

· 光电器件与材料 ·

以CuPc为空穴传输层的染料敏化异质结电池的特性研究

梁 嘉¹, 滕 枫²

(1. 中海油新能源投资有限责任公司新能源研究院, 北京 100015; 2. 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

摘要: 制备以酞菁铜CuPc为空穴传输层, 有机染料-二氢吡啶D102 ($C_{37}H_{30}N_2O_3S_2$)为敏化染料的染料敏化异质结电池DSH (Dye-sensitized heterojunction solar cells)。研究不同厚度CuPc空穴传输层: 40 nm、80 nm和120 nm的电池的性能, 得到在其厚度为40 nm时, 电池的 $J_{sc}=248.3 \mu A/cm^2$, $V_{oc}=0.61V$, $\eta=0.042\%$ (80 mW/cm²氙灯测试)。对比采用 I_3^-/I^- 氧化-还原对为液态电解质的染料敏化TiO₂纳米晶太阳电池, 分析以CuPc为空穴传输层的DSH电池效率较低的原因。

关键词: 染料敏化TiO₂太阳电池; DSH; CuPc; 二氢吡啶D102

中图分类号: TM914.4¹

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255-(2012)02-0043-04

Dye-sensitized Solar Cell by Using CuPc as Positive Hole Transport Layer

LIANG Jia¹, TENG Feng²

(1. New Energy Institute, CNOOC New Energy Investment Co., Ltd., Beijing 100015, China;

2. Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The positive hole transport layer is prepared with CuPc, and the dye-sensitized heterojunction solar cells (DSH) is prepared with dihydroindole D102 ($C_{37}H_{30}N_2O_3S_2$). For CuPc positive hole with different thickness, the performance of 40 nm, 80 nm and 120 nm cells is researched. When the thickness is 40 nm, $J_{sc}=248.3 \mu A/cm^2$, $V_{oc}=0.61V$ and $\eta=0.042\%$ (80 mW/cm² xenon lamp test). Comparing with the I_3^-/I^- liquid electrolyte dye-sensitized TiO₂ solar cells, the low efficiency reason of DSH is analyzed.

Key words: dye-sensitized TiO₂ solar cells; DSH (Dye-Sensitized Heterojunction Solar Cells); CuPc; dihydroindole dye-102

自1991年M. Grätzel教授将纳米多孔电极引入染料敏化TiO₂电池的研究中, 并获得光电转换效率7.1%的染料敏化太阳电池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)以来, DSSC电池以其潜在的低成本、较简单的制作工艺等诸多优势赢得了人们的广泛重视^[1-3]。利用纳米多孔TiO₂薄膜电极替代平板电极, 以钌(II)的多吡啶配合物作敏化染料, 用 I_3^-/I^- 氧化还原对做液态电解质来制备染料敏化太阳电池, 2004年, 电池效率达到11.04%^[4], 几乎可与非晶硅太阳电池相媲美。

为了形成产业化, 染料敏化纳米晶太阳电池还

有一系列的技术问题亟待解决。目前, 高效率的染料敏化纳米晶太阳电池都采用液态电解质, 所以不可避免的会出现溶剂的泄漏、挥发, 电池封装技术难度大, 染料的脱附等严重影响电池稳定性的问题。所以, 人们提出了用准固态或固态电解质制备染料敏化太阳能电池的新思路^[5,6], 如利用P型半导体、导电聚合物或有机空穴传输分子来取代液态电解质传输空穴。由于其中不存在电化学反应, 所以这种电池也可被称为染料敏化异质结电池DSH (Dye-sensitized heterojunction solar cells)^[8]。

文中主要研究以CuPc为空穴传输层, 以有机染

料-二氢吡啶 D102 ($C_{37}H_{30}N_2O_3S_2$) 为染料敏化 TiO_2 多孔纳米晶电极的染料敏化异质结电池。

1 实验

取适量的钛酸四丁酯 $Ti(OC_4H_9)_4$ (化学纯, 纯度 98%) 溶于无水乙醇中, 缓慢加入适量去离子水并用乙酸作抑制剂来延缓钛酸四丁酯的强烈水解, 磁力搅拌 30 min 得到稳定的溶胶-凝胶 I^[7], 以相同方式制备添加聚乙二醇 2 000 (PEG 2 000) 的溶胶-凝胶 II^[8]。溶胶-凝胶 I、II 分别进行如下处理: 在清洗干净的 ITO (面电阻 8~15 Ω) 基片上旋涂成膜并在 450 $^{\circ}C$ 的空气氛围下退火 30 min, 即可得到 TiO_2 致密膜复合其多孔膜^[14], 膜厚约 300 nm。然后将其浸泡在浓度为 0.3 mg/ml 的二氢吡啶染料 D102 ($C_{37}H_{30}N_2O_3S_2$, 上海帝合) 的四氢呋喃溶液中 12 h, 使染料充分吸附。

