

Nb₂O₅ 包覆对 TiO₂ 纳米阵列/上转换发光复合结构柔性染料敏化太阳能电池性能的影响

吕喜庆, 张环宇, 李瑞, 张梅, 郭敏

(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用水热法与旋涂法, 成功制备出基于钛网基底的 TiO₂ 纳米线阵列/Yb-Er-F 掺杂 TiO₂ 上转换发光纳米粒子 (TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs) 复合结构光阳极, 并将其组装成柔性染料敏化太阳能电池 (DSSC)。探讨了 Yb-Er-F 掺杂 TiO₂ 上转换发光纳米粒子的光学性能对复合结构 DSSC 光电转换性能的影响, 在此基础上系统研究了不同 NbCl₅ 浓度包覆对复合结构形貌和 DSSCs 性能的影响。结果表明: Yb-Er-F 掺杂 TiO₂ 上转换发光纳米粒子的引入可以增大光阳极的入射光利用范围, 但同时也会增加其内部的电子复合。通过 Nb₂O₅ 纳米粒子层的包覆可以在半导体/电解液界面形成能量势垒, 增加复合阻抗 R_{rec} , 抑制电子复合; 提高电子收集效率 η_{ec} 和光生电子寿命 τ_{e} , 进一步增大短路电流和开路电位, 最终提高电池的光电转换效率。采用 20 mmol/L 的 NbCl₅ 乙醇溶液旋涂制备的 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构柔性 DSSC 获得了最佳的光电转换效率 (6.89%), 比未经包覆的 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构提升了 24.3%。

关键词: Nb₂O₅ 包覆; Yb-Er-F 掺杂 TiO₂; 上转换发光纳米粒子; 复合结构; 柔性染料敏化太阳能电池

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Nb₂O₅ Coating on the Performance of Flexible Dye Sensitized Solar Cell Based on TiO₂ Nanoarrays/Upconversion Luminescence Composite Structure

LÜ Xi-Qing, ZHANG Huan-Yu, LI Rui, ZHANG Mei, GUO Min

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: By using hydrothermal and spin-coating method, Ti mesh supported composite structure, TiO₂ nanowire arrays/Yb-Er-F doped TiO₂ upconversion luminescence nanoparticles (TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs), was synthesized and assembled into flexible dye-sensitized solar cell (DSSC). The effect of YEF-TiO₂-UCNPs optical property on the power conversion efficiency (*PCE*) of this device was studied. In addition, the influence of NbCl₅ solution coating on morphology and performance of flexible DSSC was also investigated in detail. It is shown that the YEF-TiO₂-UCNPs could expand the range of incident light utilization, in the meantime, however, increase the electron recombination in photoanode. Nb₂O₅ coating layer served as an energy barrier at the semiconductor/electrolyte interface, increased the composite resistance R_{rec} to inhibit electron recombination, improved the electron collection efficiency η_{ec} and photo-generated electron lifetime τ_{e} , then elevated the short circuit current and the open circuit voltage, finally enhanced the performance of DSSC. The Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structured DSSC achieved the best *PCE* of

收稿日期: 2018-09-06; 收到修改稿日期: 2018-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(51572020, 51772023); 国家重点基础研究发展规划(973 计划) (2014CB643401)

National Natural Science Foundation of China (51572020, 51772023); National Program on Key Basic Research Project (2014CB643401)

作者简介: 吕喜庆(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: xiqinglv@163.com

通讯作者: 郭敏, 教授. E-mail: guomin@ustb.edu.cn

6.89% with 20 mmol/L NbCl₅ ethanol solution coating, increased 24.3% compared with the uncoated blank device.

Key words: Nb₂O₅ coating; Yb-Er-F doped TiO₂; upconversion luminescence nanoparticle; composite structure; flexible dye sensitized solar cells

柔性染料敏化太阳能电池(DSSC)具有可弯曲、结构简单、成本低、稳定性好的特点,有望得到广泛应用。为了进一步提高柔性DSSC的电池效率,基于柔性钛网基底的一维有序二氧化钛纳米阵列/纳米粒子复合结构光阳极因兼具一维纳米线电子传输速率快、纳米粒子比表面积大以及染料负载量高的特点,成为研究者关注的焦点之一^[1-3]。然而,目前研究报道中常用的染料(N719等)对入射光的吸收范围仅限于300~700 nm,不能有效利用近红外光区的能量^[4-6],因此,拓宽入射光的利用范围是进一步提高DSSC光电转换效率的一个重要方向。

稀土掺杂上转换发光材料可以将N719等染料无法吸收的近红外光转换为可见光,进而扩大DSSC对入射光的利用范围^[7]。稀土掺杂上转换发光材料中,相比于金属氧化物基质材料^[8-9],氟化物基质材料因声子能级较低、上转换效率高而被广泛应用于光学研究^[10-12],但是只有少数几种材料用于纳米晶薄膜DSSC。Kim等^[13]将合成的Yb³⁺-Er³⁺共掺杂β-NaYF₄纳米粒子用作光阳极,使光电转换效率从9.06%提高到10.90%;本课题组^[14]将Yb³⁺-Er³⁺掺杂TiO₂上转换发光纳米粒子引入有序氧化物纳米阵列中,相应的电池效率得到了一定提升。但是,到目前为止,复合光阳极结构新材料的筛选以及电极结构的进一步优化仍然处于初级研究阶段,还需要更加系统、深入的探讨。

目前,基于氟化物基质的稀土掺杂上转换发光材料虽然具有较高的上转换发光效率,但由于氟化物基质不具导电性,将会在一定程度上增加光阳极的内部缺陷,致使光生电子复合加剧^[15]。为减少光生电子的复合,Xu等^[16]通过制备二硫化物/硫醇盐氧化还原电对有效抑制了界面复合,提高了电子寿命。另一类方法是制备壳-核结构上转换纳米粒子,通过包覆层使上转换发光材料与电解质隔离,减少其对光生电子传输的阻碍。Liang等^[17]制备了TiO₂和SiO₂双层膜包覆的Yb³⁺-Er³⁺掺杂β-NaYF₄上转换发光纳米粒子并应用在纳米晶薄膜DSSC中,取得了8.65%的转换效率,相比于直接加入未经包覆上转换发光纳米粒子的效率提高了120%。但是壳-核结构上转换发光纳米粒子结构复杂,制备难度大,不利于大范围应用。氧化物薄膜包覆结构是抑制光生电子复合的另一种方法。区别于对单个纳米粒子

