量子点敏化太阳能电池的结构优化及性能分析

宋孝辉, 汪敏强*, 邓建平, 杨智

西安交通大学国际电介质研究中心, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: mqwang@mail.xjtu.edu.cn

2012-11-04 收稿, 2013-04-02 接受

国家自然科学基金(61176056, 91123019)资助

摘要 目前, 液态量子点敏化太阳能电池的转换效率虽然已达到 6.5%, 但距其理论最高转换效率 44%还有很大的差距, 因此还需要对电池结构和材料工艺进一步优化来提高其光电转换性能. 本文通过溶胶-凝胶法在 FTO 导电玻璃基底与多孔 TiO_2 纳米晶电极之间制备了一层致密的 TiO_2 薄膜, 以此作为阻挡层来阻止 FTO 与电解液的直接接触, 抑制传输到 FTO 中的光生电子与多硫电解液中 S_x^{2-} 离子的复合. 分别采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、原子力显微镜(AFM)和紫外-可见吸收光谱(UV-vis)对 TiO_2 阻挡层薄膜的结构、形貌和光学特性进行了表征. 结果表明: 该薄膜主要呈锐钛矿结构, 表面平整致密, 在可见光波段透过率良好. 通过对有/无 TiO_2 阻挡层的电池性能对比发现, 阻挡层的引入使电池的短路电流、开路电压和光电转换效率分别提高了 47.2%, 4.2%和 34.8%. 同时, 本文研究了阻挡层厚度对电池光电性能的影响, 发现随着厚度的增加电池的转换效率下降, 这是由于 TiO_2 阻挡层厚度的增加导致光阳极透过率降低; 同时 TiO_2 阻挡层本身的电阻增大, 影响了多孔 TiO_2 电极与 FTO 基底之间的电子传输.

关键词

量子点敏化
太阳能电池
阻挡层
溶胶-凝胶
 TiO_2 薄膜
复合电流

染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSC)是瑞士洛桑联邦理工学院的 Grätzel 小组在 1991 年开发的一种第三代太阳能电池^[1], 由于其制备工艺简单、成本低廉、理论转换效率高等优点, 吸引了众多科学家与企业进行研究和开发. 目前液态 DSSC 的最高光电转换效率已达到 12.3%^[2], 固态 DSSC 的转换效率也超过了 10% (100 mW/cm^2 , AM 1.5)^[3]. DSSC 主要由吸附有染料分子的多孔 TiO_2 薄膜光阳极、电解液和对电极组成. 染料分子通过吸收太阳光激发出电子, 随后这些光生电子经 TiO_2 导带传输到导电玻璃基底, 最后通过外电路流向对电极形成光电流, 所以染料敏化剂是决定电池光电转换性能的关键因素之一. 目前, 染料敏化剂存在的一个共同问题是吸收光谱的范围比较窄, 绝大部分染料只吸收可见光, 而对于占太阳光多半能量的红外光

则吸收很少. 为了进一步提高 DSSC 的转换效率, 目前的一个研究热点便是合成吸收范围更宽的全光谱光敏剂^[4,5], 但是合成工艺通常都比较复杂且成本较高, 从而限制了全光谱敏化剂的推广与使用. 在寻找下一代敏化剂的过程中, CdS ^[6,7], CdSe ^[8,9], Sb_2S_3 ^[10,11], PbS ^[12,13], CuInS_2 ^[14,15]等半导体量子点(quantum dots, QDs)以其独特的光电性能受到了广泛关注. 与染料相比, 量子点作为光敏剂具有很多优势, 其中最大的优势就是具有量子尺寸效应, 可以通过控制其尺寸或者组分来调节其带隙宽度^[16], 从而改变量子点的光谱吸收范围; 将不同带隙宽度的量子点混用, 就可以实现对太阳光的全光谱吸收^[17]; 此外, 量子点具有激子倍增效应(multiple exciton generation, MEG)^[18], 即一个高能光子激发量子点, 可以产生多个电子空穴对, 从而获得高于 100%的量子产率. Sambur 等

引用格式: 宋孝辉, 汪敏强, 邓建平, 等. 量子点敏化太阳能电池的结构优化及性能分析. 科学通报, 2013, 58: 3052–3061

Song X H, Wang M Q, Deng J P, et al. Structural optimization and performance analysis of quantum-dots-sensitized solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3052–3061, doi: 10.1360/972012-1587

人^[19]在 PbS 量子点敏化 TiO₂ 单晶电池中发现内量子效率(absorbed photon-to-current efficiency, APCE)可以接近 200%; Semonin 等人^[20]在 PbSe 量子点与 ZnO 薄膜构造的电池中证明了外量子效率可以达到 114%, 内量子效率达到 130%. 如果能够将 MEG 效应所产生的电子都成功地收集到外电路中, QDSSC 的理论最高光电转换效率可以达到 44%^[21], 比单晶硅太阳能电池 32.9% 的转换效率极限高出很多, 因此量子点敏化太阳能电池(quantum dots-sensitized solar cells, QDSSC)具有非常可观的研究和应用前景.

