

染料敏化太阳能电池光阳极 TiO₂ 致密膜的制备

刘显卿, 胡志强, 黄德锋, 秦颖, 杨冬雪, 殷克剑

(大连工业大学 新能源材料研究所, 辽宁 大连 116034)

摘要: 用溶胶-凝胶法在染料敏化太阳能电池的 FTO 导电玻璃与多孔薄膜之间制备了一层 TiO₂ 致密膜, 采用 AFM、XRD、Uv-Vis 以及接触角测定仪等对其进行表征。结果表明, 制备的薄膜结构致密、透明, 晶粒细小均匀; 水接触角从 FTO 表面的 54.425° 下降到致密膜表面的 33.763°, 有利印刷浆料润湿结合; 对比实验证实了 TiO₂ 致密膜的引入, 隔离了液体电解质与 FTO 导电玻璃的直接接触, 减小电池的暗电流, 电池的电流密度及光电转化效率分别提高了 17.7% 和 22.4%。

关键词: 染料敏化太阳能电池(DSSC); 致密膜; 光电转化效率

中图分类号: TB321; TM914.4

文献标志码: A

Preparation of DSSC photoanode TiO₂ density film

LIU Xian-qing, HU Zhi-qiang, HUANG De-feng, QIN Ying, YANG Dong-xue, YIN Ke-jian

(Institute of New Energy Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: The TiO₂ density film was prepared by the sol-gel method between the Fluorine Tin Oxide(FTO) Glass and multiporous film in the DSSC and characterized by AFM, XRD, Uv-Vis and contact angle measuring instrument. The results showed that the grain size of the TiO₂ was fine, the film was dense and transparent, the water contact angle decreased from 54.425° to 33.763° on FTO. Compared to the DSSC with no coating TiO₂ density film, the introduction of the density film avoided the contact of electrolyte with FTO directly which decreased the dark current, the photoelectric conversion efficiency and short-circuit photocurrent increased by 17.7%, 22.4%, respectively.

Key words: dye-sensitized solar cells(DSSC); density film; photoelectric conversion efficiency

0 引言

染料敏化太阳能电池以其弱光效应好、环境友好、价格低廉和制备工艺较简单而受到广泛的关注^[1-2]。目前所报道的染料敏化太阳电池光电转换效率已达到了 11.1%^[3], 但与其理论转化效率还有一定差距, 光生电子的复合产生暗电流, 稳定性低等限制了染料敏化太阳能电池性能的提高^[4-6]。作者采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 致密膜, 探讨了 TiO₂ 致密膜对染料敏化太阳能电池暗电流的影响。

1 实验

1.1 主要原料与仪器

主要原料: 钛酸丁酯, 分析纯; 乙二醇胺, 分析

纯; 无水乙醇, 优级纯; P25。

实验仪器: 原子力显微镜, CSPM5500; X 射线衍射仪, D/max-3B 型; Uv-Vis, PerkinElmer-Lambda35; 接触角测定仪, JYSP-360; 太阳光模拟器, SS50A; 吉时利数字源表, Keithley2400。

1.2 TiO₂ 致密膜的制备

将 3 mL 钛酸丁酯滴加到 15 mL 无水乙醇中, 再加入 1.5 mL 乙二醇胺, 磁力搅拌 5 min, 然后缓慢滴加 1 mL 去离子水, 继续搅拌 30 min, 再静置 30 min, 得到完全透明的前躯体。用旋转涂膜法在 FTO 导电玻璃上成膜; 将清洗好的玻璃片放在台式旋转涂膜仪上, 滴加前躯体 1 mL, 低速(500 r/min)匀胶 5 s 后, 加速至 3 000 r/min 旋

涂 20 s, 室温下干燥 15 min, 再置于 80 °C 干燥箱中热处理 30 min, 记作 B, 没有旋涂前躯体的 FTO 玻璃记作 A; 最后将样品 A 和 B 一同放入马弗炉中, 以 10 °C/min 升温至 500 °C 并保温 30 min, 在样品 B 上即形成一层 TiO₂ 致密薄膜。

1.3 光阳极的制备及电池组装

称量 P25 0.7 g, 依次加入一定量的 OP 乳化剂、冰乙酸、乙醇并研磨成具有一定黏度的 TiO₂ 浆料; 室温静止 15 min 后, 用丝网印刷法分别在 A 和 B 上制备 TiO₂ 多孔膜, 放入马弗炉中, 以 10 °C/min 升温至 500 °C 保温 30 min, 自然冷却到室温, 制备成光阳极; 将其浸入到 N719 染料中 10 h, 以 KI/I₂ 为电解质, 铂电极为对电极, 分别组装成电池 A 和 B (0.25 cm²)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是制备样品 B 的 XRD 图谱。样品中出现了 TiO₂ 的特征衍射峰, 与标准 PDF(21-1272) 卡片的衍射峰一致, 说明在 FTO 玻璃上形成了一层 TiO₂, 且全部为锐钛矿型 TiO₂。根据 Scherrer 公式计算出晶粒的平均尺寸约为 11 nm。