在染料已充分吸附的 TiO_2 膜上, 旋涂 CuPc 的氯苯溶液。通过改变溶液浓度和旋涂转速来调整膜厚, 分别制备膜厚为 40 nm、80 nm 和 120 nm 的 CuPc 空穴传输层。然后在 1×10^{-3} Pa 的真空度下蒸镀 100 nm 的 Au 电极 (蒸镀速度为 0.03 nm/s), 制备的电池分别记为 1、2 和 3。

制备 I_3/I^- 氧化-还原对液态电解质的染料敏化纳米晶电池 4: 将溶于异丙醇的氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6(H_2O)$) 旋涂在 FTO 的导电面, 380 $^{\circ}C$ 的空气氛围下退火 15 min 形成铂 (Pt) 对电极^[9,10]。与吸附有 T102 染料的 TiO_2 电极封装后注入电解质。电解质由 0.5 mol/l 碘化锂 (LiI)、0.05 mol/l 碘 (I_2) 和少量添加剂四-叔丁基吡啶 ($C_9H_{13}N$) 构成。其中, 添加剂用来抑制氧化-还原反应中的电荷复合。

2 实验结果

2.1 TiO_2 薄膜的微观表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 TiO_2 薄膜的晶体结构, 同时利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其微观结构。图 1 显示 TiO_2 复合薄膜的主体为锐钛矿; 图 2 的扫描电镜照片显示 TiO_2 复合薄膜较均匀, 无明显缺陷。

2.2 不同膜厚空穴传输层的 $J-V$ 特性

利用 Keithley 2410 数字源表分别测试 CuPc 空穴传输层厚度为 40 nm、80 nm 和 120 nm 的 DSH 电池 1、2、3 的 $J-V$ 特性, 测试光源为氙灯 (电池照射面处的光辐照度为 80 mW/cm^2), 结果如图 3 所示。

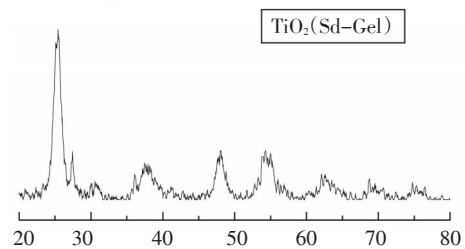


图 1 TiO_2 薄膜的 X 射线衍射图

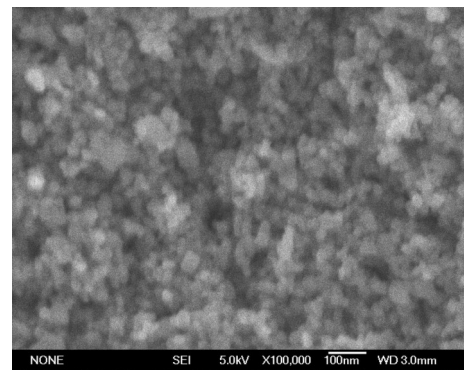


图 2 TiO_2 薄膜的扫描电镜照片

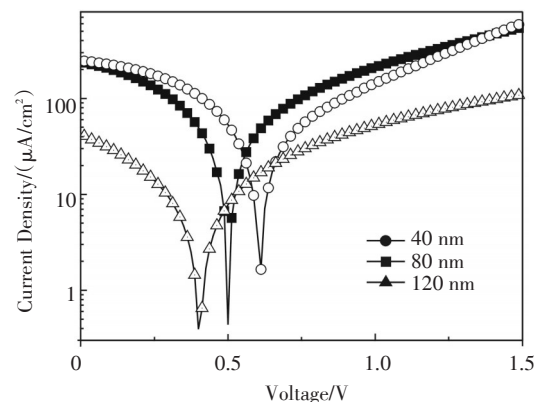


图 3 不同膜厚空穴传输层的电池 $J-V$ 特性比较

图 3 显示, 当 CuPc 空穴传输层厚度在 40 nm 时, 电池的短路电流密度 J_{sc} 和开路电压 V_{oc} 达到最佳。

由以下的公式计算出电池的填充因子 FF 和效率 η

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}, \quad \eta = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sc}}{P_{in} \times S} \times 100\% \quad (1)$$

其中, P_{\max} 是电池的最大输出功率, P_{in} 是光源入射光强, S 是电池的有效受光面积。实验结果如表 1 所示。

由表 1 看出, 在电池 1、2、3 中, CuPc 空穴传输层

表 1 不同膜厚空穴传输层的电池的 $J-V$ 特性

厚度/(nm)	40	80	120
短路电流/ $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	248.3	239.1	41.8
开路电压/(V)	0.61	0.51	0.41
填充因子	0.31	0.27	0.22
效率/(%)	0.041 8	0. 406	0.005 7