虽然量子点具有很多染料无法比拟的优势, 但迄今为止, QDSSC 的实际光电转换效率仍然偏低, 目前液态量子点敏化太阳能电池的最高转换效率为 6.5%^[22], 这与染料敏化电池 12.3% 的转换效率记录还有很大的差距. 造成目前 QDSSC 效率偏低的因素有很多, 其中一个重要原因是量子点产生的电子在 QDSSC 各个界面间传输时受到量子点表面缺陷以及 FTO 基底与电解液直接接触等因素的影响产生严重的复合, 从而降低了光生电子的传输和收集效率. 所以, 为了进一步提高 QDSSC 的转换效率, 必须对电池的各个界面进行修饰, 减少光生电子在电池内部传输时的各种损失.

在量子点敏化电池中, 为了避免染料敏化电池中最常用的 I₃⁻/I⁻ 电解液对量子点的腐蚀, 通常使用多硫电解液代替 I₃⁻/I⁻ 电解液, 但是由于 Pt 对电极对多硫电解液催化活性较低, 导致 S_x²⁻/S²⁻ 之间的氧化还原反应进行的很慢, 当电解液与 FTO 直接接触时, 传输到 FTO 中的光生电子极易与处于氧化态的 S_x²⁻ 离子复合, 从而降低电池的光电转换性能. 为了避免这种情况的发生, 通常在 FTO 玻璃上沉积一层致密的阻挡层, 以避免没有被多孔 TiO₂ 电极覆盖的 FTO 基底与多硫电解液的直接接触, 抑制光生电子的逆向传输(图 1). 可以用来作为阻挡层的材料有很多, 比如 TiO₂, ZnO, Nb₂O₅ 等^[23-25]. 由于 Nb₂O₅ 这种材料比较昂贵, 目前最常用的是 TiO₂ 和 ZnO. Park 课题组^[26]采用磁控溅射法在 FTO 基底上制备了不同厚度的 TiO₂ 阻挡层, 测试结果表明使用 30 nm 的阻挡层构造的 CdS 量子点敏化电池性能最优, 效率由原来无阻挡层的 0.32% 提高到 0.52%. Tachibana 课题组^[27]使用喷雾热解法制备了 TiO₂ 阻挡层, 有效抑制了光生电子的逆向传输, 当阻挡层的厚度为 50 nm 的时候, CdS 量子点敏化电池的并联电阻提高了 200 倍, 电池

图1 含有 TiO₂ 阻挡层的量子点敏化太阳能电池的结构和电子传输路径示意图

的效率达到 1.0%. 这些研究中虽然电池的转换效率都有所提高, 但是提高的幅度都不是很大, 并且阻挡层薄膜的制备过程对仪器设备的要求比较高, 从而限制了这些方法的推广与使用.

本文介绍了一种成本低廉、工艺简单的 TiO₂ 阻挡层薄膜制备方法——溶胶-凝胶法, 该方法以钛酸丁酯、二乙醇胺为原料, 采用溶胶凝胶旋涂工艺在 FTO 导电玻璃表面制备高质量的致密 TiO₂ 阻挡层, 并通过旋涂次数来控制阻挡层的厚度. 采用 X 射线衍射(XRD), 场发射扫描电子显微镜(FESEM), 原子力显微镜(AFM)和紫外-可见吸收光谱(UV-vis)对 TiO₂ 阻挡层薄膜的结构、形貌和光学特性进行表征. 随后在有/无 TiO₂ 阻挡层的 FTO 基底上分别构造了 CdSe 量子点敏化太阳能电池. 电流-电压(*J-V*)测试结果表明: 阻挡层的引入使电池的短路电流、开路电压和光电转换效率分别提高了 47.2%, 4.2%和 34.8%. 电池开路电压随时间的衰减(OCVD)结果证明 TiO₂ 阻挡层可以有效减缓开路电压的衰减, 抑制 FTO 基底中的电子向多硫电解液的逆向传输, 延长电子寿命, 促进电子向外电路的转移.