进行包覆,这种方法是在已制备好的光阳极表面进行包覆,其操作简单,更有利于光生电子的传输。作为包覆层的材料需要与TiO₂的能级匹配,并且需要适宜的厚度。目前,作为包覆层的材料主要有Al₂O₃^[18]、CaCO₃^[19]、SrTiO₃^[20]和Nb₂O₅^[21]等。其中Al₂O₃、CaCO₃等绝缘氧化物包覆结构中,电子通过隧穿效应通过包覆层,包覆层厚度的增加将会降低电子穿透势垒的几率,而极薄包覆层的制备难度很高^[22];往往需要水热或磁控溅射来获得SrTiO₃包覆层,操作复杂^[23-24];而Nb₂O₅包覆层制备简单,与TiO₂导带位置适宜,是一种优良的包覆修饰材料^[25]。Kim等^[26]通过在TiO₂三维有序多孔结构光阳极表面包覆一层Nb₂O₅,取得了7.23%的光电转换效率,相比于未包覆结构提高了47%。目前,基于Nb₂O₅包覆结构对一维纳米线阵列/稀土掺杂上转换发光纳米粒子复合结构光电性能的影响鲜有报道。

引入上转换发光材料以提升光阳极对入射光的利用范围是提高DSSCs光电转换效率的重要方向,本文通过水热法制备了具有上转换发光性能的Yb-Er-F三元掺杂TiO₂上转换发光纳米粒子(YEF-TiO₂-UCNPs),并用其制备了基于柔性钛网基底的TiO₂纳米线阵列/Yb-Er-F掺杂TiO₂上转换发光纳米粒子(TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs)复合结构光阳极,获得了5.54%的光电转换效率,但YEF-TiO₂-UCNPs中的氟化物发光中心会增加复合结构光阳极中部缺陷数量,进而导致光生电子复合几率的增加。为减少光生电子的复合,进一步提升DSSC的光电转换效率,本文对制备的TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs复合结构采用不同浓度的NbCl₅乙醇溶液进行旋涂,在复合结构表面形成Nb₂O₅包覆层,制得不同NbCl₅浓度的Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs复合结构,并进一步探究了NbCl₅浓度对复合结构形貌和光电转换性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验试剂

本文中选用的化学试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;N719、电解液(ET-23: 0.5 mol/L 叔丁基吡啶, 0.3 mol/L 碘化1-丙基-3-甲基咪唑盐, 0.05 mol/L I₂, 0.1 mol/L LiI的乙腈溶液)

购于大连七色光太阳能科技有限公司; 钛网(150 μm , 99.5wt%)购于中国科学院计量研究所。

1.2 TNWAs 的制备

将钛网置于 40wt% HF : 98wt% HNO_3 : H_2O = 1 : 4 : 5(体积比)的酸溶液中酸洗 15 s, 用去离子水清洗后干燥。配置 1 mol/L NaOH 溶液作为前驱液, 将清洗后的钛网置于盛有前驱液的水热釜中, 220 $^\circ\text{C}$ 水热反应 16 h。水热完成后, 将钛网取出置于 1 mol/L HCl 溶液中进行离子置换 20 min。取出冲洗、吹干后于 500 $^\circ\text{C}$ 下退火 2 h, 得到钛网支撑的 TNWAs。

1.3 YEF-TiO₂-UCNPs 的制备

首先, 将 1 mmol $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.05 mmol $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 3 mL 去离子水中得溶液 A。将 0.5 mL HNO_3 和 4 mmol HF 加入到 50 mL 去离子水中制得酸溶液 B。将 10 mmol 钛酸四丁酯滴加到溶液 B 中, 搅拌 30 min, 然后于 95 $^\circ\text{C}$ 下水浴搅拌 1 h, 悬浊液变为浅蓝色水溶胶。将溶液 A 滴加至所得水溶胶中, 继续水浴搅拌 30 min 后将溶液转移到水热釜中于 200 $^\circ\text{C}$ 下水热 24 h。水热完成后, 产物进行离心分离, 所得固体沉淀用去离子水和无水乙醇洗涤后干燥。最后, 将沉淀于 500 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h, 所得产物为 YEF-TiO₂-UCNPs。

1.4 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极的制备

首先将 YEF-TiO₂-UCNPs 和 P25(共 1 g)按 6 : 4 的质量比与 38 mL 乙醇, 3 mL 松油醇, 0.5 g 乙基纤维素混合搅拌成浆料。然后将浆料滴加至长有 TNWAs 的钛网上, 静置 1 min 后以 2000 r/min 旋涂 30 s, 旋涂后的钛网于 500 $^\circ\text{C}$ 下退火 30 min。最后, 将退火后的钛网置于 15 mmol/L 的 N719 乙醇溶液中, 室温下敏化 24 h, 得到染料敏化的 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极。

1.5 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极的制备

首先配制浓度分别为 10、20、40 和 60 mmol/L 的 NbCl_5 乙醇溶液。将制备的 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构钛网置于 NbCl_5 乙醇溶液中浸泡 30 s 后以 2000 r/min 旋涂 30 s。然后将旋涂后的复合结构钛网于 500 $^\circ\text{C}$ 下退火 30 min。最后将包覆后的钛网置于 15 mmol/L 的 N719 乙醇溶液中室温下敏化 24 h, 得到 Nb_2O_5 @TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极。

1.6 DSSC 的组装

将敏化后的复合结构光阳极置于 ITO/PEN 导电基底和 Pt-ITO/PEN 对电极间组成三明治结构(有效

面积 0.25 cm^2), 将电解液注入两电极间的空腔中。 Nb_2O_5 @TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSC 的制备流程如图 1 所示。

1.7 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(Rigaku)表征样品的晶体结构。场发射扫描电子显微镜(Zeiss supra 55, 工作电压: 10 kV)用于观察样品形貌。FLS980 (Oxford)用以测量上转换发光纳米粒子的上转换荧光光谱。UV-3600 (Shimadzu)分光光度计用于测试染料的吸收光谱。在 100 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 模拟太阳光下, 通过 CHI-660C 电化学工作站测试组装的 DSSC, 以获得光电性能参数(扫描电压: 0 至 1 V, 扫描速度: 0.01 V/s)和电化学阻抗谱(频率范围: 1×10^5 Hz 至 0.1 Hz; 振幅: 0.01 V; 施加偏压: 0.75 V)。