的厚度在 40 nm 时的电池 1 性能最佳: 短路电流密度电池的 $J_{\text{sc}}=248.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $V_{\text{oc}}=0.61 \text{ V}$, $\eta=0.042\%$ 。

在染料敏化异质结电池中, 为了形成对空穴的良好传输, 就必然要求空穴传输层具有合适的氧化电势, 即适当的 HOMO 能级与染料的基态能级相匹配。空穴传输层的 HOMO 能级要求不小于染料的基态能级, 从而使空穴的注入成为可能^[11]。其中, 染料二氢吡啶 D102 能级为: E_{HOMO} 为 -5.2 eV , E_{LUMO} 为 -3.1 eV ^[15]; CuPc 的能级为: E_{HOMO} 为 -5.2 eV , E_{LUMO} 为 -3.5 eV 。由此可知, CuPc 符合对空穴传输层的能级要求。而且, 在 CuPc 空穴传输层上蒸镀有着高功函数 (5.1 eV) 的 Au 电极^[12], 由于其功函数与 CuPc 的 HOMO 能级相同, 所以同样对空穴的传输有着好的作用。

不同厚度 CuPc 空穴传输层的染料敏化异质结电池, 厚度 120 nm 时电池的短路电流 J_{sc} 和 V_{oc} 相比 40 nm 和 80 nm 的电池有所降低, 是因为膜厚的增加降低了内建电势, 从而减弱了空穴的传输能力。同时, 增大的膜厚产生了大的串联电阻, 从而降低了电池的整体性能。

2.3 与 I_3^-/I^- 液态电解质的电池 $J-V$ 特性比较

对以 CuPc 为空穴传输层的 DSH 电池 1 和以 I_3^-/I^- 氧化还原对做液态电解质的电池 4 的 $J-V$ 特性进行比较, 得到图 4。

由图 4 所示, 以 CuPc 为空穴传输层的 DSH 电池 1, 其短路电流密度 J_{sc} 远小于 I_3^-/I^- 液态电解质染料敏化 TiO_2 电池 4, 但是开路电压 V_{oc} 有提高。表 2 显示了具体的 $J-V$ 特性值。

由表 2 得到, 以 CuPc 为空穴传输层的 DSH 电池

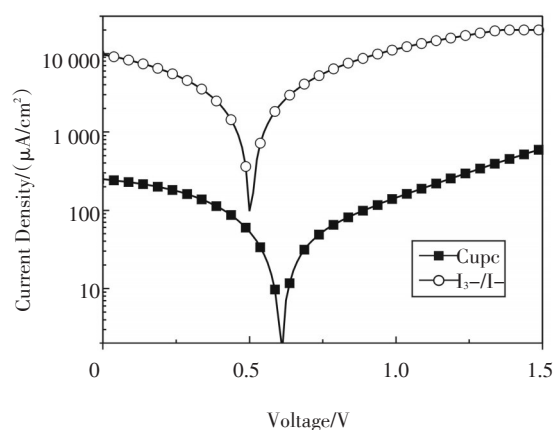


图 4 $J-V$ 特性比较图

表 2 $J-V$ 特性各参数比较

电池	CuPc	I_3^-/I^-
短路电流/ $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	248.3	9 715.6
开路电压/(V)	0.61	0.51
填充因子	0.31	0.37
效率/(%)	0.041 8	2.27

1, 相比于 I_3^-/I^- 液态电解质的染料敏化 TiO_2 电池 4, 其短路电流和转换效率分别只是其 2.5% 和 1.5%, 但是其开路电压却提高了 20%。

分析认为: 以 CuPc 为空穴传输层的 DSH 电池 J_{sc} 和 η 都比较小, 可能的原因是相比于 I_3^-/I^- 液态电解质的氧化电势 -4.8 eV , CuPc 的 HOMO 能级与染料 D102 的基态能级基本相同, 所以空穴的注入较少。而且, CuPc 的 LUMO 能级小于染料 D102 的激发态能级, 电子能够进入空穴传输层, 从而载流子的复合概率加大。正因为以上原因, 电池的光电流 J_{sc} 和填充因子 $F.F.$ 都比较小。

CuPc 的空穴迁移率 $\mu_0=4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 大于 I_3^-/I^- 氧化-还原对液态电解质的空穴迁移率 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 空穴的传输能力较佳。但是, CuPc 的空穴传输层很难与染料完全接触, 即聚合物不能良好地填充多孔 TiO_2 的粗糙表面^[14]。基于以上原因, 正如表 2 所示, 以 CuPc 为空穴传输层的染料敏化异质结太阳能电池的短路电流密度 J_{sc} 和效率 η 均小于以 I_3^-/I^- 氧化-还原对做液态电解质的染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池。