1 实验部分

1.1 TiO_2 阻挡层的制备

以钛酸四正丁酯为前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 阻挡层(B- TiO_2)的流程如下^[28]: 将 8.5 mL 的钛酸丁酯和 2.1 mL 的二乙醇胺在剧烈搅拌下溶于 26 mL 的无水乙醇中, 室温下搅拌 1 h 后形成溶液 A. 然后将 0.45 mL 去离子水和 12.5 mL 无水乙醇混合均匀形成溶液 B, 随后在搅拌条件下将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中, 将得到的混合溶液在室温下陈化 24 h 即可得到透明的淡黄色 TiO_2 溶胶. 然后用旋转涂覆法(3000 r/min, 30 s)将 TiO_2 溶胶涂于清洗干净的 FTO 导电玻璃基底上, 用酒精棉球将 FTO 一端的 TiO_2 溶胶擦拭掉, 以留出测试电极. 先在室温下晾晒 5 min, 再放入 100 的鼓风干燥箱中预热 10 min, 然后取出进行第二层 TiO_2 溶胶的涂覆, 结束后再进行擦拭、晾晒和预热, 最后将不同厚度的 TiO_2 薄膜放入马弗炉中以 2.5 /min 的速率升温至 450 , 保温 2 h 后自然冷却到室温, 便可以得到致密的 TiO_2 阻挡层薄膜.

1.2 多孔 TiO_2 纳米晶电极的制备

称取 1.5 g P25 粉(Degussa)放入玛瑙研钵中, 加入 0.25 mL 乙酸研磨 5 min, 随后加入 1.25 mL 去离子水和 7.5 mL 无水乙醇继续研磨 10 min, 然后用 20 mL 无水乙醇将研磨均匀的 TiO_2 浆料转移到 40 mL 称量瓶中, 再加入 5 g 松油醇和 7.5 g 10% 的乙基纤维素乙醇溶液, 超声 10 min, 在室温下搅拌过夜后, 在 90 水浴中加热去除无水乙醇和去离子水后形成 TiO_2 浆料. 最后通过丝网印刷法将制备好的 TiO_2 浆料分别印刷在有/无 TiO_2 阻挡层的 FTO 导电玻璃上, 室温下晾晒 15 min 后将其放入马弗炉中, 以 2.5 /min 的速率升温至 450 后保温 30 min, 使 TiO_2 固化并除去薄膜中残留的有机物, 缓慢冷却至 80 , 即得到多孔 TiO_2 电极(np- TiO_2), 其有效面积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$, 厚度约为 10 μm .

1.3 CdSe 量子点敏化 TiO_2 电池的制备

首先根据文献[8]制备 0.03 mol/L Se^{2-} 前驱体乙醇溶液和 0.03 mol/L $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 乙醇溶液, 然后采用连续离子层吸附反应法(successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR)在制备好的多孔 TiO_2 电极上原位沉积 CdSe 量子点, 具体制备过程为: 首先将

制备好的多孔 TiO_2 电极浸入 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 乙醇溶液中 1 min, 使 Cd^{2+} 离子充分吸附到多孔 TiO_2 电极表面, 然后用无水乙醇冲洗 30 s, 除去吸附不牢的 Cd^{2+} , 随后在 N_2 保护下将 TiO_2 电极浸入 Se^{2-} 前驱体乙醇溶液中 1 min, 使吸附的 Cd^{2+} 与溶液中的 Se^{2-} 离子充分反应, 在 TiO_2 电极表面形成 CdSe 量子点, 最后再用乙醇冲洗掉未反应的 Se^{2-} , 以上整个过程称为 SILAR 法的一个循环, 按照这个过程连续循环 7 次后得到 CdSe 量子点敏化的多孔 TiO_2 电极. 以此电极为光阳极, 以表面溅射有 Pt 的 ITO 导电玻璃为对电极, 用 45 μm 的 Surlyn 膜将这两个电极热封在一起, 再通过通过对电极预先打好的小孔注入多硫电解液, 便构成了一个 CdSe 量子点敏化太阳能电池. 其中多硫电解液的组分为 1 mol/L S 粉、1 mol/L $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mol/L NaOH, 溶剂为甲醇和水(体积比为 2:3).

1.4 主要仪器及性能测试

TiO_2 阻挡层薄膜厚度使用 M-2000UI 型宽光谱变角度椭偏仪测定, 旋涂 1 次的 TiO_2 阻挡层厚度约为 60 nm, 旋涂 2 次的厚度约为 110 nm. 表面形貌采用原子力显微镜和 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜分析测试. 阻挡层薄膜的透射光谱和 CdSe 量子点敏化 TiO_2 光阳极的吸收光谱通过 Jasco V-570 紫外-可见-近红外分光光度计测试得到. 阻挡层薄膜的结构采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪测量, $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源, 波长为 0.154 nm, 扫描速度为 15°/min. 电池的 J-V 曲线通过 Keithley 2400 数字源表进行测试, 光源为北京卓立汉光仪器有限公司 LSH-X150 150W 的氙灯, 光强通过标准硅电池校正为 100 mW/cm^2 . 交流阻抗谱(EIS)是通过上海辰华 CHI 660D 电化学工作站进行测试, 阻抗的测试频率范围为 0.1 Hz~100 kHz, 并加了 5 mV 的扰动电压.

