

# 影响染料敏化二氧化钛纳米晶太阳能电池的因素

鲁厚芳<sup>1</sup> 阎康平<sup>1</sup> 涂铭旌<sup>2</sup>

(1. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065; 2. 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**介绍了染料敏化二氧化钛纳米晶太阳能电池的结构及工作原理,对影响染料敏化太阳能电池性能的因素,如纳米二氧化钛膜的制备、表面修饰、耦合及掺杂或复合,敏化染料与电极表面的吸附、吸收光谱与太阳光谱的匹配、染料的设计合成,以及电解质的研究进展进行了综述。指出染料和电解质的性能是今后发展中的主要制约因素,纳米多孔膜的制备、染料的光电化学反应机理和染料的设计合成、双敏化、固态空穴传输材料替代液体电解质以及纳晶多孔电极与染料间能量传递及电子转移的微观本质等领域是今后的主要研究方向。

**关键词:**太阳能电池;光电化学电池;染料敏化剂;纳米晶体薄膜;二氧化钛;电解质

**中图分类号:**TM615;TK511.4

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2004)01-0016-04

## Effects on performance of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanocrystalline solar cell

LU Hou-fang<sup>1</sup>, YAN Kang-ping<sup>1</sup>, TU Ming-jing<sup>2</sup>

(1. Chemical Engineering College, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Materials Science & Engineering College, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The nanocrystalline photoelectrochemical solar cell is a new type of cells because of the low-cost and high-efficiency. The structure and principle of the solar cell based on dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanocrystalline thin film were introduced. The effects of TiO<sub>2</sub> film, dye-sensitizer and electrolyte on the performance of the solar cell were illustrated. And some key problems that must be solved were put forward, including preparation of nanocrystalline semiconductor electrodes, photoelectrochemical reaction mechanism, design and synthesis and cosensitization of dye-sensitizer, substitution for liquid electrolytes and microscopic essence of electron transfer and energy transmission.

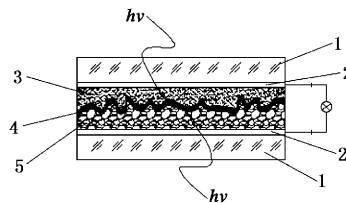
**Key words:** solar cell; photoelectrochemical cell; dye-sensitizer; nanocrystalline thin film; TiO<sub>2</sub>; electrolyte

太阳能发电是太阳能利用的重要领域之一,它具有高效、清洁、低成本的优势。1991年瑞士学者 Grätzel 等<sup>[1]</sup>在 Nature 上发表文章,提出了一种新型的以染料敏化二氧化钛纳米薄膜为光阳极的光伏电池,现称为 Grätzel 型电池。这种电池的出现为光电化学电池的发展带来了革命性的创新。目前,此种电池的效率已稳定在 10% 左右,成本比硅太阳能电池大为降低,且性能稳定,应用前景十分诱人。

### 1 Grätzel 型太阳能电池的结构及工作原理

Grätzel 型太阳能电池的光阳极是将 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子烧结在导电玻璃基底上,形成纳米多孔薄膜,然后在此多孔薄膜上吸附一层作为光敏剂的染料,对电极则是镀有若干分子层厚 Pt 的导电玻璃,充满两

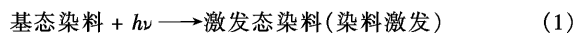
电极间的是 I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 氧化还原电解质,其结构如图 1 所示。



1—基底玻璃;2—导电层;3—电解质;  
4—敏化染料;5—纳米二氧化钛

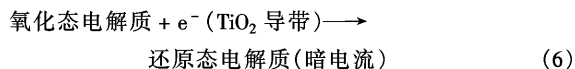
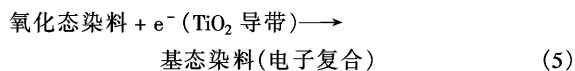
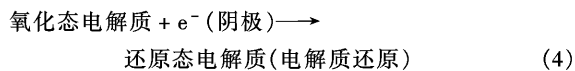
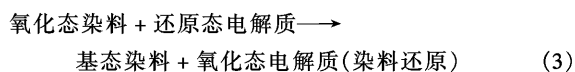
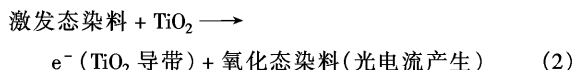
图 1 Grätzel 型太阳能电池的结构