2 结果与讨论

2.1 YEF-TiO₂-UCNPs 的表征

图 2(a)为 YEF-TiO₂-UCNPs 的 XRD 图谱。从图中可以看出, YEF-TiO₂-UCNPs 位于 25.281 $^\circ$ 和 48.049 $^\circ$ 的主要衍射峰为锐钛矿 TiO_2 (JCPDS:21-1272)的特征峰; 而位于 24.651 $^\circ$ 、27.982 $^\circ$ 和 31.630 $^\circ$ 的衍射峰为正交晶系 YbF_3 (JCPDS:74-2178)的特征峰; 其余较弱的衍射峰也均与这两种物质的特征衍射峰相对应, 说明 YEF-TiO₂-UCNPs 的主要物相为锐钛矿 TiO_2 和 YbF_3 , 其中 YbF_3 作为上转换发光中心。图 2(b)为 YEF-TiO₂-UCNPs 的 SEM 照片。从图中看出, 制备的 YEF-TiO₂-UCNPs 为颗粒状, 直径约为 27 nm。

图 3 为 YEF-TiO₂-UCNPs 中各元素的 EDS 面扫结果。从图 3 中可以看出, 掺杂元素在上转换发光材料中均匀分布没有明显团聚, 氟化物发光中心在锐钛矿 TiO_2 基质中均匀分散。另外, 从图 2(c) YEF-

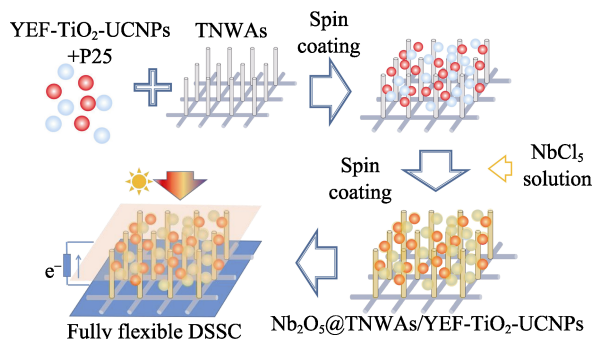


图 1 钛网基底 Nb_2O_5 @TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构柔性 DSSC 的制备流程示意图

Fig. 1 Flow chart of the preparation process of flexible DSSC based on Ti mesh supported Nb_2O_5 @TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structure

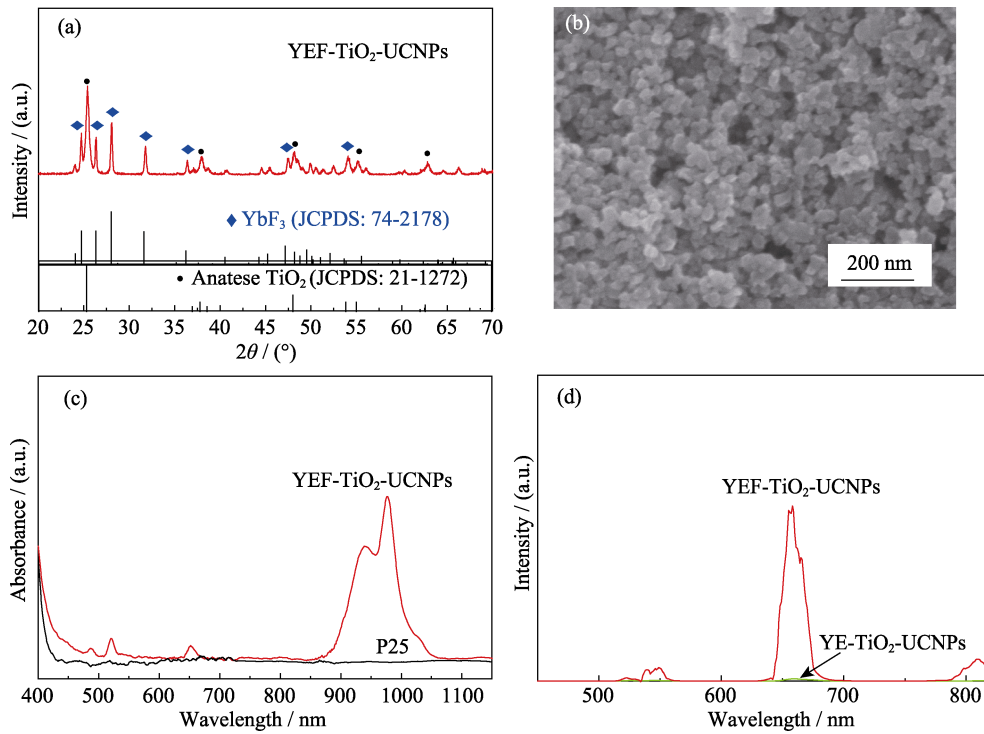


图 2 YEF-TiO₂-UCNPs 的(a) XRD 图谱和(b)SEM 照片; (c) YEF-TiO₂-UCNPs 和 P25 的紫外-可见-近红外吸收光谱; (d) YEF-TiO₂-UCNPs 和 YE-TiO₂-UCNPs 的上转换荧光光谱, 激发波长 980 nm
 Fig. 2 (a) XRD pattern and (b) SEM image of YEF-TiO₂-UCNPs; (c) UV-Vis-NIR absorption spectra of YEF-TiO₂-UCNPs and P25; (d) Upconversion fluorescence spectra of YEF-TiO₂-UCNPs and YE-TiO₂-UCNPs, under 980 nm excitation

