

染料敏化太阳电池 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光阳极制备及性能

The Preparation and Properties of DSSC
 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Photoanodes

胡志强^{1,2}, 刘显卿¹, 黄德锋¹, 高 宏²

(1 大连工业大学 化工与材料学院, 辽宁 大连 116034;

2 大连交通大学, 辽宁 大连 116028)

HU Zhi-qiang^{1,2}, LIU Xian-qing¹, HUANG De-feng¹, GAO Hong²

(1 School of Chemical and Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034,

Liaoning, China; 2 Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China)

摘要: 采用柠檬酸法制备了尖晶石型纳米晶 CuAl_2O_4 , 将其添加到 P25 (degussa, TiO_2) 中, 制备成 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜光阳极, 并组装成染料敏化太阳电池 (DSSC), 对其光电性能进行表征。结果表明: CuAl_2O_4 的加入, 电池性能得到提高; 当 CuAl_2O_4 含量为 2% (质量分数) 时, 与纯 TiO_2 薄膜光阳极相比, 光电转化效率提高了 39.1%。

关键词: CuAl_2O_4 ; 光阳极; DSSC

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)02-0063-04

Abstract: $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ thin film photoanodes were prepared by doping spinel CuAl_2O_4 nanocrystal-line prepared by the citrate method into P25 (degussa, TiO_2), and then assembled into Dye-sensitized solar cells (DSSC) and characterized the photoelectric properties. The results showed that performance of DSSC increase when doped CuAl_2O_4 . When the doping amount is 2% (mass fraction), the photoelectric conversion efficiency was 39.1% higher than the pure TiO_2 thin film photoanodes.

Key words: CuAl_2O_4 ; photoanodes; DSSC

20 世纪 90 年代, Gratzel 等^[1]提出的染料敏化纳米晶二氧化钛太阳电池, 以其原料低廉和制备简单等优点, 受到广泛的关注。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%^[2]。但是制作 DSSC 光阳极的 TiO_2 存在禁带宽度较宽 (3.2 eV), 不能吸收可见光区的能量, 受激发产生的光电子和空穴易复合等缺陷, 限制了 DSSC 的光电性能^[3]。

尖晶石型 CuAl_2O_4 化合物具有较窄的带隙, 且结构稳定, 耐光腐蚀及优异的光催化性能等而受到广泛关注^[4-6]。本研究制备了 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜光阳极, 并组装成染料敏化太阳电池; 探讨了掺杂量对染料敏化太阳电池开路电压 (V_{oc}) 和电流密度 (I_{sc}) 之间的影响; 分析 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜光阳极作用。目的是拓展 TiO_2 纳米粉体光谱响应范围, 提高染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳电池的光电性能。

1 实验

1.1 实验药品及设备

主要药品: P25, TiO_2 , degussa; 硝酸铜, 分析纯;

硝酸铝, 分析纯; 柠檬酸, 分析纯。

实验设备: XRD (日本理学 D/max-3B 型), 分析粉体的物相; UV-vis (美国 PerkinElmer Lambda 35), 测定粉体在紫外-可见光范围内的吸收光谱; 场发射扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司, JSM-6700F), 分析样品表面形貌; 太阳光模拟器 (美国 SS50A (AM1.5, 100 mW/cm²) 型), Keithley 数字源表 (美国 Keithley 2400), 测试电池的电流-电压特性。

1.2 CuAl_2O_4 纳米粉体制备

将一定量的硝酸铜、硝酸铝和柠檬酸按 1:2:3 摩尔比例加入到一定量的去离子水中, 磁力搅拌使其完全溶解, 用氨水调节其 pH 值 2.5~3.0, 继续搅拌 30 min; 80℃ 水浴中加热至凝胶状, 置于 150℃ 干燥箱中至紫罗兰色干凝胶, 然后在 800℃ 下煅烧 2 h 得到尖晶石型 CuAl_2O_4 。

1.3 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜光阳极的制备及电池的组装

将制备好的 CuAl_2O_4 以质量比为 0%, 1%, 2%, 3% 掺合到 P25 中, 分别标记为样品 a, b, c, d。然后加入一定量的 OP 乳化剂、冰乙酸、乙醇制备成