在这样的电池中,染料吸收可见光受激发后将电子注入半导体导带产生光电流,其过程如下:



收稿日期:2003-07-18;修回日期:2003-11-26

**作者简介:**鲁厚芳(1970-),女,博士,副教授,主要研究方向为化学工艺与功能材料;阎康平(1954-),男,博士,教授,主要研究方向为电化学、化工机械与功能材料,通讯联系人,028-85402143, ykangping@163.com;涂铭旌(1928-),男,硕士,教授,中国工程院院士,主要研究方向为功能材料和稀土纳米材料。



其中,反应(5)的反应速率越小,电子复合的机会越小,电子注入的效率就越高;反应(6)是造成电流损失的主要原因。

Grätzel型太阳能电池的光电转化效率可由入射单色光子-电子转化效率和光能-电能总转化效率来表示。通过提高电池的短路电流和开路电压可提高电池效率。二氧化钛纳米晶膜的性质、敏化剂的性质、电解质溶液的组成等对此类电池的性能有较为显著的影响。

## 2 纳米二氧化钛膜的研究进展

TiO<sub>2</sub>是一种价廉、无毒、稳定且抗腐蚀性能良好的半导体材料,它的吸收范围在紫外区,因此须进行敏化处理。为了提高光捕获效率和量子效率,可以将半导体二氧化钛纳米化、多孔化、薄膜化。这样的结构使TiO<sub>2</sub>具有高比表面积,使其能吸附更多的单层染料分子,只有紧密吸附在半导体表面的单层染料分子才能产生有效的敏化效率。另外,这种结构的电极,其表面粗糙度大,太阳光在粗糙表面内多次反射,可被染料分子反复吸收,从而大大提高太阳光的利用率。

围绕光电转化效率的提高,研究者从二氧化钛膜的制备、表面修饰、掺杂、复合等方面做了大量工作。

### 2.1 膜的制备

现在多孔纳米二氧化钛薄膜的制备主要有2种方法:溶胶-凝胶法<sup>[1-3]</sup>和由二氧化钛超细粉制得<sup>[2,4]</sup>。这2种方法都使用高分子表面活性剂(如聚乙二醇)来防止TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的团聚及提高TiO<sub>2</sub>颗粒的孔洞率和表面粗糙度。高分子表面活性剂的分子质量、用量、薄膜退火工艺等与纳米二氧化钛膜性质密切相关。

一般沉积到导电玻璃上的TiO<sub>2</sub>薄膜厚约10 μm, TiO<sub>2</sub>粒子粒径约20 nm。薄膜厚度过小,太阳光能量吸收不完全,光电转化效率不高;厚度过大,深层的染料敏化剂没有光照激发不能产生电子,膜也

容易发生脱落。TiO<sub>2</sub>粒子尺寸过小,导带中的电子可能会发生隧道效应而降低光电转化效率;尺寸过大,比表面积降低,吸附的染料分子减少,也会降低光电转化效率。

最近,中国科学院化学所研制成功一种新型结构的TiO<sub>2</sub>纳晶多孔膜<sup>[5]</sup>,该薄膜由平均粒径12 nm和100 nm的TiO<sub>2</sub>纳晶混合组成,显示出较强的光散射性能,有效地增加了太阳光能的吸收,同时又降低了薄膜厚度(从8 μm降至5 μm),大大减少了电荷输送中的复合损失,使光电流提高了35%。

### 2.2 膜的表面修饰

电极中的反应都是在表面上进行的,电极的表面修饰可有效提高电池的转化效率。

将烧结后的TiO<sub>2</sub>膜再经TiCl<sub>4</sub>溶液处理后再烧结<sup>[2]</sup>,可显著提高短路光电流。吸附染料Ru(II)(4,4'-二羧酸-2,2'-联吡啶)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>的TiO<sub>2</sub>电极在4-叔丁基吡啶中浸15 min,使开路光电压和填充因子分别提高了74%和31%,总光电转化效率为未处理电极的2倍,而光电流并无变化<sup>[2]</sup>。这是由于用4-叔丁基吡啶处理电极后,可抑制暗反应,减小暗电流,有效地抑制电荷复合反应<sup>[6]</sup>。Shuming Yang等<sup>[7]</sup>用Sr<sup>2+</sup>离子对二氧化钛表面进行修饰,也可减小电荷复合,使光电转化效率提高了27%。

