

# Study of Large-Particle Scattering Layer in Dye-Sensitized Solar Cell

Wangjun Feng<sup>1,2\*</sup>, Gongwei Wu<sup>1,2,3</sup>, Liwei Wang<sup>3</sup>, Shihua Huang<sup>3</sup>, Yousheng Xu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou

<sup>2</sup>School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou

<sup>3</sup>Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua

Email: wjfeng@lut.cn

Received: Dec. 16th, 2011; revised: Jan. 10th, 2012; accepted: Jan. 12th, 2012.

**Abstract:** The transfer layer of dye-sensitized solar cells (DSSC) is 20-nm TiO<sub>2</sub> particles, and the scattering layer consists of 20-nm and 200-nm TiO<sub>2</sub> particles which are mixed with different ratio. The performance of DSSC with transfer layer and scattering layer would be enhanced greatly. The experimental results show that the optimal mixture ratio of 20-nm and 200-nm TiO<sub>2</sub> particles is 1:1. DSSC with this structure has maximal absorption and its conversion efficiency of DSSC is 7.4%. The different mixed ratio of large and small TiO<sub>2</sub> particles of large particles in scattering layer has great influence on the photoelectric performance of DSSC.

**Keywords:** Dye-Sensitized Solar Cells; TiO<sub>2</sub> Nano-Particle; Scattering Layer

## 大颗粒散射层在染料敏化太阳能电池中的应用

冯旺军<sup>1,2\*</sup>, 吴功伟<sup>1,2,3</sup>, 王丽伟<sup>3</sup>, 黄仕华<sup>3</sup>, 许友生<sup>3</sup>

<sup>1</sup>甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州

<sup>2</sup>兰州理工大学理学院, 兰州

<sup>3</sup>浙江师范大学物理系, 金华

Email: wjfeng@lut.cn

收稿日期: 2011年12月16日; 修回日期: 2012年1月10日; 录用日期: 2012年1月12日

**摘要:** 以粒径在 20 nm 左右的小颗粒的纳米晶 TiO<sub>2</sub> 作为底层的传输层, 20 nm 和 200 nm 的 TiO<sub>2</sub> 颗粒按不同比例进行混合作为 TiO<sub>2</sub> 散射层, 实验结果表明, 当 20 nm 的 TiO<sub>2</sub> 小颗粒与 200 nm 大颗粒的混合比例接近 1:1 时, 薄膜对太阳光的吸收强度最大, 染料敏化太阳能电池的光电转换效率达到了最高(7.4%)。纳米晶多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的散射层中的不同大小颗粒纳米晶的比例会对染料敏化太阳能电池的光电性能有重要的影响, 合适的大颗粒散射层有利于电池对光的吸收利用, 从而提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率。

**关键词:** 染料敏化太阳能电池; TiO<sub>2</sub> 纳米晶; 光散射层

### 1. 引言

染料敏化纳米薄膜太阳电池(DSSC)的研究成功是人类利用太阳能的一个重要进展, 其原理与自然界中光合作用的原理十分相近。1991年, 瑞士洛桑高等理工学院的 Grätzel 教授<sup>[1]</sup>用廉价的宽带隙氧化物半

\*通讯作者。

导体 TiO<sub>2</sub> 制备成具有多孔结构、高比表面积的纳米晶薄膜, 薄膜上吸附大量光敏染料, 并选用适当的氧化还原电解质, 制成 DSSC 电池。相比于传统硅基太阳能电池, DSSC 的生产工艺较为简单, 无需使用昂贵的大型生产设备, 所需的设备投资较少。此外还有生产成本, DSSC 简单的制备工艺决定了其生产成本较

低。作为第三代太阳能电池，染料敏化电池还有其他优势，如对光照条件要求不高，即便在阳光不太充足的室内，其光电转化率也不会受到太大影响。近几年来，随着薄膜光伏太阳电池的迅速发展，染料敏化太阳电池的发展也较为迅速。但是目前不仅在封装上的存在问题，而且与传统的晶体硅太阳能电池相比，其光电转化效率还较低<sup>[2]</sup>。提高 DSSC 电池的光电转换效率的关键之一是增加染料敏化 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极对太阳光的吸收，而提高光吸收效率的一个有效的方法是在 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极中增加反射中心，延长光子在薄膜中的传播路程，提高染料对光子的吸收效率，从而达到提高光电转换效率的目的<sup>[3-5]</sup>。