$\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 浆料, 室温静止 15min 后, 用丝网印刷法在 FTO(掺杂氟的 SnO_2 导电玻璃) 玻璃上制备 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜。干燥后置于马弗炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500°C 保温 30min, 自然冷却到室温, 浸入到 N719 染料中 10h 得到 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜光阳极。最后以 KI/I_2 为电解质, 铂电极为对电极, 组装成电池。

2 实验结果与分析

2.1 X 射线衍射分析

图 1 是纳米 TiO_2 粉体、 500°C 热处理 30min 的掺合 CuAl_2O_4 的 TiO_2 粉体和制备的 CuAl_2O_4 纳米粉体的 XRD 图谱。

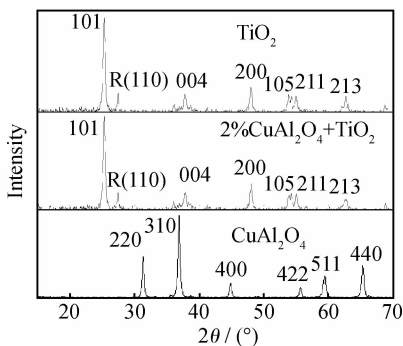


图 1 TiO_2 粉体、 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 粉体和 CuAl_2O_4 粉体的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the TiO_2 powders, CuAl_2O_4 powders and $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite powders

从图 1 中可以看出 800°C 下制备的样品出现了 CuAl_2O_4 的特征衍射峰, 与 CuAl_2O_4 的标准 PDF(33-0448) 卡片的衍射峰相一致, 说明制备的样品具有 CuAl_2O_4 尖晶石型结构。根据 Scherrer^[7] 公式计算出晶粒的平均尺寸为 30.32nm, 与 P25 大小相匹配。另外, 由于实验选用掺合浓度较小 ($0\sim 3\%$), 因此掺合的 CuAl_2O_4 并未改变 TiO_2 的特征衍射峰峰位, XRD 图中也未发现 CuAl_2O_4 的特征峰。

2.2 紫外-可见光谱分析

图 2 为 CuAl_2O_4 粉体的紫外-可见吸收光谱。从图 2 可以看出, CuAl_2O_4 粉体的吸收遍及紫外区和整个可见区; 除在紫外区有较高的吸收外, 在可见光区 $390\sim 780\text{nm}$ 范围内也有较好的吸收。对于直接跃迁型半导体, 其吸收边附近的吸收系数满足关系式(1):

$$A = \frac{C(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (1)$$

其中, A 为吸光度, h 为普朗克常数, ν 为入射光子的频

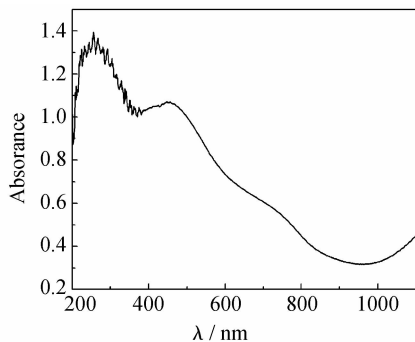


图 2 CuAl_2O_4 粉体的紫外-可见光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectrum of the CuAl_2O_4 powders

率, E_g 为禁带宽度, C 是一个与折射率、直接跃迁的矩阵元等有关的常数; 取 $C=1$, 以 $(A \times h\nu)^2$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标, 得到 $(A \times h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线 (见图 3); 将曲线中直线部分外延至 $(A \times h\nu)^2 = 0$ 与 x 轴的交点即为禁带宽度 $E_g^{[8,9]}$ 原字符串。由图 3 可得到 CuAl_2O_4 的禁带宽度约为 1.9eV; 说明 CuAl_2O_4 是窄禁带化合物。掺合到 P25 中, 对拓展 TiO_2 的光响应范围将产生积极的影响。