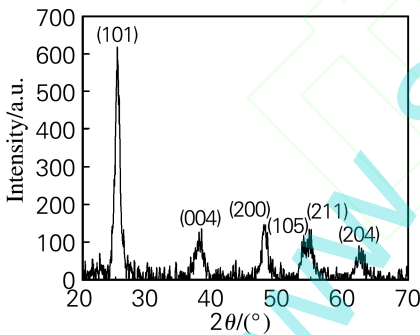


图 1 TiO₂ 薄膜的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of the TiO₂ thin film

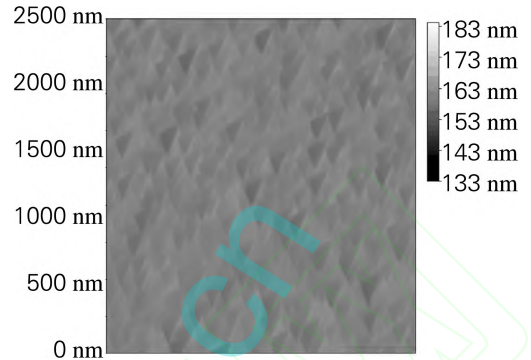
2.2 表面形貌分析

图 2 是样品的 AFM 形貌图。图 2(a) 是 FTO 玻璃经 500 °C 热处理后的表面形貌图, 其表面颗粒较大。图 2(b) 是 500 °C 热处理后的 TiO₂ 薄膜的形貌图, 其表面颗粒较为细小, 粗糙度减小, 且结构致密, 形成了致密的 TiO₂ 薄膜。

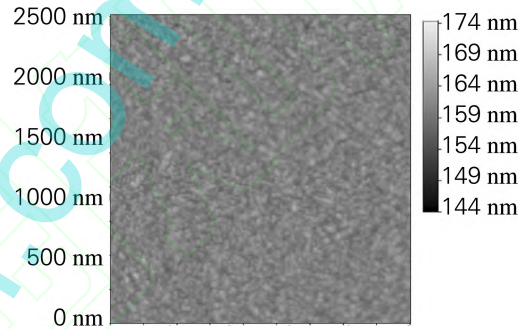
2.3 透光率分析

图 3 是样品的透光性能图谱。从图 3(曲线 B) 中可以看出, 制备有致密膜的样品透光性能较好, 在整个光谱区域内 (300~1100 nm) 透光率接近 80%, 与未镀 TiO₂ 致密膜的相比 (曲线 A), 透

光性能提高 10%。Kim 等^[7] 通过溶剂热反应法在 FTO 玻璃上制备一层 TiO₂ 致密膜, 使玻璃极板的透光率增强 9.2%。



(a) No density film



(b) With density film

图 2 不同样品的 AFM 形貌图

Fig.2 AFM images of the different sample

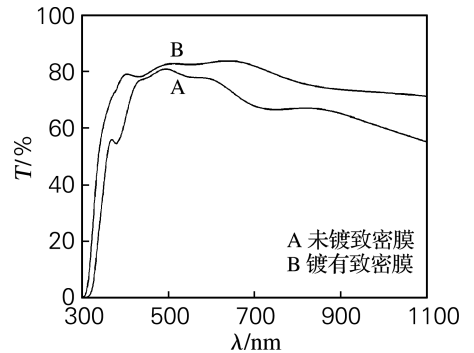
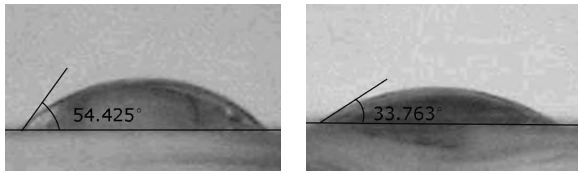


图 3 不同样品的透光性能

Fig.3 Transmittance of the different sample

2.4 润湿性分析

图 4 是不同薄膜的水接触角谱图。FTO 导电膜的水接触角较大, 为 54.425°, 表面具有一定的亲水性。引入一层 TiO₂ 致密膜后, 其水接触角减小, 为 33.763°。通过引入一层 TiO₂ 致密膜, 改善样品表面的润湿性能, 有利于多孔光阳极的制备, 增强多孔 TiO₂ 薄膜与极板的结合力, 从而得到性能稳定的多孔薄膜光阳极。