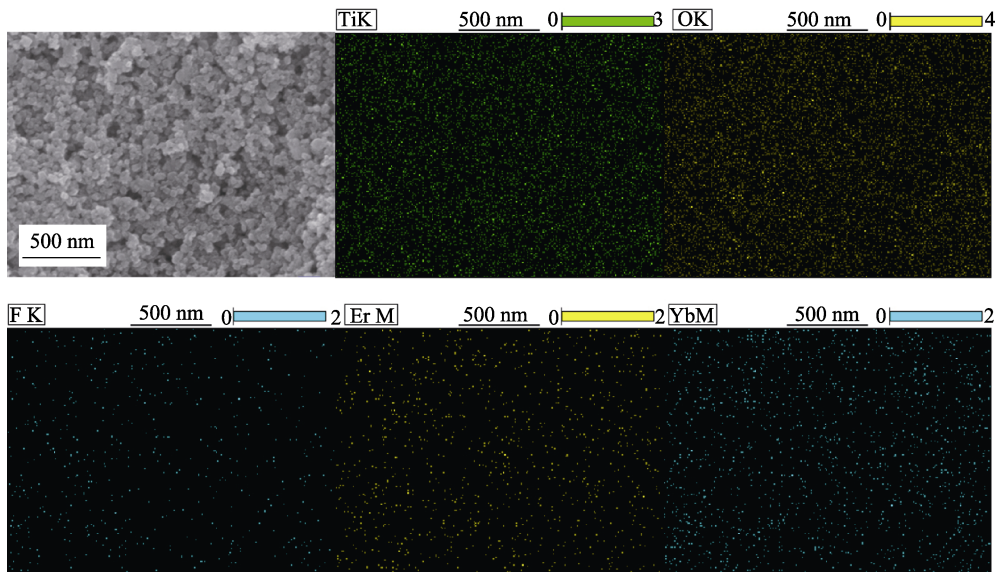


图 3 YEF-TiO₂-UCNPs 中 Ti, O, F, Er 与 Yb 元素的 EDS 面扫分布图
 Fig. 3 EDS elemental mapping images of Ti, O, F, Er, and Yb in YEF-TiO₂-UCNPs

TiO₂-UCNPs 和 P25 的紫外-可见-近红外吸收光谱中可以发现, 相比于 P25, YEF-TiO₂-UCNPs 在近红外光区(900~1000 nm)有明显的吸收峰, 这是由于掺杂的稀土离子(Yb³⁺, Er³⁺)吸收近红外光区的光子, 由基态到达激发态(Er³⁺: ⁴I_{15/2} → ²H_{11/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{11/2}; Yb³⁺: ²F_{7/2} → ²F_{5/2})所致。图 2(d)为相同强度 980 nm 近红外光激发下, YEF-TiO₂-UCNPs 和 Yb-Er 掺杂

TiO₂ 上转换发光纳米粒子(YE-TiO₂-UCNPs)的上转换荧光光谱图。从图中可以看出, YEF-TiO₂-UCNPs 的主要发射峰在 545 和 660 nm, 均位于染料的吸收范围内, 且强度明显高于 Yb-Er 共掺杂 TiO₂。这是因为氟化物基质声子能级低, 使 YbF₃ 具有比氧化物基质材料更高的上转换发光性能。在 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构中, YEF-TiO₂-UCNPs 能

够将近红外光转换为能被染料 N719 利用的可见光,拓宽了光阳极对入射光的利用范围,有利于提高光电流。

2.2 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极形貌及光电转换性能

图 4(a)和(b)为钛网基底支撑的 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构的低倍和高倍 SEM 照片。结果显示,柔性钛网表面被复合结构均匀覆盖,纳米粒子充分填充了 TiO₂ 纳米线阵列间的孔隙。将 TNWAs/P25 和 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极组装成电池,其 $J-V$ 曲线和光电性能参数见图 4(c)。相比于未引入 YEF-TiO₂-UCNPs 的复合结构, TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSC 的短路电流从 8.79 mA·cm⁻² 提升到了 12.81 mA·cm⁻², 光电转换效率由 4.02% 提升到 5.54%; 但其填充因子由 0.61 降低到 0.58。这是因为 YEF-TiO₂-UCNPs 能够扩大光阳极对入射光的利用范围,使短路电流增大,但 YEF-TiO₂-UCNPs 内部的发光中心不能传导电子,使光生电子的复合加剧,导致填充因子下降。因此,为了抑制光生电子复合,对复合结构进行 Nb₂O₅ 包覆,进一步提升 DSSC 光电转换效率。

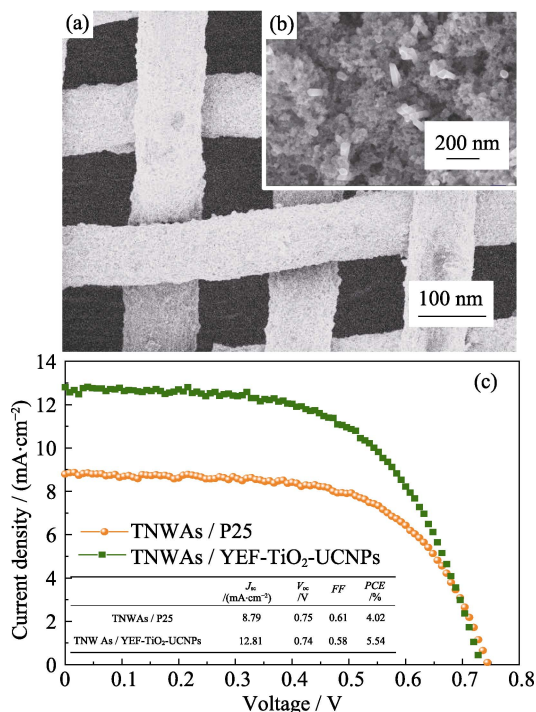
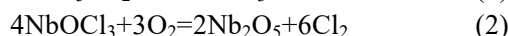
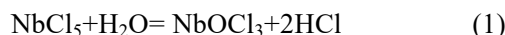


图 4 钛网基底 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构的(a)低倍和(b)高倍 SEM 照片; (c) TNWAs/P25 和 TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSCs 的 $J-V$ 测试曲线和光伏性能参数

2.3 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极的物相及形貌

图 5 为不同 NbCl₅ 浓度 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极的 XRD 图谱,从图中可以看出,在 38.439°, 40.227°, 52.880°和 70.178°出现的衍射峰,分别对应于 Ti(JCPDS:44-1294)的(002)、(101)、(102)和(103)晶面。在 25.281°和 48.049°出现归属于锐钛矿 TiO₂(JCPDS:21-1272)的(101)和(200)晶面的衍射峰,其属于 TiO₂ 纳米线阵列和纳米粒子层。NbCl₅ 浓度为 40 和 60 mmol/L 的复合结构,在 28.401°出现了较明显的衍射峰,其归属于 Nb₂O₅(JCPDS:30-0873)的(180)晶面,这表明复合结构表面有 Nb₂O₅ 生成。

NbCl₅ 溶液在旋涂-退火过程中发生了如下反应:



但是由于在 NbCl₅ 浓度为 10 和 20 mmol/L 时,生成的 Nb₂O₅ 含量较少,因此在 XRD 图谱上没有观察到明显的衍射峰。

图 6 为不同 NbCl₅ 浓度下 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极的 SEM 照片。从图中可以看出,当 NbCl₅ 浓度在 10 和 20 mmol/L 时, Nb₂O₅ 包覆后的复合结构与未包覆的复合结构在形貌上没有明显差别;当 NbCl₅ 浓度为 40 mmol/L 时,在复合结构表面观察到明显的包覆层;当 NbCl₅ 浓度为 60 mmol/L 时,复合结构表面已被 Nb₂O₅ 完全覆盖。

2.4 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极的光电转换性能

图 7 和表 1 中给出了不同 NbCl₅ 浓度下 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSCs 的 $J-V$ 测试曲线和光伏性能参数。随着 NbCl₅ 浓度的增加,

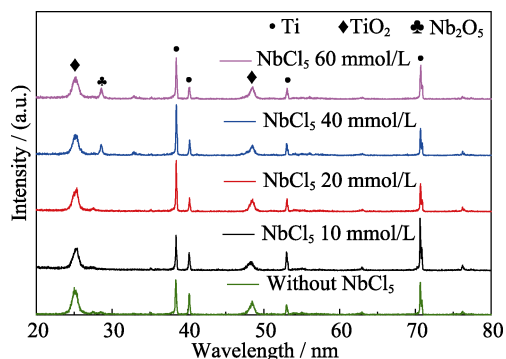


图 5 不同 NbCl₅ 浓度 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structure photoanodes prepared with different NbCl₅ concentrations

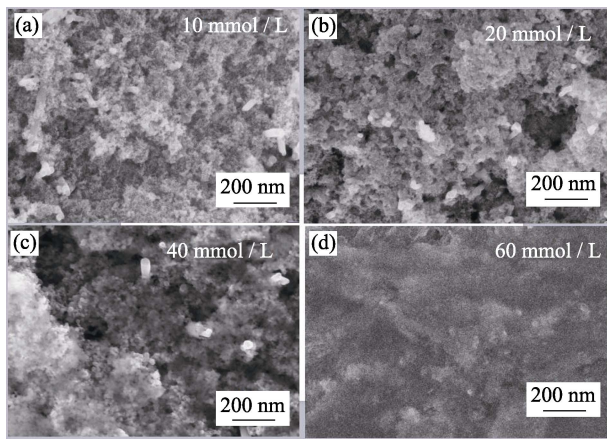


图 6 不同 NbCl₅ 浓度 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极的 SEM 照片

Fig. 6 (a) SEM images of Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structure prepared with different NbCl₅ concentrations (a) 10 mmol/L; (b) 20 mmol/L; (c) 40 mmol/L; (d) 60 mmol/L

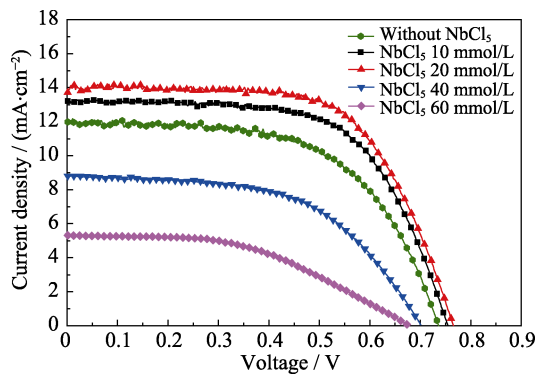


图 7 不同 NbCl₅ 浓度的钛网基底 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSCs 的 J - V 测试曲线

Fig. 7 J - V curves of DSSCs based on Ti mesh supported Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structure prepared with different NbCl₅ concentrations

表 1 不同 NbCl₅ 浓度的钛网基底 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSCs 的光伏性能参数

Table 1 Photoelectric properties of DSSCs based on Ti mesh supported Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structure prepared with different NbCl₅ concentrations

NbCl ₅ concentration / (mmol·L ⁻¹)	J_{sc} / (mA·cm ⁻²)	V_{oc} / V	FF	PCE / %
0	12.81	0.74	0.58	5.54
10	13.20	0.76	0.63	6.29
20	13.72	0.78	0.65	6.89
40	8.80	0.71	0.54	3.40
60	5.32	0.68	0.47	1.69

DSSCs 的光电转换效率呈先增大后减小的趋势。当 NbCl₅ 浓度为 10 和 20 mmol/L 时, 相比于未包覆的复合结构 DSSC, 光电转换效率由 5.54% 分别提升了 13.5% 和 24.3%, 达到 6.29% 和 6.89%; 当浓度增

大至 40 和 60 mmol/L 时, 光电转换效率下降到 3.4% 和 1.69%。NbCl₅ 浓度为 20 mmol/L 的 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSC 取得了最佳光电转换效率 6.89%, 短路电流 13.72 mA/cm², 开路电位 0.78 V。

2.5 Nb₂O₅ 包覆对 DSSCs 光电转换性能的影响

2.5.1 Nb₂O₅ 包覆对短路电流的影响

DSSCs 的光电转换性能主要由短路电流(J_{sc}), 开路电压(V_{oc}), 填充因子(FF)三个因素所决定, 如式(1)所示。其中 J_{sc} 主要由光阳极对入射光捕获效率(η_{lh})、电子的注入效率(η_{inj})和电子的收集效率(η_{ec})所决定, 如式(2)所示^[27]。

$$PCE = P_{max} / P_{in} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF / P_{in} \quad (1)$$

$$J_{sc} \propto \eta_{lh} \times \eta_{inj} \times \eta_{ec} \quad (2)$$

光阳极对入射光捕获效率(η_{lh})主要由光阳极对入射光的吸收范围和染料的负载量决定。由于光阳极敏化染料相同, 因此 Nb₂O₅ 包覆浓度对 η_{lh} 的影响主要为其对光阳极染料负载量的影响。因此, 采用 5 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液对单位面积(1 cm²)的光阳极进行染料脱附。图 8 为不同 NbCl₅ 浓度下单位面积 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极脱附染料的吸收光谱, 图中染料吸收峰强度对应光阳极的染料负载量。从图中可以看出, NbCl₅ 浓度为 10 和 20 mmol/L 时, 光阳极染料负载量和未包覆时极其接近; 当浓度为 40 和 60 mmol/L 时, 光阳极染料负载量明显降低。结合图 6 分析可得, 高浓度的 NbCl₅ 会形成大量 Nb₂O₅ 填充光阳极孔隙, 导致光阳极比表面积减小, 染料负载量下降。