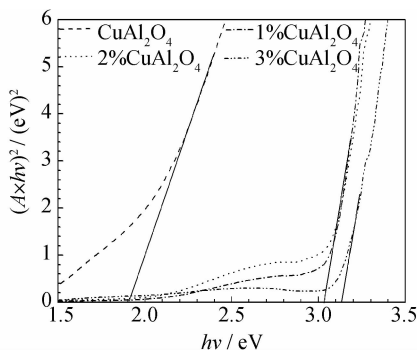


图 3 $(A \times h\nu)^2 - (h\nu)$ 的关系图

Fig. 3 Curve as $(A \times h\nu)^2$ vs $(h\nu)$

图 4 是不同掺合量的紫外-可见吸收光谱曲线。从图中可以看出: 与纯 TiO_2 相比, 在可见光区内 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的吸光度明显提高, 而且随着掺合量的增加, 吸光度也不断增加; 这可能是掺合后, CuAl_2O_4 的引入, 吸收增强, 拓展了 TiO_2 的光谱响应范围, 吸收边发生红移, $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的禁带宽度减小 (见图 3)。另外, 掺合后的 TiO_2 在近红外区表现出较好的吸收率, 这可能是掺合后的 TiO_2 半导体中自由载流子增多, 自由载流子以及杂质 (CuAl_2O_4) 相联系电子跃迁及晶格振动可引起吸收, 其吸收通常在红外光谱区, 随着掺合量的增加, 这种现象越加明显。

当掺合量为 3% 时, 吸收反而降低 (见图 4)。这可

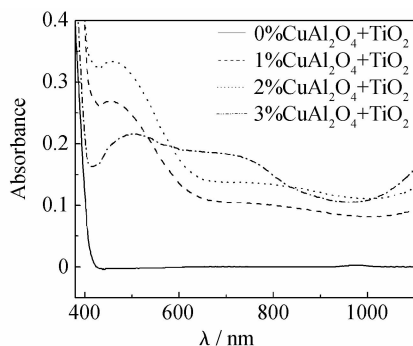


图4 不同掺合量的紫外-可见吸收光谱图

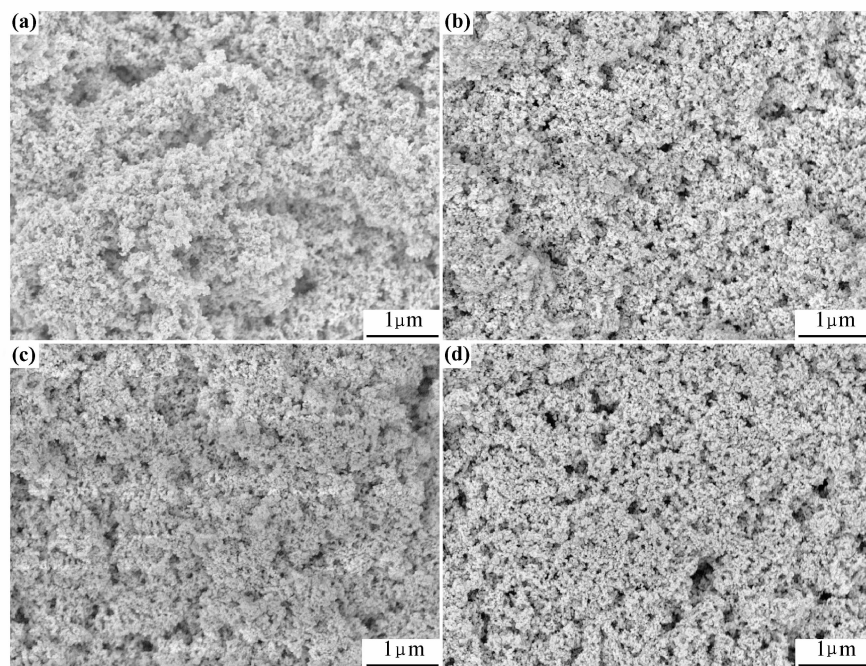
Fig. 4 UV-Vis spectra of the different addition