2 结果与讨论

2.1 阻挡层薄膜的 XRD 分析

图 2(A)为 FTO 基底和不同厚度 TiO_2 阻挡层的 XRD 图. 从图中可以看到, 没有 TiO_2 阻挡层时, FTO 共有 7 个衍射峰, 对应的角度分别为: 26.5°, 33.8°, 37.8°, 51.6°, 54.7°, 61.7°和 65.7°, 分别对应于 SnO_2 的 (110), (101), (200), (211), (220), (310)和(301)晶面(JCPDS file No. 41-1445 和 46-1088). 当旋涂了一层

图2 (A) FTO 基底和不同厚度 TiO₂ 阻挡层的 XRD 图, (a) FTO, (b) FTO/B-TiO₂(1), (c) FTO/B-TiO₂(2); (B) TiO₂ 溶胶烧结后研磨而成的粉末的 XRD 图

(FTO/B-TiO₂(1))和两层(FTO/B-TiO₂(2)) TiO₂ 溶胶并烧结以后, 在 $2\theta=25.3^\circ$ 附近出现一个很弱的锐钛矿结构 TiO₂ 衍射峰(JCPDS file No. 21-1272), 由于旋涂制备的 TiO₂ 阻挡层很薄, TiO₂ 含量太低, 同时采用了大角度进行测试, 导致 TiO₂ 的衍射峰很弱. 为了进一步确认制备的 TiO₂ 阻挡层的结构信息, 我们把制备的 TiO₂ 溶胶平铺在一个培养皿中, 然后按照制备 TiO₂ 阻挡层薄膜的工艺在 450 °C 下烧结 2 h, 将研磨得到的粉末进行 XRD 测试, 结果如图 2(B)所示. 从图中可以看到, 在 $2\theta=25.3^\circ, 36.9^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ, 62.7^\circ$ 和 68.8° 附近有明显的衍射峰, 这些峰对应于锐钛矿 TiO₂ 的(101), (103), (004), (200), (105), (211), (204)和(116)晶面的衍射峰, 同时在 $2\theta=27.4^\circ$ 附近还有一个很弱的衍射峰, 与标准卡片(JCPDS file No. 21-1276)对比发现该峰对应于金红石结构的 TiO₂

的(110)晶面的衍射峰. 这说明 TiO₂ 溶胶烧结后的粉末主要以锐钛矿晶型存在, 同时还含有非常少量的金红石结构. 进而可以推断在 FTO 玻璃上制备的 TiO₂ 阻挡层薄膜也主要是锐钛矿结构. 这种结构使阻挡层薄膜与多孔 TiO₂ 电极的晶型更加匹配(P25 粉末中锐钛矿结构占 75%), 从而有利于量子点中的电子通过阻挡层进入 FTO 基底中.

2.2 阻挡层薄膜的表面形貌分析

图 3(a), (c)和(b), (d)分别为不同放大倍数下 FTO 玻璃和旋涂一层 TiO₂ 阻挡层薄膜的表面 FESEM 图. 从图 3(a)和(c)可看到, FTO 导电玻璃表面粗糙不平, SnO₂ 粒子尺寸不均, 棱角分明, 呈不规则鱼鳞片. 如果在其上直接丝网印刷多孔 TiO₂ 电极, 由于两者的接触面积较少, 多孔 TiO₂ 电极很容易从 FTO 基底上脱落. 图 3(b)和(d)是在 FTO 上旋涂 TiO₂ 溶胶并烧结以后的形貌, 从图 3(b)可以看到 SnO₂ 颗粒被 TiO₂ 薄膜所覆盖, FTO 的表面形貌特征隐约可见, 当放大到 20 万倍以后, 可以发现 TiO₂ 颗粒很小, 分布均匀, 无团聚现象, 表面光滑致密. 这种现象可以通过 AFM 表征进一步得到验证, 图 3(e)是 FTO 玻璃表面的 AFM 图, 从图中可以看到 FTO 表面凹凸不平, 呈现出许多高低不平的岛状结构, 粗糙度很大, 而旋涂有 TiO₂ 阻挡层的 FTO 表面粗糙度明显降低, 表面相对平整, 没有明显的突起和凹陷, 表面颗粒连接性很好, 平均粗糙度小于 2 nm, 这说明溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜平整度好, 成膜质量较高. 这种致密平整的 TiO₂ 薄膜可以阻止多硫电解液与 FTO 基底的直接接触, 抑制光生电子的逆向传输, 减少电子与 S_x²⁻的复合几率. 为考察 TiO₂ 阻挡层薄膜的附着力, 将薄膜放入去离子水中超声清洗 5 min, 薄膜表面没有明显变化, 说明这种工艺制备的 TiO₂ 薄膜具有良好的附着力, 它可以增大多孔 TiO₂ 电极与 FTO 基底的接触面积, 提高两者之间的黏附性, 从而促进多孔 TiO₂ 电极中的电子向 FTO 基底的传输.