(a) No density film (b) With density film

图 4 不同样品的水接触角

Fig. 4 Water contact angle of the different sample

2.5 光电性能分析

图 5 是染料敏化太阳能电池的伏安特性曲线。电池的短路电流密度由 5.82 mA/cm^2 增大到 6.85 mA/cm^2 , 这可能是由于制备的 TiO₂ 致密膜颗粒细小, 表面粗糙度降低, 反射光能力减小, 透过能力增强, 使得更多的太阳光进入光阳极中, 产生更多的光电子, 电池短路电流密度增大。同时 TiO₂ 致密膜的引入, 隔离液体电解质与 FTO 导电玻璃的直接接触, 阻止光生电子与电解质中的 I₃⁻ 发生复合反应阻止光生电子与电解质的直接接触, 一定程度上抑制了暗电流。

图 6 是电池的输出功率密度曲线。电池的输出功率密度正比于短路电流密度、开路电压以及填充因子; 最佳输出电压与电池的开路电压和填充因子有关, 开路电压一定时, I-V 曲线程高平直

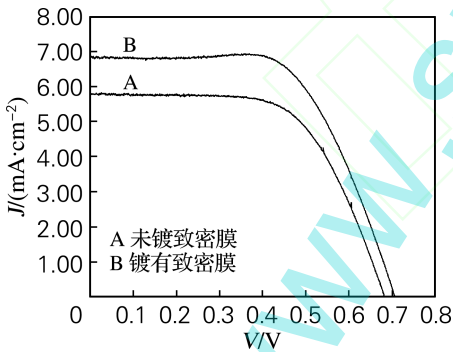


图 5 电池的伏安特性曲线

Fig. 5 I-V characteristics of the cell

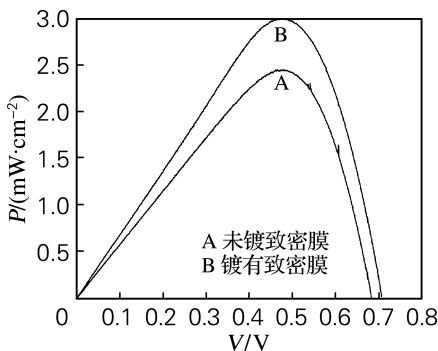


图 6 电池的 P-V 曲线

Fig. 6 P-V curve of the cell

形状, 最佳输出电压越高。制备有致密膜的太阳能电池的最佳输出功率密度提高了 22.4%, 由原来的 2.45 mW/cm^2 增加到 3.0 mW/cm^2 。

3 结论

(1) 用凝胶-凝胶法在 FTO 玻璃上制备 TiO₂ 前躯体薄膜, 经 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min, 得到一层颗粒细小、透明的 TiO₂ 致密膜。

(2) 水接触角从 FTO 表面的 54.425° 下降到 TiO₂ 致密膜表面的 33.763° , 更有利与 TiO₂ 多孔薄膜的结合。

(3) 对比实验表明, TiO₂ 致密膜的引入, 电池的电流密度由 5.82 mA/cm^2 增大到 6.85 mA/cm^2 , 光电转化效率由 2.45% 提高到 3.0%。

参考文献:

- [1] JU K Y, CHO J M, CHO S J, et al. Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells with novel synthesized TiO₂ [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(5):3623-3627.
- [2] HONG J T, SEO H, LEE D G, et al. A nanoporous TiO₂ thin film coating method for dye sensitized solar (DSSCs) using electrostatic spraying with dye solution [J]. Journal of Electrostatics, 2010, 68(3):205-211.
- [3] CHIBA Y, ISLAM A, WATANABE Y, et al. Dye sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1% [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(25):L638-L640.
- [4] HARDIN B E, HOKE E T, ARMSTRONG P B, et al. Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes [J]. Nature Photonics, 2009, 3:406-412.
- [5] ZHANG Yuyuan, LI Xinjun, FENG Manzhi, et al. Photoelectrochemical performance of TiO₂-nanotube-array film modified by decoration of TiO₂ via liquid phase deposition [J]. Surface Coatings Technology, 2010, 205(7):2572-2577.
- [6] CHEN F L, LETORTU A, LIAO C Y, et al. Cu@C nanoparticles dispersed RTILs used in the DSSC electrolyte [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2010, 619: 112-114.
- [7] KIM Y J, KIM H J, LEE M H, et al. Improvement of photovoltaic efficiency of dye-sensitized solar cell by introducing highly transparent nanoporous TiO₂ buffer layer [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(1):340-344.