### 2.3 膜的耦合

Grätzel型太阳能电池的半导体与电解液界面上没有过渡层,因此反向电子转移(即进入半导体导带的电子与敏化剂氧化态间的电荷复合)是限制太阳能电池效率的一个重要因素。

一个简单有效的抑制反向电子转移的方法是,使其处于长距离电荷分离状态,通过耦合使电子与空穴相互远离,即用2个以上具有相当能量级的耦合半导体。如在光学透明电极(OTE)上先涂覆SnO<sub>2</sub>薄膜,烧结成OTE/SnO<sub>2</sub>电极,然后再喷涂TiO<sub>2</sub>,烧结成OTE/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>耦合电极<sup>[8]</sup>。2个半导体之间发生电子快速转移过程,电子和空穴实际处于分离状态,电子从TiO<sub>2</sub>到SnO<sub>2</sub>的串联传递形成了一个更好的分离过程,从而降低反向电子转移的可能性,并抑制无用电荷的复合。耦合电极的入射单色光子-电子转化效率几乎分别是TiO<sub>2</sub>电极和SnO<sub>2</sub>电极的2倍和3倍。耦合系统中能级适当配制是有效电子迁移的关键所在。

### 2.4 膜的掺杂或复合

单一纳米膜的光电性能不是很理想,而适当掺杂或复合可以增强其光电性能。

Zhongsheng Wang 等<sup>[9]</sup>用二氧化钛纳米粒子表面包覆一层氧化锌后与没有包覆的二氧化钛电极相比,短路光电流提高了 17%,开路电压提高了 7.4%,光电转化效率提高了 27.3%。这是由于氧化锌包覆部分二氧化钛的表面,注入到二氧化钛导带中的电子被陷阱或表面态俘获的数量变小,结果更多的注入电子成为自由电子,从而电荷复合减少,使电池性能得到显著改善。

张莉等<sup>[10-11]</sup>采用 Ru(4,4'-二羧酸-2,2'-联吡啶)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> 染料敏化 CdS/Zn<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub>、PbS/Zn<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> 复合半导体纳米多孔膜电极,比单独 Zn<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> 电极的光电转化效率更好(360~600 nm)。其受 CdS 影响的原因是, TiO<sub>2</sub> 纳米结构半导体膜孔里的 CdS 纳米粒子在 TiO<sub>2</sub> 与染料间起着接受激发态染料注入的电子和向 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子转移电子的桥梁作用,同时起阻碍电子反向转移的作用,电极的能量转化效率与 TiO<sub>2</sub>/CdS 复合半导体中 CdS 含量有关。

### 3 敏化染料的研究进展

敏化染料分子的性质是电子生成和注入的关键因素。作为光敏剂的染料须具备以下条件:牢固吸附在半导体上;在可见光区具有较高的光吸收;氧化态和激发态有高的稳定性;激发态寿命长;足够负的激发态电势以使电子注入半导体导带;基态电势尽可能正。

金属有机配位化合物、纯有机染料、天然植物提取物等都可作为光敏剂。Ru(II)(4,4'-二羧酸-2,2'-联吡啶)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>(其结构见图 2)是迄今发现性能最好的钌配合物电荷转移敏化剂。

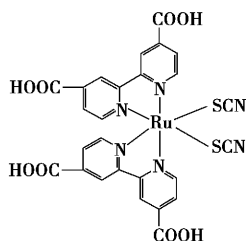


图 2 Ru(II)(4,4'-二羧酸-2,2'-联吡啶)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> 的结构

#### 3.1 染料与电极表面的吸附

大多数金属配合物及有机染料的激发态寿命很短,一般为  $10^{-9} \sim 10^{-8}$  s,因此,染料最好通过某种形式的化学键键合到电极表面,以利于电荷的有效注入。所以,作为敏化剂的染料一般要求有吸附性能良好的基团<sup>[12-14]</sup>,这些连接基团直接引入到发