光阳极的电子注入效率(η_{inj})主要由染料 LUMO 能级和半导体导带能级之差决定。Nb₂O₅ 包覆层厚度不会改变复合结构光阳极锐钛矿 TiO₂ 的电子传

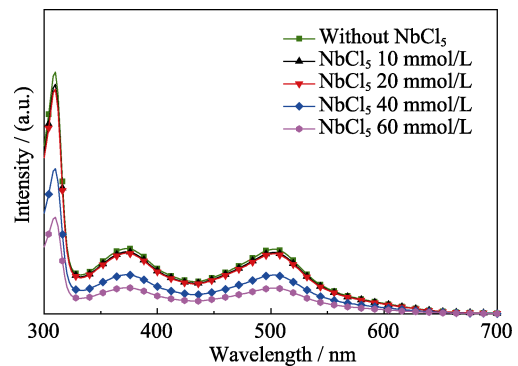


图 8 不同 NbCl₅ 浓度 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构光阳极脱附染料的吸收光谱图

Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of dyes desorbed from corresponding sensitized Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structure photoanodes prepared with different NbCl₅ concentrations

输主体, 因此认为 η_{inj} 相同^[28]。

Nb_2O_5 包覆层的主要作用是减少光生电子和电解液的复合, 即提升电子收集效率(η_{ec})。EIS 被广泛用于表征光阳极内部的电子传输状态。 η_{ec} 主要由光阳极中半导体/电解液之间的复合阻抗 $R_{rec}(\Omega)$ 和染料/半导体界面电子传输阻抗 $R_{tr}(\Omega)$ 所决定, 如式(3)所示^[29]。

$$\eta_{ec} = \left(1 + \frac{R_{tr}}{R_{rec}} \right)^{-1} \quad (3)$$

图 10(a)给出了暗态下, 不同 $NbCl_5$ 浓度 $Nb_2O_5@TNWAs/YEF-TiO_2-UCNPs$ 复合结构 DSSCs 的 Nyquist 曲线, 经图 10(d)所示等效电路拟合, 对应的拟合后电化学阻抗数据见表 2。结果显示, 在 $NbCl_5$ 浓度为 10 和 20 mmol/L 时, DSSC 的复合阻抗 R_{rec} 由未包覆时的 101.5 Ω 分别增大到 130.2 和 186.9 Ω 。这是由于 Nb_2O_5 的导带能级比锐钛矿 TiO_2 能级略高(约 100 meV)^[26], 如图 9 所示, 光生电子在极短时间内由染料注入 Nb_2O_5 包覆层(10^{-12} s), 再迅速注入到 TiO_2 导带(10^{-12} s), 相比于光生电子和电解液(Γ/I^3)发生复合的时间(10^{-2} s)大大缩短^[30-31]。此外, 注入 TiO_2 的光生电子因为高能级 Nb_2O_5 包覆层的阻挡不能与电解液发生复合, R_{rec} 增大。当 $NbCl_5$ 浓度在 40 和 60 mmol/L 时, R_{rec} 明显降低, 这是由于 Nb_2O_5 包覆层过厚, 阻碍了光生电子在光阳极内的传输。图 10(b)为标准太阳光照射下, 不同 $NbCl_5$ 浓度的 $Nb_2O_5@TNWAs/YEF-TiO_2-UCNPs$ 复合结构 DSSCs 的 Nyquist 曲线, R_{tr} 为图中第二个半圆弧的直径^[32]。表 2 中拟合结果显示, 当 $NbCl_5$ 浓度为 10 和 20 mmol/L 时, Nb_2O_5 包覆层可以降低光阳极染料/半导体 TiO_2 界面的传输阻抗, 但影响不明显。通过式(3)计算可得光阳极的电子收集效率 η_{ec} (结果见表 2)。 $NbCl_5$ 浓度为 10 和 20 mmol/L 时, 光阳极的电子收集效率

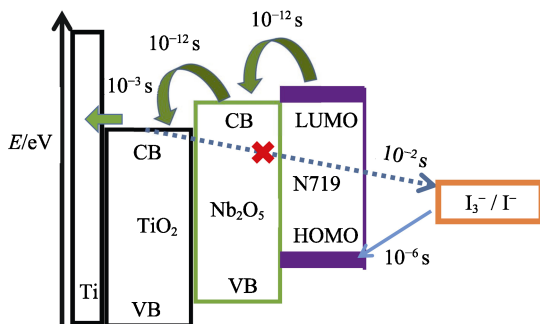


图 9 钛网基底 $Nb_2O_5@TNWAs/YEF-TiO_2-UCNPs$ 复合结构 DSSCs 中不同物质的能级示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the energy levels of materials in the DSSCs based on Ti mesh supported $Nb_2O_5@TNWAs/YEF-TiO_2-UCNPs$ composite structure

由 0.73 提升到 0.84 和 0.91, 而 40 和 60 mmol/L 时下降到 0.73 和 0.69。

综上所述, $NbCl_5$ 浓度为 10 和 20 mmol/L 时, Nb_2O_5 包覆层能够抑制光生电流复合, 提高光阳极的电子收集效率, 使短路电流增大; 但浓度较高时, Nb_2O_5 包覆层过厚, 使光阳极的染料负载量明显减少, 入射光捕获效率降低, 最终致使短路电流减小。