2.3 阻挡层薄膜的光学特性分析

由于电池工作时, 太阳光是从光阳极方向射入, 所以必须研究引入 TiO₂ 阻挡层以后对 FTO 透光性的影响. 图 4(a)是 FTO 基底和不同厚度 TiO₂ 阻挡层的透射光谱, 从图中可以看到在可见光波段, FTO 的透射率在 82%左右, 旋涂一层 TiO₂ 溶胶并烧结以后,

图3 放大不同倍数的 FTO 玻璃((a), (c))和 TiO_2 阻挡层薄膜((b), (d))的 FESEM 图; (e)和(f)分别为 FTO 玻璃和 TiO_2 阻挡层薄膜的 AFM 图

可见光区透过率有所降低, 但仍有很大一部分透过率大于 75%, 在 560 nm 附近透过率超过了 80%. 当 TiO_2 阻挡层增加到两层以后, 电极的透过率进一步降低, 尤其是在 490~720 nm 范围内, 透过率下降到 70%, 透过率的降低会影响 CdSe 量子点对可见光的吸收. 另外, 还可以看到 TiO_2 阻挡层透射光谱有明显的振荡趋势, 这说明溶胶-凝胶制备的 TiO_2 阻挡层厚度均匀, 入射光在阻挡层的上下表面处两次反射, 由于光程差的存在, 反射光会发生干涉从而形成振荡. 图 4(b)中的曲线分别是在有/无 TiO_2 阻挡层的情况下 SILAR 循环 7 次制备的 CdSe 量子点敏化多孔 TiO_2 电极的吸收光谱, 可以看到引入阻挡层以后, CdSe 敏化 TiO_2 电极的吸收边几乎保持不变, 但是吸

收强度稍微变弱, 这可能是由于阻挡层降低了电极的光谱透过率所致.

2.4 阻挡层薄膜对 QDSSC 光电性能的影响

为了研究溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 阻挡层薄膜及其厚度对电池光电性能的影响, 采用 SILAR 法分别在无阻挡层、涂覆一层和两层阻挡层的多孔 TiO_2 电极上沉积了 CdSe 量子点, 并与 Pt 对电极和多硫电解液组装成量子点敏化电池. 图 5(a)是在这 3 种电极上组装的电池在 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 光照下测试的 $J-V$ 曲线. 表 1 是 3 种电池所对应的光电性能参数. 从表中可以明显看到, 引入 TiO_2 阻挡层以后, 电池的性能得到了大幅度提升. 无阻挡层的 QDSSC, 其短路电流、开

图4 (a) FTO 基底和不同厚度 TiO₂ 阻挡层的透射光谱; (b) CdSe 量子点敏化有/无阻挡层的多孔 TiO₂ 电极吸收光谱

图5 无 TiO₂ 阻挡层、涂覆一层和两层 TiO₂ 阻挡层的 CdSe 量子点敏化电池在 100 mW/cm² (a)和暗态(b)下测试的 J - V 曲线

表1 无阻挡层、涂覆一层和两层阻挡层的 QDSSC 光电性能参数

阻挡层	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{CE} (Ω)	R_{rec} (Ω)
无	0.48	5.55	52.93	1.41	18.5	254.1	480.2
一层	0.50	8.17	46.51	1.90	15.6	184.4	414.8
两层	0.50	6.54	44.03	1.44	—	—	—

路电压和光电转换效率分别为 5.55 mA/cm², 0.48 V 和 1.41%。当在 FTO 导电玻璃和多孔 TiO₂ 纳米晶电极之间涂覆一层致密的 TiO₂ 阻挡层薄膜后, 短路电流、开路电压和光电转换效率为 8.17 mA/cm², 0.50 V 和 1.90%, 分别提高了 47.2%, 4.2% 和 34.8%。电池的短路电流主要与光阳极对太阳光的吸收率、电子在量子点/TiO₂ 和 TiO₂/FTO 界面传输效率、电子在多孔 TiO₂ 电极、FTO 以及电解液中的传输损耗等因素有关, 从图 4(b) 可以看到引入 TiO₂ 阻挡层以后, 光阳极对太阳光的吸收并没有提高, 甚至有所降低; 同时,