能是因为,随着掺合量的增加,半导体的准费米能级增高,当其进入导带,本征光吸收边就会向短波方向移动(见图3),这就是Burstein-Moss^[10]效应;在载流子浓

度较高的情形下,费米能级 E_f 将进入导带内,这将对吸收边产生影响。对于 N 型半导体,当 E_f 进入导带后, E_f 以下的状态将被电子占满。价带电子只能向 E_f 以上的导带电子态跃迁,因此,随着掺合量的提高,吸收阈值将向高能方向移动,吸收降低。

2.3 表面形貌分析

图5是印刷法制备 TiO_2 薄膜电极和 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的扫描电镜图。由图5可以看出,薄膜中颗粒均匀分布,没有明显的团聚。进一步观察看到, TiO_2 薄膜表面起伏不平,颗粒之间结构松散,而 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合薄膜表面相对均匀平整,颗粒排列紧密有序。其原因可能是由于 CuAl_2O_4 的引入,改善了印刷浆料,提高了浆体的可塑性和稳定性,有利于丝网与薄膜的提拉分离,从而改善薄膜的形貌结构。

图5 TiO_2 薄膜和 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜的 SEM 图 (a)0% CuAl_2O_4 ; (b)1% CuAl_2O_4 ; (c)2% CuAl_2O_4 ; (d)3% CuAl_2O_4 Fig. 5 The SEM images of TiO_2 thin film and $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ thin film (a)0% CuAl_2O_4 ; (b)1% CuAl_2O_4 ; (c)2% CuAl_2O_4 ; (d)3% CuAl_2O_4

2.4 光电性能分析

图6是 TiO_2 薄膜光阳极和 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜光阳极的伏安特性曲线,表1是 TiO_2 薄膜光阳极电池和 $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 薄膜光阳极电池的性能参数。

由图6和表1中可以看出,随着 CuAl_2O_4 掺合量的增加,电池的开路电压明显增加,当掺合量为2%时,电池的开路电压达到0.77V,接近理论值^[11](0.7~0.8V),比纯 TiO_2 薄膜光阳极的开路电压增加10%。开路电压 V_{oc} 可以定义为:光照下 TiO_2 薄膜中电子准费米能级 E_f 与电解质氧化还原电对的 Nernst 电势 E_{redox} 之差^[12],可由公式(2)表示:

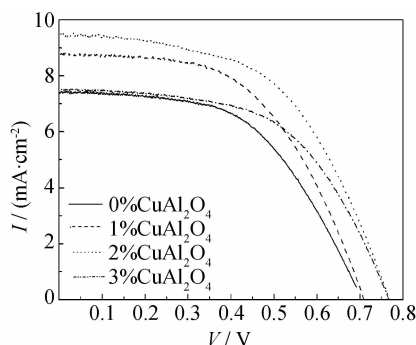


图6 薄膜光阳极的伏安特性曲线

Fig. 6 $I-V$ characteristics of the thin film photoanodes

表 1 电池的性能参数

Table 1 Performance parameters of the cell

Sample	V_{oc}/V	$I_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	$\eta/\%$
a	0.70	7.46	0.53	2.79
b	0.72	9.86	0.48	3.38
c	0.77	9.55	0.53	3.88
d	0.77	7.56	0.55	3.19

$$V_{oc} = 1/q(E_f - E_{redox}) \tag{2}$$

其中： q 为完成一个氧化还原过程所需要的电子数。掺合后开路电压增大可能是由于 TiO_2 是 N 型半导体；对于 N 型半导体，掺合量越高半导体中电子的准费米能级越靠近导带，准费米能级增高，由公式(2)可知，开路电压增大。

从图 6 可以看出，掺合后电池的短路电流密度先增加后减小，原因可能是多方面的：掺合后，吸收边红移，吸收增强(见图 4)，产生更多的光电子，电池的电流密度增加。

随着掺合量的增加，电流密度有所减小(见图 5)；可能是因为掺合使 TiO_2 电子浓度和空穴浓度平衡值增加；增加的那部分载流子称为过剩载流子，过剩载流子在数量上对多子和少子的影响明显不同，多数载流子的数量一般很大，过剩载流子通常不会对它的数量产生显著影响。但它对少数载流子数量的影响十分显著，少数载流子(空穴)的浓度一般增加几个数量级^[13]，导致光生电子和空穴之间的平均距离明显缩短；此时，电子和空穴复合的几率将变大，光生电子不能完全转化为有效电流，电流密度降低。