2.5.2 Nb_2O_5 包覆对开路电位的影响

DSSCs 的开路电位(V_{oc})主要影响因素如式(4)所示^[33]:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{sc} \tau_e}{q d (1-p)} \times \frac{q \beta R_{rec}}{k_B T} \right) \quad (4)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为热力学温度(K), q 为单个电子的电荷量($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$), τ_e 为界面上的注入电子的寿命(ms), β 为理想因子的倒数, d 为光阳极薄膜的厚度(μm), p 为光阳极的孔隙率。 Nb_2O_5 包覆层主要会对 J_{sc} , τ_e 和 R_{rec} 三个变量产生影响, 三者的增大都将导致 V_{oc} 的增大。图 10(c)为由光态条件下 DSSCs 的电化学阻抗谱 Bode 曲线, τ_e 可根据图中曲线通过式 5 计算得出^[34]:

$$\tau_e = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f_p} \quad (5)$$

式中 f_p 为 Bode 曲线中频区最大相位角的频率值(Hz), 拟合后计算所得 τ_e 值见表 2 中。从表中可以看出, τ_e 随着 $NbCl_5$ 浓度的增加有先增大后减小的趋势。当 $NbCl_5$ 浓度为 20 mmol/L 时, 光阳极中电子的寿命最长, 比未包覆时增加了 24.3%。因此, 在 $NbCl_5$ 浓度为 10 和 20 mmol/L 时, J_{sc} 、 τ_e 和 R_{rec} 均随 $NbCl_5$ 浓度的增大而增加, 对应的 V_{oc} 也随之增大, 由未包覆时的 0.74 V 分别增大到 0.76 和 0.78 V。浓度为 40 和 60 mmol/L 时三者均相比未包覆复合结构小, DSSCs 的 V_{oc} 降低到 0.71 和 0.68 V。

3 结论

采用水热-旋涂法制备了基于柔性钛网基底的 $TNWAs/YEF-TiO_2-UCNPs$ 复合结构光阳极, 组装的柔性 DSSC 获得了 5.54% 的光电转换效率。在此基础上发现, $YEF-TiO_2-UCNPs$ 可以增大 DSSC 的入射光利用范围, 但上转换发光纳米粒子的发光中心会增加光阳极内电子复合。为进一步提高电池效率, 采用 $NbCl_5$ 乙醇溶液旋涂的方法, 在复合结构表面包覆一层 Nb_2O_5 。结果显示, 适当厚度的 Nb_2O_5 包覆层能够抑制半导体/电解液界面的电子复合, 增大复合阻抗, 有效提高光阳极的电子收集效率和延长光生电子寿

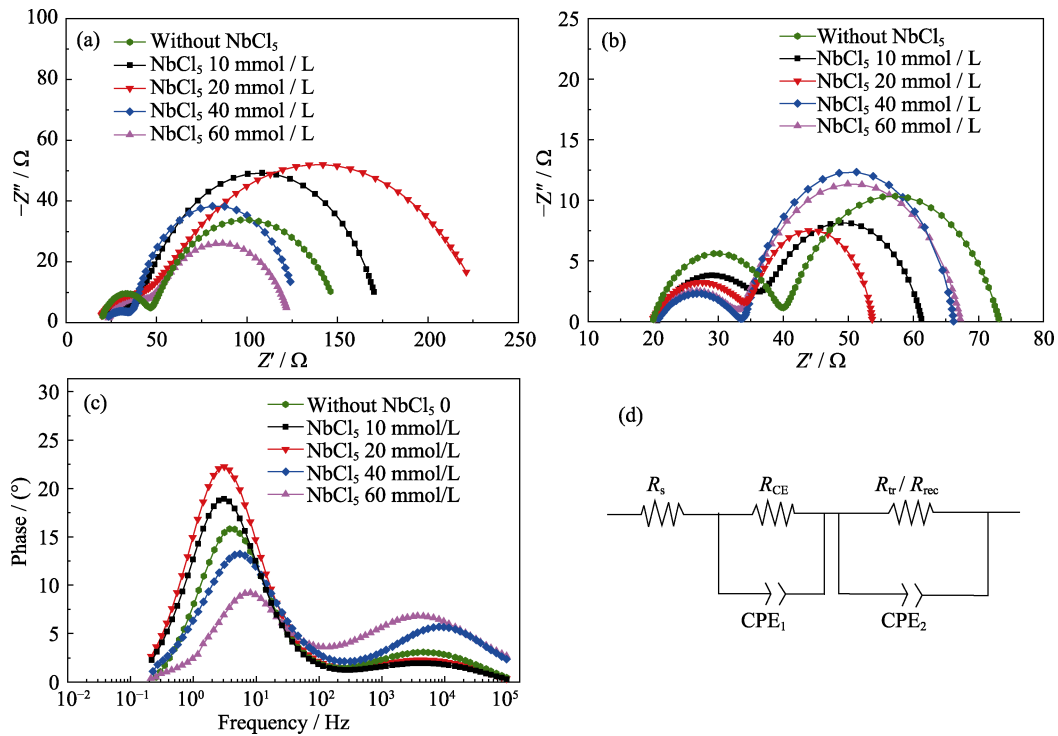


图 10 不同 NbCl₅ 浓度的钛网基底 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSCs 的电化学阻抗谱:

(a)暗态和(b)光照下的 Nyquist 曲线; (c)暗态下的 Bode 曲线; (d)模拟等效电路图

Fig. 10 EIS plots of DSSCs based on Ti mesh supported Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structure prepared with different NbCl₅ concentrations: Nyquist plots of DSSCs under (a) dark and (b) illumination; (c) Bode plots of DSSCs under dark; (d) Equivalent circuit of DSSCs

表 2 通过等效电路拟合后不同 NbCl₅ 浓度的钛网基底 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSCs 的电化学阻抗数据

Table 2 EIS data of DSSCs based on Ti mesh supported Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs composite structure prepared with different NbCl₅ concentrations after fitting by equivalent circuit

NbCl ₅ concentration / (mmol·L ⁻¹)	R _{tr} /Ω	R _{rec} /Ω	η _{ec}	f _p /Hz	τ _e /ms
0	36.60	101.5	0.73	3.78	42.0
10	24.24	130.2	0.84	3.09	51.3
20	18.25	186.9	0.91	3.06	51.8
40	31.95	89.12	0.73	5.51	28.9
60	34.04	75.56	0.69	6.64	23.9

命, 进而增大短路电流和开路电位, NbCl₅ 浓度为 20 mmol/L 的 Nb₂O₅@TNWAs/YEF-TiO₂-UCNPs 复合结构 DSSC 获得了短路电流 13.72 mA·cm⁻², 开路电位 0.78 V, 光电转换效率 6.89%, 比未包覆的复合结构 DSSC 提升了 24.3%。

参考文献:

[1] XIAO Y, WU J, YUE G, *et al.* Fabrication of high performance Pt/Ti counter electrodes on Ti mesh for flexible large-area dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta.*, 2011, **58**(1): 621–627.