3 结 论

以CuPc为空穴传输层,以有机染料-二氢吡啶D102为敏化染料,制备染料敏化异质结电池。比较不同膜厚40 nm, 80 nm和120 nm的CuPc空穴传输层,得到在膜厚为40 nm时,电池性能最优:电池的 $J_{sc}=248.3 \mu A/cm^2$, $V_{oc}=0.61V$, $\eta=0.042\%$ 。同时,与 I_3^-/I^- 氧化-还原对液态电解质的染料敏化TiO₂纳米晶太阳能电池相比较,分析了其效率较低的原因。最后指出,合成与无机半导体纳米多孔薄膜能够更好的接触并且有着高的空穴迁移率的空穴传输材料,将是染料敏化异质结太阳能电池的一个努力方向。

参考文献

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. Nature, 1991, 353: 737-739.
- [2] Nazeemuddin M K, Kay A, Rodicio, et al. Hybrid Solar Cells Using Nanocrystals and Nanoporous TiO₂ Electrodes[J]. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 6382-6390.
- [3] Grätzel M. Photoelectrochemical cells[J]. Nature, 2001, 414: 338-344.
- [4] Michael Grätzel. Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight [J]. Chem. Lett, 2005, 34:8-13.
- [5] Neil Robertson. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells [J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2006, 45: 2-10.
- [6] Krflger J, Plass R, Gratzel M, et al. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cell [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81:

367-369.

- [7] 胡林华,戴松元,王孔嘉. Sol-Gel法制备纳米TiO₂过程中水解pH值的影响及其性能表征 [J].物理学报, 2003, 52(9):2135-2165.
- [8] 蓝鼎,罗欣莲,万发荣,等. TiO₂薄膜的制备方法及其对染料敏化太阳电池性能的影响 [J].感光科学与光化学, 2003, 21(4):262-265.
- [9] Takurou N, Murakami, Seigo Ito, et al. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes[J]. Journal of Electro-chemical Society, 2006, 153(12):2255-2261.
- [10] T C Wei, C C Wan, Y Y Wang. Poly(N-Vinyl-2-pyrrolidone)-capped platinum nanoclusters on indium-tin oxide glass as counter electrode for dye-sensitized solar cells [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88:103-122.
- [11] 叶宏伟,陈红征,汪茫,等. 染料敏化太阳电池中固体电解质研究进展 [J].太阳能学报, 2002, 23(5): 541-546.
- [12] Jürgen Hagen, Winfried Schaffrath, Peter Otschik, et al. Novel hybrid solar cells consisting of inorganic nanoparticles and an organic hole transport material [J]. Synthetic Metals., 1997, 89: 215-220.
- [13] ChihWei Chu, Vishal Shrotriya, Gang Li. Tuning acceptor energy level for efficient charge collection in copper-phthalocyanine-based organic solar cells[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 153504.
- [14] Fei Cao, Gerko Oskam, Peter C Serason. A solid state, dye sensitized photoelectron-chemical cell [J]. J Phys Chem., 1995, 99:17071-17073.
- [15] 李少彦,徐征,赵霞玲,等. 二氢吡啶染料敏化TiO₂太阳电池的特性研究 [J]. 太阳能学报, 2008.

(上接第42页)

析[J].光电技术应用,2011,26(6):28-32.

- [6] 端木庆铎,李野,卢耀华,等. 高长径比微孔阵列及其应用[C]//第四届全国微米/纳米技术协会议专刊(上海). 2000.
- [7] M P Stewart, J M Buriak, Adv. Mater., 2000, 12, 859-869.
- [8] M J Schoning, A Kurowski, M. Thust, P Kordos, J W Schulze, H. Luth, Sens. Actuators, B, 2000, 64, 59-64.
- [9] A Steel, M Torres, J Hartwell, Y-Y Yu, N Ting, G Hoke, H Yang, in Microarray Biochip Technology (Ed. M. Schena), Bio Techniques Books, Nattick, MA, 2000, Chapter 5.
- [10] Liu Xue. Semiconductor physics and production technology of the original[M]. High made press. 2008:544-562.

- [11] HeTianWire bonding technology situation and development trend of [J]. Electronic industrial specialized equipment. 2004, 33(10):3-6.
- [12] S KThe Gandhi, ZhangXiKang translation, etc. Very large scale integrated circuit technology principle[M]. publishing house of electronics industry, 1986:411 ~ 414(Chinese).
- [13] Xiaoge Gregory Zhang. Silicon oxide and the electrochemical[M]. Beijing: chemical press. 2004:161 ~ 165(Chinese).
- [14] V A Burrows, Y J Chabal, G S Higashi, et al. Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment. Hydrogen termination and surface morphology. Appl. Phys. Lett. 53(11), 998-999.