电池的其他制作工艺都相同, 唯一的区别是多孔 TiO₂/FTO 界面发生了变化, 所以可以认为量子点的吸附量、电子在量子点/TiO₂ 界面传输效率、电子在多孔 TiO₂ 电极和电解液的传输损耗是相同的, 那么短路电流的提升只能归结于 TiO₂ 阻挡层的引入提高了光生电子在 TiO₂/FTO 界面的传输效率。暗电流的大小是评价电池内部缺陷态以及界面电荷复合程度的重要依据。图 5(b) 是暗态下测试的 3 种电池的 J - V 曲线, 从图中可以看到引入 TiO₂ 阻挡层以后, 电池的暗电流减小, 由于在本实验中除了有无阻挡层以

外, 电池的其他制作工艺都相同, 所以图 5(b) 中暗电流降低的主要原因是 TiO_2 阻挡层阻止了 FTO 基底与多硫电解液的直接接触, 抑制了 FTO 中的光生电子向多硫电解液中的逆向传输, 降低了光生电子与 S_x^{2-} 离子的复合几率; 另一方面, 表面平整的 TiO_2 阻挡层薄膜提高了 FTO 基底与多孔 TiO_2 电极的黏附性, 增大了两者之间的接触面积, 为多孔 TiO_2 电极中的光生电子到 FTO 基底提供了更多传输通道, 从而提高了光生电子在多孔 TiO_2/FTO 界面的传输效率. 而 QDSSC 的开路电压取决于多孔 TiO_2 电极的费米能级与电解液的氧化还原电势之差^[29], TiO_2 阻挡层的引入有利于电子注入多孔 TiO_2 电极导带, 提高电极中的电子浓度, 从而使 TiO_2 的费米能级略有升高, 最终使 QDSSC 的开路电压从 0.48 V 提高到 0.5 V. 当 TiO_2 阻挡层增加到两层以后, 短路电流和填充因子都有所降低, 导致电池转换效率下降到 1.44%. 这是由于随着阻挡层厚度的增大, 光阳极的透过率降低, 影响了 CdSe 量子点对太阳光的吸收; 另一方面, 随着阻挡层厚度的增加, 其本身的电阻增大, 阻碍了多孔 TiO_2 电极中的电子向 FTO 基底的传输, 导致光生电子的收集效率降低, 从而影响了电池的光电转换性能.

2.5 阻挡层薄膜对光生电子寿命的影响

图 6 是在外加偏压为 0.5 V, 分别使用无阻挡层和涂覆一层阻挡层的光阳极构造的 QDSSC 的 EIS 曲线, 表 1 列出了两种电池各个界面的模拟阻抗. 如图 6 所示, 阻抗谱由两个半圆弧构成, 高频段的半圆弧(第一个半圆弧)对应于 Pt 对电极/电解液和 FTO/多孔 TiO_2 界面的电荷传输电阻 R_{CE} , 中频段的圆弧(第二个圆弧)对应于 $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{电解液}$ 界面的电子复合电阻 R_{rec} ^[30], 从圆点到第一个圆弧的起点是电池的串联电阻 R_s , R_s 一般由 FTO 和对电极的电阻大小决定. 根据图 6 中的等效电路模型^[31], 利用 Zview 软件对电池的 EIS 数据进行拟合, 即可得电池各个界面的模拟阻抗. 从表 1 可以看到, 引入阻挡层以后, R_s 几乎没有变化, 这是由于两种电池使用了同样的 FTO 玻璃和 Pt 对电极. 而 R_{CE} 和 R_{rec} 都有不同程度的降低, 尤其是 R_{CE} , 引入 TiO_2 阻挡层以后 R_{CE} 由原来的 254.1 Ω 降到 184.4 Ω , 降低了 27%, 由于这两种电池使用的是同样的 Pt 对电极, Pt 对电极/电解液之间的电阻可以认为是相同的, 所以 R_{ce} 的降低主要是由于 FTO/

图 6 无阻挡层和涂覆一层阻挡层的 QDSSC 的交流阻抗谱
插图是拟合阻抗谱时所用的等效电路^[31]

多孔 TiO_2 界面传输电阻降低引起的, 这说明 TiO_2 阻挡层的存在增强了 FTO 基底与多孔 TiO_2 电极之间的黏附性, 提供了更多电子传输通道, 从而降低了二者之间的电荷传输电阻, 提高了电池的短路电流.