[2] XIAO Y, WU J, YUE G, *et al.* The surface treatment of Ti meshes for use in large-area flexible dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 2012, **208**(2): 197–202.

[3] WANG Y, YANG H, LIU Y. The use of Ti meshes with self-organized TiO₂ nanotubes as photoanodes of all-Ti dye-sensitized solar cells. *Prog. Photovolt: Res Appl.*, 2010, **18**(4): 285–290.

[4] HUANG X, HAN S, HUANG W, *et al.* Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(1): 173–201.

[5] WU J, WANG J, LIN J, *et al.* Enhancement of the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by doping Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}F₃ in the photoanode. *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**: 78–81.

[6] HUANG S H. Effects of Eu³⁺ and Er³⁺ doping on photoelectrical performance of dye-sensitized solar cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(10): 3108–3113.

[7] HAASE M, SCHAFFER H. Upconverting nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(26): 5808–5829.

[8] LIU Y, YU L, WEI Z G, *et al.* Theoretical and experimental study on the effect of rare earth metal doping on the photocatalytic activity of anatase TiO₂. *Chem. J. Chinese U.*, 2013, **34**(2): 434–440.

[9] LIN S, DONG X, JIA R, *et al.* Controllable synthesis and luminescence property of LnPO₄ (Ln=La, Gd, Y) nanocrystals. *J. Mater. Sci. Mater. El.*, 2010, **21**(1): 38–44.

[10] HEWES R A, SARVER J F. Infrared excitation processes for the visible luminescence of Er³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺ in Yb³⁺-sensitized rare-earth trifluorides. *Phys. Rev.*, 1969, **182**(2): 427–436.

[11] SUYVER J F, GRIMM J, KRÄMER K W, *et al.* Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺. *J. Lumin.*, 2005, **114**(1): 53–59.

[12] WANG F, LIU X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**(4):

- 976–989.
- [13] KIM C W, SHIN W J, CHOI M J, *et al.* Wavelength conversion effect-assisted dye sensitized solar cells for enhanced solar light harvesting. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(30)**: 11908–11915.
- [14] LIU W, ZHANG H, WANG H *et al.* Titanium mesh supported TiO₂ nanowire arrays/upconversion luminescence Er³⁺-Yb³⁺ codoped TiO₂ nanoparticles novel composites for flexible dye-sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **422**: 304–315.
- [15] SHAN G B, DEMOPOULOUS G P. Near-infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells *via* the insertion of an upconverter-TiO₂ nanocomposite layer. *Adv. Mater.*, 2010, **22(39)**: 4373–4377.
- [16] XU X, KUN C, HUANG D, *et al.* Disulfide/thiolate based redox shuttle for dye-sensitized solar cells: an impedance spectroscopy study. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116(48)**: 25233–2524.
- [17] LIANG L, LIU Y, BU C, *et al.* Highly uniform bifunctional core/double-shell-structured β -NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺@SiO₂@TiO₂ hexagonal sub-micropillars for high-performance dye sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 2013, **25**: 2174–2180.
- [18] CHOI S C, LEE H S, SANG J O, *et al.* Light scattering TiO₂ particles surface-modified by Al₂O₃ coating in a dye-sensitized solar cell. *Physica Scripta.*, 2012, **85(2)**: 25801–25805.
- [19] LEE S, KIM J Y, HONG K S, *et al.* Enhancement of the photoelectric performance of dye-sensitized solar cells by using a CaCO₃-coated TiO₂ nanoparticle film as an electrode. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2006, **90(15)**: 2405–2412.
- [20] BANDARA J, WEERASINGHE H C. Enhancement of photovoltage of dye-sensitized solid-state solar cells by introducing high-band-gap oxide layers. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, 2005, **88(4)**: 341–350.
- [21] LENZMANN F, KRUEGER J, BURNSIDE S, *et al.* Surface photovoltage spectroscopy of dye-sensitized solar cells with TiO₂, Nb₂O₅, and SrTiO₃ nanocrystalline photoanodes: indication for electron injection from higher excited dye states. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105(27)**: 6347–6352.
- [22] GUO J, SHE C, LIAN T. Effect of insulating oxide over layers on electron injection dynamics in dye-sensitized nanocrystalline thin films. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111(25)**: 8979–8987.
- [23] YIN L W, TANG R. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on Sr-doped TiO₂/SrTiO₃ nanorod array heterostructures. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(33)**: 17417–17425.
- [24] WU S, GAO X, QIN M, *et al.* SrTiO₃ modified TiO₂ electrodes and improved dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**: 042106–1–3.
- [25] BAREA E, XU X Q, GONZALEZ-PEDRO V, *et al.* Origin of efficiency enhancement in Nb₂O₅ coated titanium dioxide nanorods based dye sensitized solar cells. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4(9)**: 3414–3419.
- [26] KIM H N, MOON J H. Enhanced photovoltaic properties of Nb₂O₅-coated TiO₂ 3D ordered porous electrodes in dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2012, **4(9)**: 5821–5825.
- [27] KATOH R, FURUBE A. Electron injection efficiency in dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C*, 2014, **20(9)**: 1–16.
- [28] PARK S Y, HAN Y S. Efficient dye-sensitized solar cells with surface-modified photoelectrodes. *Sol. Energy*, 2014, **110**: 260–267.
- [29] NISSFOLK J, FREDIN K, HAGFELDT A, *et al.* Recombination and transport processes in dye-sensitized solar cells investigated under working conditions. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(36)**: 17715–17718.
- [30] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L C, *et al.* Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 2010, **110**: 6595–6663.
- [31] THAVASI V, RENUGOPALAKRISHNAM V, JOSE R, *et al.* Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Mat. Sci. Eng. R*, 2009, **63(3)**: 81–89.
- [32] LIU W, WANG H, WANG X, *et al.* Titanium mesh supported TiO₂ nanowire arrays/Nb-doped TiO₂ nanoparticles for fully flexible dye-sensitized solar cells with improved photovoltaic properties. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**: 11118–11128.
- [33] LIU W Q, KOU D X, CAI M L, *et al.* The intrinsic relation between the dynamic response and surface passivation in dye-sensitized solar cells based on different electrolytes. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(21)**: 9965–9969.
- [34] QADIR M B, SUN K C, SAHITO I A, *et al.* Composite multi-functional over layer: a novel design to improve the photovoltaic performance of DSSC. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2015, **140**: 141–149.