色团中,可能会提高光电转化效率。

Tingli Ma 等<sup>[12]</sup>比较了 3 种卟啉衍生物作为敏化剂对太阳能电池性能的影响。结果表明含有一 COOH 的卟啉衍生物敏化的电池光电转化效率是无强吸附基团的另 2 种卟啉衍生物的 9 倍和 60 倍。这是由于这 3 种敏化剂与 TiO<sub>2</sub> 表面的键合方式不同造成的。它们分别是通过化学键、静电作用和物理吸附与 TiO<sub>2</sub> 结合。由紫外可见吸收光谱(UV-Vis)和 X 光电子能谱(XPS)结果表明,由于 -COOH 与 TiO<sub>2</sub> 是通过桥联或螯合(C-O-Ti 键)而形成化学键,增加了卟啉  $\pi^*$  分子轨道离域,使  $\pi^*$  分子轨道能级降低,而使  $\pi^*$  分子轨道与 Ti 的 3d 轨道之间电子耦合增强,促进了光激发过程中电子转移。Islam 等<sup>[13]</sup>合成了分别含 1~4 个羧基的类似染料,实验结果表明,含吸附基团(-COOH)越多的染料敏化的电池,其电池性能越好。-COOH、-OH、-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> 等基团具有良好的吸附性能。

#### 3.2 染料的吸收光谱与太阳光谱的匹配

为了获得最大光电转化效率,染料吸收光谱应尽可能与太阳光谱相匹配<sup>[15-16]</sup>。从理论上讲,全光谱吸收的黑色染料应有理想的光电转化效果。Huang Chunhui<sup>[15]</sup>和 Grätzel<sup>[16]</sup>等都合成了一些比 N3 具有更宽吸收范围的黑色染料,将 Grätzel 型太阳能电池进行优化,其光电转化效率是可以得到提高的。

在钌的多吡啶配合物中,延长其在红光区的吸收光谱可通过引入具有低  $\pi^*$  分子轨道(LUMO)的基团或是引入一强给电子的基团使金属  $t_{2g}$  轨道(HOMO)不稳定(上移钌的  $t_{2g}$  轨道能级),这样有利于激发态分子电荷的分离与传递,从而使其光电转化效率提高<sup>[13,16]</sup>。

#### 3.3 染料的设计合成

在 Grätzel 型太阳能电池中,目前发现多吡啶钌配合物在光电转化效率方面是最好的。因此,人们通过改进,对多吡啶配体进行修饰或者合成多核的具有天线作用的超分子体系,使其具有更好的吸附性能和与太阳光具有更好的匹配性,从而来提高 Grätzel 型太阳能电池性能。

Grätzel 等<sup>[17]</sup>合成了含磷酸基的钌配合物,磷酸基团与二氧化钛表面的键合能力比羧酸基团强很多,且此染料的工作谱覆盖了可见光区的大部分。Amadelli 等<sup>[18]</sup>合成了三核的多吡啶钌配合物,通过分子设计,此具有天线作用的染料敏化剂具有更强的表面键合能力和光电子注入能力。中国科学院的敬炳文等<sup>[19]</sup>也合成了一系列带强吸附性基团的多

吡啶配体,以便用于光电化学研究。

#### 4 电解质的研究进展

电解质的选择随敏化剂的不同而不同,常用的有  $I_3^-/I^-$ 、 $Br_2/Br^-$ 、 $Na_2SO_4/Na_2S$ 、 $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  等。电解质的组成及溶剂配方对太阳能电池的效率有很大影响。电解质中还原剂必须能迅速地还原染料正离子,而自身还原电位要低于电池电位。

另外,电解质的氧化还原速率、扩散程度也会影响到光电转化效率<sup>[6,20]</sup>。 $I_3^-$  在对电极上得到电子再生成  $I^-$  离子,该反应越快,光电响应越好。可利用在导电玻璃上镀上一层铂镜或多孔碳电极作为对电极来催化此反应。

电解质可为液态或固态。液体电解质的转化效率较高,但易导致敏化染料脱附、密封困难等问题;固体电解质可以避免这些缺点,因此开发转化效率较高的固体电解质有重要意义<sup>[21]</sup>。

#### 5 存在问题和发展趋势

目前,Grätzel 型电池的研究已引起世界范围内研究者的广泛重视和研究兴趣,但它的发展仍有一些制约因素,如染料和电解质。现在光电转化效率最高的  $Ru(II)(4,4'-二羧酸-2,2'-联吡啶)_2(SCN)_2$  的制备较复杂,且钌为稀有金属,其成本较高;染料的吸收光谱范围仍不够理想。液态电解质对电极的腐蚀、电解液的泄漏、寿命短等一系列问题还有待解决。Grätzel 型电池的研究方向主要有:

①电极的制备。寻找简易、适于批量生产的制备工艺,制备出性能优异的  $TiO_2$  纳米晶多孔膜,其纳米粒子具有合适的尺寸、形状、晶体结构、表面结构和能级。

②染料分子的光电化学反应机理和染料的设计合成。研究和改善分子结构,提高电荷分离效率;通过染料的设计合成,使染料具有更优异的吸附性能和光谱吸收范围。

③双敏化。为了使敏化剂具有更好的与太阳光相匹配的吸收光谱,人们也在探索使用双敏化剂<sup>[22]</sup>。2种敏化剂在可见光区有不同的吸收范围,它们共同修饰可使  $TiO_2$  电极在可见光区的光谱吸收和光电流响应应具有更宽的范围。

④固态空穴传输材料。寻找合适的固态空穴传输材料来代替液态电解质,制备全固态的染料敏化

太阳能电池是重要的研究方向。

⑤纳晶多孔电极与染料间能量传递及电子转移的微观本质。

总之,Grätzel 型太阳能电池具有低成本、高效率的优点,但要实现大批量生产,还有许多工作要做,随着技术的进一步发展,解决了实用的关键技术问题后就可实现产业化。

#### 参考文献

- [1] O'Regan Brian, Grätzel Michael. [J]. Nature, 1991, 353: 737 - 739.
- [2] Nazeeruddin M K, Kay A, Grätzel M, et al. [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115(14): 6382 - 6390.
- [3] 林志东, 刘黎明, 郭云, 等. [J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(1): 64 - 67.
- [4] 刘兆阅, 潘凯, 白玉白, 等. [J]. 应用化学, 2003, 20(1): 19 - 22.
- [5] 佚名. 新型  $TiO_2$  纳晶多孔薄膜研制成功 [N]. 科学时报, 2002 - 10 - 29(2).
- [6] Haque A Saif, Tachibana Yasuhiro, Durrant R James, et al. [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(3): 538 - 547.
- [7] Yang Shuming, Huang Yanyi, Huang Chunhui, et al. [J]. Chem Mater, 2002, 14(4): 1500 - 1504.
- [8] Chouhald Nasr Prashant V Kamal, Woral Hotchandani. [J]. 锡业科技, 2000, 1(1): 69 - 79.
- [9] Wang Zhongsheng, Huang Chunhui, Huang Yanyi, et al. [J]. Chem Mater, 2001, 13(2): 678 - 682.
- [10] 张莉, 高恩勤, 蔡生民, 等. [J]. 化工冶金, 2000, 21(2): 113 - 117.
- [11] 张莉, 王艳芹, 杨迈之, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(7): 1075 - 1079.
- [12] Ma Tingli, Inoue Kozo, Noma Hiroaki, et al. [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 152(1 - 3): 207 - 212.
- [13] Islam Ashraful, Sugihara Hideki, Arakawa Hironori. [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 158(2 - 3): 131 - 138.
- [14] Falaras Polycarpous. [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1998, 53(1 - 2): 163 - 175.
- [15] Wang Zhong-sheng, Huang Chun-hui, Huang Yan-yi, et al. [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 71(2): 261 - 271.
- [16] Nazeeruddin Md K, Grätzel M. [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 145(1 - 2): 79 - 86.
- [17] Zakeeruddin S M, Pechy P, Grätzel M, et al. [J]. Inorg Chem, 1997, 36(25): 5937 - 5946.
- [18] Amadelli R, Argazzi R, Scandola F, et al. [J]. J Am Chem Soc, 1990, 112(20): 7099 - 7103.
- [19] 敬炳文, 吴韬, 张曼华, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 395 - 400.
- [20] Garcia Christian Grätziani, Nakano Adelino Kaoru, Kleverlaan Cornelis J, et al. [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 151(1 - 3): 165 - 170.
- [21] 叶宏伟, 陈红征, 茫茫. [J]. 太阳能学报, 2002, 23(5): 543 - 548.
- [22] 方靖淮, 张向阳, 吴敬文, 等. [J]. 太阳能学报, 1997, 18(2): 164 - 167. ■