开路电压随时间的衰减(OCVD)是研究 QDSSC 中激发态电子复合过程的有效方法. 其原理可以简述为: 首先对开路状态的电池光照一段时间(如 10 s)使之达到稳态, 这时电池中光电子的产生与复合达到平衡, 然后迅速关闭光源, 暗态下电池的开路电压将随时间逐渐衰减. 由于电路处于开路状态, 没有电流的输出, 电压衰减就是电池中的电子复合的直接结果. 换句话说, 开路电压的衰减速度反映了电池中光生电子的复合速率. 图 7(a)是无 TiO_2 阻挡层和有一层阻挡层的 QDSSC 开路电压随时间衰减曲线, 从图中可以看到含有一层 TiO_2 阻挡层的电池开路电压衰减速度较慢, 说明含有阻挡层的电池中电子复合几率变小. Zaban 等人^[29]提出表征电子复合速率大小的电子寿命 τ_e 可通过开路电压对时间的一级微分的倒数来表示:

$$\tau_e = -\frac{k_B T}{e} \left[\frac{dV_{\text{OC}}}{dt} \right]^{-1}.$$

式中, V_{OC} 为电池的开路电压; k_B 为 Boltzman 常数; T 为热力学温度. 图 7(b)是根据图 7(a)和上述公式计算得到的电子寿命随开路电压变化图, 可以观察到电子寿命随着开路电压增大呈指数衰减. 在相同的开路电压下, 具有 TiO_2 阻挡层的电池电子寿命要大于无阻挡层电池的电子寿命, 即具有阻挡层的量子

图7 (a) 无阻挡层和涂覆一层阻挡层的 QDSSC 开路电压随时间衰减曲线; (b) 电子寿命随开路电压变化曲线

点敏化太阳能电池的电子寿命更长, 这个结果进一步说明了 TiO₂ 阻挡层抑制了光生电子向电解液的逆向传输, 避免了光生电子在 FTO/电解液界面处的复合, 从而延长了电子寿命, 促进电子向外电路的传输。

3 结论

本文采用一种设备简单、操作方便、成本低廉的溶胶-凝胶法在 FTO 导电玻璃上制备了致密的 TiO₂ 阻挡层薄膜, 并研究了该薄膜及其厚度变化对 CdSe 量子点敏化太阳能电池光电性能的影响。通过对阻挡层表面形貌和电池的光电性能表征可以发现阻挡层薄膜提高了 TiO₂ 多孔电极与 FTO 导电玻璃之间的黏附性, 为光生电子提供了更多从 TiO₂ 电极到 FTO 的传输路径; 同时, 阻止了裸露的 FTO 与电解液的直接接触, 抑制了 FTO 基底中的光生电子与多硫电解液中 S_x²⁻ 离子的复合。使用单层 TiO₂ 阻挡层的电池与没有使用阻挡层的电池相比, 电池的短路电流、开路电压和光电转换效率分别提高了 40.4%, 4.2% 和 31.1%, 最终获得了 1.90% 的光电转换效率。当阻挡层厚度增加时, 由于光阳极的透过率降低, 同时其本身电阻增大, 导致电池的短路电流和转换效率下降。OCVD 测试结果表明, TiO₂ 阻挡层可以有效地降低光生电子的复合几率, 延长电子寿命, 促进电子向外电路的转移。

参考文献

- O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353: 737-740
- Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 2011, 334: 629-634
- Chung I, Lee B, He J, et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, 2012, 485: 486-489
- Tian H N, Yang X C, Chen R K, et al. A metal-free "black dye" for panchromatic dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 674-677
- Yum J H, Baranoff E, Wenger S, et al. Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 842-857
- Jung S W, Kim J H, Kim H, et al. CdS quantum dots grown by *in situ* chemical bath deposition for quantum dot-sensitized solar cells. *J Appl Phys*, 2011, 110: 044313
- Zhang Q, Chen G, Yang Y, et al. Toward highly efficient CdS/CdSe quantum dots-sensitized solar cells incorporating ordered photoanodes on transparent conductive substrates. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 6479-6486
- Lee H J, Wang M K, Chen P, et al. Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by an improved successive ionic layer adsorption and reaction process. *Nano Lett*, 2009, 9: 4221-4227
- Santra P K, Kamat P V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: A strategy to boost efficiency over 5%. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2508-2511
- Chang J A, Rhee J H, Im S H, et al. High-performance nanostructured inorganic organic heterojunction solar cells. *Nano Lett*, 2010, 10: 2609-2612

