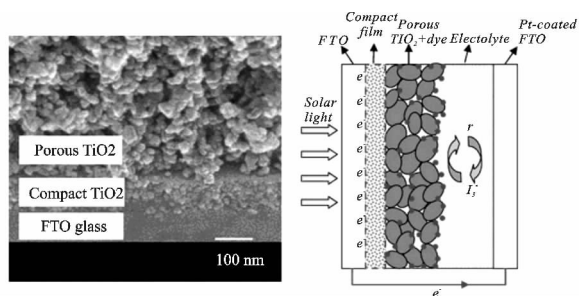
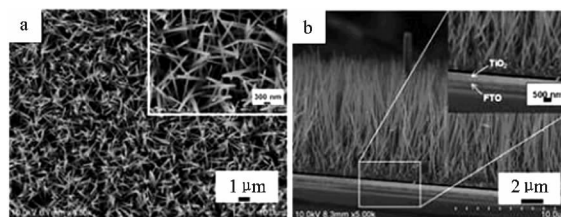


图2 具有 TiO₂ 密集层的 SEM 截面图
及其 DSC 结构示意图

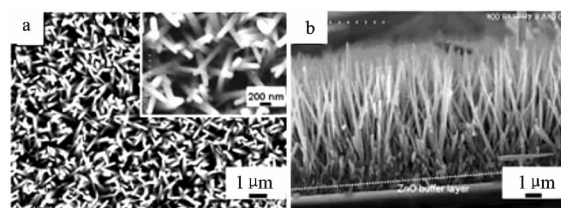
Yang 等人利用溅射法在 ZnO 纳米线阵列和导电玻璃基底之间介入致密的 TiO₂ 缓冲层,研究了该缓冲层对 DSC 性能的影响。如图 3 所示的 TiO₂ 缓冲层 SEM 照片,其厚度约 50 nm。实验结果显示,具有缓冲层的 DSC 的开路电压和光电转化效率明显得到提高,主要原因归结于致密 TiO₂ 缓冲层能有效抑制发生在基底与电解液、ZnO 纳米线薄膜与电解液两处界面的载流子复合。另外,他们也研究了利用旋涂法和浸涂法在导电玻璃上制备一层 ZnO

薄膜作为缓冲层,如图 4 所示。测试结构表明,该缓冲层能抑制载流子复合,进而提高开路电压,然而,染料分子的负载量开始下降,对电池性能产生一定影响。



(a)正面和(b)截面 SEM 照片

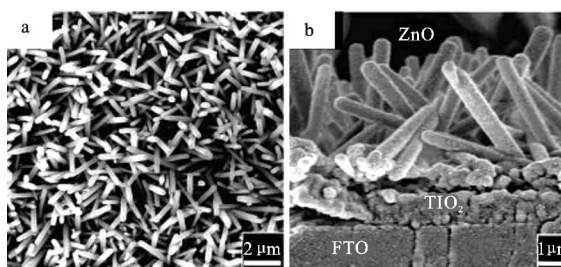
图3 具有致密 TiO₂ 缓冲层的 ZnO 纳米线阵列的



(a)正面和(b)截面 SEM 照片

图4 具有 ZnO 缓冲层的 ZnO 纳米线阵列的

Wang 等人利用低温水热法在具有 TiO₂ 缓冲层的导电玻璃上制备 ZnO 纳米线,该缓冲层是采用丝网印刷技术在导电玻璃上制备的一层 TiO₂ 纳米颗粒薄膜,如图 5 所示。将其作为光阳极,与没有 TiO₂ 缓冲层的 DSC 相比,实验结果显示,光电转化效率从 1.46% 提高到 2.15%。主要是因为电子复合收到了该缓冲层的有效抑制。



(a)正面和(b)截面 SEM 照片

图5 具有 TiO₂ 缓冲层的 ZnO 纳米线阵列的

3 存在问题与前景展望

从上述不难看出,这些缓冲层大多是一层或者多层致密的 ZnO 或者 TiO₂ 纳米颗粒薄膜,它们在提升 DSC 光电性能的同时,也存在很大的局限性和产生新的问题。首先,当入射光从正对导电玻璃方向照射时,致密的缓冲层会反射掉一部分入射光,降低 DSC 光阳极的光子捕获率,不利于电池光电转化效率的提高;其次,相关文献研究表明,DSC 光电性

能受缓冲层厚度影响较大,当缓冲层厚度较大时,除过会反射掉部分入射光之外,更重要的是,会增加电子空穴对的复合率,这些对提高电池性能都是不利的。因此,设计缓冲层时,合适厚度的选取至关重要;再次,这种致密的缓冲层对增大半导体氧化物纳米晶薄膜与透明导电玻璃之间的粗糙度是有限的,然而,表面粗糙度越大,染料分子吸附量越多,越有利于提高 DSC 光电性能。

综上,缓冲层的引入能在一定程度上改善 DSC

的性能,然而,在 DSC 光阳极中如何设计更为行之有效的缓冲层还面临着许多挑战。如缓冲层的厚度、层数、颗粒尺寸、致密度、结构等都会对电池性能产生重要的影响,因此,寻求合适的缓冲层以提高入射光的吸收和利用率,并通过提高表面粗糙度增大染料分子的负载率,是研究者不懈追求和努力的目标。最近,缓冲层的厚度、形貌、结构等成为该领域科研工作者的研究热点,这些对寻求最大限度提升电池性能具有重要意义。

Research Progress on Blocking Layer of Dye-sensitized Solar Cell

DANG Weiwu

(Shaanxi Institute of Technology, Xi'an, Shaanxi 710300, China)

Abstract: Dye-sensitized solar cell (DSC) has been a novel photoelectrochemical solar cell. Because of its low production cost, simple process, friend environment and stable performance, it gets much of the favour of scientists. However, how to improve the photoelectric performance of DSC becomes a research hotspot. In this paper, the summary and comment have been made, which is about the research progress of solving the problem in recent years, and some existing problems and research prospects have also been pointed out.

Key Words: Dye-sensitized solar cell; Blocking layer; TiO_2

参 考 文 献

- [1] O'Regan B, Grtzel M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films[J]. *Nature*, 1991, 353: 737-740.
- [2] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis(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.
- [3] Zhu K, Vinzant T B, Neale N R, et al. Removing Structural Disorder from Oriented TiO_2 Nanotube Arrays; Reducing the Dimensionality of Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Nano Lett.*, 2007, 7: 3739-3746.
- [4] Leschkies K S, Divakar R, Basu J, et al. Photosensitization of ZnO Nanowires with CdSe Quantum Dots for Photovoltaic Devices[J]. *Nano Lett.*, 2007, 7: 1793-1798.
- [5] Jennings J R, Ghicov A, Peter L M, et al. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented TiO_2 Nanotube Arrays: Transport, Trapping, and Transfer of Electrons[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 13364-13372.
- [6] Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, et al. Significant Influence of TiO_2 Photoelectrode Morphology on the Energy Conversion Efficiency of N719 Dye-Sensitized Solar Cell[J]. *Coord. Chem Rev.*, 2004, 248: 1381-1389.
- [7] Rattanaavoravipa T, Sagawa T, Yoshikawa S. Photovoltaic Performance of Hybrid Solar Cell with TiO_2 Nanotubes Arrays Fabricated through Liquid Deposition Using ZnO Template[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92: 1445-1449.
- [8] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4: 455-459.
- [9] Wang M K, Chamberland N, Breau L, et al. An Organic Redox Electrolyte to Rival Triiodide/Iodide in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Nat. Chem.*, 2010, 1: 610-614.