此外，文献[14]指出，光电子的注入过程将在 TiO_2 /染料/电解质界面引起一瞬时电场。该电场可能是由电子、空穴相反电荷间的库仑吸引引起的，这一光诱导的电场将会促进电子-空穴复合^[15]，导致电流密度降低。另外，随着掺合量的增加，出现 Burstein-Moss^[10]效应。吸收阈值将向高能方向移动，吸收边蓝移，电流密度降低。

电池的填充因子(FF)比较低，这可能与电池的封装有一定的关系，与其理论值(0.65~0.75)^[11]还有一定的差距，提高电池的填充因子，是未来的主要研究方向之一。

3 结论

(1)通过掺合 $CuAl_2O_4$ 制备的 $CuAl_2O_4/TiO_2$ 薄

膜光阳极可提高电池的开路电压和短路电流密度。

(2)当 $CuAl_2O_4$ 含量为 2%时光电转化效率与纯 TiO_2 薄膜光阳极相比，提高了 39.1%，达到 3.88%。

参考文献

[1] BRIAN O R, MICHAEL G. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353:737-740.

[2] YASUO CHIBA, ASHRAFUL ISLAM, YUKI WATANABE. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%[J]. JAP, 2006, 45(25): L638-L640.

[3] 胡志强, 李国, 于仙仙, 等. 染料敏化太阳能电池 MO/TiO_2 复合薄膜的制备与表征[J]. 功能材料增刊, 2007, 38:1546-1549.

[4] 骆凡, 吴季怀, 林建明, 等. 纳米晶 $CuAl_2O_4$ 的合成、表征及光催化性的研究[J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(4):263-267.

[5] 姜彦妍, 李景刚, 宁桂玲, 等. 尖晶石型 $CuAl_2O_4$ 纳米粉体的制备及其可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9): 1084-1087.

[6] 隋小涛, 于桥, 姜彦妍, 等. 纳米 $CuAl_2O_4$ 粉体的合成工艺条件及其表征[J]. 传感技术学报, 2006, 19(5): 2351-2353.

[7] AYANA T, TOKUSHI S. Luminescence channels of manganese-doped spinel [J]. J Lumin, 2004, 109: 19-24.

[8] NOSHIR S P, KATHLEEN J S, PETER C S. Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra[J]. Adv Mater, 2003, 15(15):1289.

[9] 季振国, 半导体物理[M]. 杭州:浙江大学出版社, 2005.

[10] 朱顺明, 叶建东, 顾树林, 等. Ga 掺杂 ZnO 薄膜的 MOCVD 生长及其特性[J]. 半导体学报, 2005, 26(8):1567-1571.

[11] FRANK A J, KOPIDAKIS N, LAGEMAAT J. Electrons in nanostructured TiO_2 solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties[J]. Coordination Chemistry Rev, 2004, 248:1165-1179.

[12] 孙世国, 徐勇前, 石磊, 等. 染料敏化纳米晶体光电池[J]. 当代化工, 2004, 33(1): 47-50.

[13] 叶良修. 半导体物理[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社, 2007.

[14] SUZANNE F, ARIE Z, BRIAN A, et al. Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives[J]. phys chemistry B, 1997, 101:4490-4493.

[15] BRIAN A, GREGG. Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248(13-14):1215-1224.

基金项目: 国家(863)高技术研究发展计划资助项目(2006AA05Z417);大连市科技平台建设项目(2010-354)

收稿日期:2011-08-03;修订日期:2011-12-21

作者简介:胡志强(1956—),男,教授,现从事材料化学合成和功能薄膜材料研究工作,联系地址:大连工业大学化工与材料学院(116034), E-mail:hzq@dlpu.edu.cn