- 11 Chang J A, Im S H, Lee Y H, et al. Panchromatic photon-harvesting by hole-conducting materials in inorganic-organic heterojunction sensitized-solar cell through the formation of nanostructured electron channels. *Nano Lett*, 2012, 12: 1863–1867
- 12 Lee J W, Son D Y, Ahn T K, et al. Quantum-dot-sensitized solar cell with unprecedentedly high photocurrent. *Sci Rep*, 2013, 3: 1050
- 13 Etgar L, Moehl T, Gabriel S, et al. Light energy conversion by mesoscopic PbS quantum dots/TiO₂ heterojunction solar cells. *ACS Nano*, 2012, 6: 3092–3099
- 14 Santra P K, Nair P V, Thomas K G, et al. CuInS₂-sensitized quantum dot solar cell. Electrophoretic deposition, excited-state dynamics, and photovoltaic performance. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 722–729
- 15 Hu X, Zhang Q, Huang X, et al. Aqueous colloidal CuInS₂ for quantum dot sensitized solar cells. *J Mater Chem*, 2011, 21: 15903–15905
- 16 Yu W W, Qu L, Guo W, et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem Mater*, 2003, 15: 2854–2860
- 17 Kamat P V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18737–18753
- 18 Nozik A J. Exciton multiplication and relaxation dynamics in quantum dots. *Inorg Chem*, 2005, 44: 6893–6899
- 19 Sambur J B, Novet T, Parkinson B A. Multiple exciton collection in a sensitized photovoltaic system. *Science*, 2010, 330: 63–66
- 20 Semonin O E, Luther J M, Choi S, et al. Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science*, 2011, 334: 1530–1533
- 21 Hanna M C, Nozik A J. Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers. *J Appl Phys*, 2006, 100: 074510
- 22 Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, 3: 4088–4093
- 23 Yoo B, Kim K J, Bang S Y, et al. Chemically deposited blocking layers on FTO substrates: Effect of precursor concentration on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *J Electroanal Chem*, 2010, 638: 161–166
- 24 Roh S J, Mane R S, Min S K, et al. Achievement of 4.51% conversion efficiency using ZnO recombination barrier layer in TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 253512
- 25 Xia J, Masaki N, Jiang K, et al. Sputtered Nb₂O₅ as a novel blocking layer at conducting glass/TiO₂ interfaces in dye-sensitized ionic liquid solar cells. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 8092–8097
- 26 Kim J, Choi H, Nahm C, et al. The effect of a blocking layer on the photovoltaic performance in CdS quantum-dot-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2011, 196: 10526–10531
- 27 Tachibana Y, Umekita K, Otsuka Y, et al. Performance improvement of CdS quantum dots sensitized TiO₂ solar cells by introducing a dense TiO₂ blocking layer. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41: 102002
- 28 Arango A C, Johnson L R, Bliznyuk V N. Efficient titanium oxide/conjugated polymer photovoltaics for solar energy conversion. *Adv Mater*, 2000, 12: 1689–1692
- 29 Zaban A, Greenshtein M, Bisquert J. Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements. *ChemPhysChem*, 2003, 4: 859–864
- 30 Guan J, Zhang J, Yu T, et al. Interfacial modification of photoelectrode in ZnO-based dye-sensitized solar cells and its efficiency improvement mechanism. *RSC Adv*, 2012, 2: 7708–7713
- 31 González-Pedro V, Xu X Q, Mora-Seró I, et al. Modeling high-efficiency quantum dot sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, 4: 5783–5790

Structural optimization and performance analysis of quantum-dots-sensitized solar cells

SONG XiaoHui, WANG MinQiang, DENG JianPing & YANG Zhi

Electronic Materials Research Laboratory (EMRL), Key Laboratory of the Ministry of Education, International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

At present, the photoelectric conversion efficiency of the liquid junction quantum dot-sensitized solar cells (QDSSC) has reached 6.5%, but this value is still far from the theoretical maximum efficiency of 44%. Therefore, further optimization of the cell structure and fabrication technology are required to enhance solar cell performance. In this paper, a compact TiO₂ thin film, prepared by a sol-gel method, is introduced between the FTO conducting substrate and the mesoporous TiO₂ electrode. This compact TiO₂ film is used as a barrier layer to prevent the direct contact between FTO substrate and electrolyte, and therefore suppress the back electron transfer from FTO to electrolyte. The structure, surface morphology, and optical properties of this compact TiO₂ film are characterized by XRD, SEM, AFM, and UV-vis spectrum. The results show that this TiO₂ film with smooth surface is mainly an anatase structure, and it has good light transmission in visible light region. Compared with the QDSSC without this compact TiO₂ layer, the short-circuit current density, open-circuit voltage, and solar energy conversion efficiency of the QDSSC with the compact layer are improved by 47.2%, 4.2% and 34.8%, respectively. Meanwhile, the influence of the thickness of TiO₂ barrier layer on photoelectric properties of QDSSC is investigated, and we find that the efficiency of the cell is decreased while increasing the thickness of barrier layer. That can be attributed to that the increase of the thickness can reduce the transmittance of photoanode, and the resistance of TiO₂ barrier layer will also increase, which may adversely influence the electron transportation between the mesoporous TiO₂ electrode and FTO substrate.

quantum-dots-sensitized solar cell, blocking layer, sol-gel, TiO₂ thin film, recombination current

doi: 10.1360/972012-1587