纳米晶薄膜的比表面积和光反射性能都直接与 TiO<sub>2</sub> 粒子尺寸有关。小粒子有利于增大薄膜的比表面积，但光反射性能差；大粒子有较强的光反射性能，但比表面积太小，所以有必要设计和制备双层纳米晶薄膜电极，底层是小粒径(10~30 nm)的纳米晶多孔薄膜，用于吸收足够的染料；上层是大粒径(100~300 nm)和小粒径混合而成的 TiO<sub>2</sub> 散射层，这样使光在薄膜内部发生散射，增加光子在薄膜中的传播路程，可有效提高光能吸收效率，特别是提高染料分子在长波区的光能吸收效率，这会大大增加光电流的输出。由于散射光之间的相互作用，由尺寸大小不等的 TiO<sub>2</sub> 组成的薄膜介质中的光散射是比较复杂的，因此从理论上精确计算在如此介质层中的光散射是很困难的。据我们所知，从实验上研究由不同的尺寸的 TiO<sub>2</sub> 颗粒按不同的比例混合组成的散射层对 TiO<sub>2</sub> 光阳极的光吸收性能和 DSSC 的光电性能的影响，很少有报道。

本文采用溶胶凝胶水热法用冰醋酸做胶化剂，制备了粒径在 20 nm 左右的小颗粒的纳米晶 TiO<sub>2</sub> 作为底层的传输层，20 nm 和 200 nm 的商用 P25 TiO<sub>2</sub> 粉体按不同比例进行混合，制备出大小颗粒混合的纳米晶多孔 TiO<sub>2</sub> 散射层，改善了薄膜吸附的染料对光子的吸收，从而提高了 DSSC 的光电转化效率。

## 2. 实验

### 2.1. TiO<sub>2</sub> 浆料的制备

以化学纯钛酸四异丙脂(Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)，冰醋酸(CH<sub>3</sub>COOH)等为原料，在室温下，以摩尔比 1:1 的比例将冰醋酸溶液滴加到钛酸四异丙脂(98%)中，并进

行充分的强力搅拌大约 15~30 min，然后快速加入到一定量的去离子水中，立即有白色沉淀物出现，此时强力搅拌 1 h。充分搅拌后，加入少量浓硝酸，加热至 80℃，继续搅拌 75 min，获得透明的胶体溶液。将溶胶溶液加入到高压釜内，设定高压热处理温度，范围在 190℃~270℃之间。高压釜处理后的溶液中有白色沉淀，这是因为高压釜热处理过程中，溶胶内有缩聚反应发生，使得 TiO<sub>2</sub> 粒子团聚长大而沉淀。充分搅拌，使溶液均匀，获得分散性好的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。所得 TiO<sub>2</sub> 胶体中加入乙基纤维素的乙醇溶液增加胶体的粘度，TiO<sub>2</sub> 胶体移至玛瑙研钵中研磨至 TiO<sub>2</sub> 的含量在 20%左右，这样就得到了粘度适中用做传输层的 TiO<sub>2</sub> 浆料。

散射层 TiO<sub>2</sub> 浆料的制备我们采用不同大小颗粒不同比例的商业级 P25 粉末混合，然后以摩尔比 1:1 加乙酸并进行充分研磨大约 10~30 min；再加少量水，研磨 5 min，重复 3~5 次；接着加少量的无水乙醇，研磨 1 min，重复 15 次，保证 TiO<sub>2</sub> 粒子充分分散开来；将胶体移到烧杯中(用无水乙醇稀释)，搅拌 1 min，超声 5 min，再搅拌 1 min，如有必要重复多次，使 TiO<sub>2</sub> 完全溶解，使溶液均匀，获得分散性好的纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒；所得 TiO<sub>2</sub> 胶体中加入乙基纤维素的乙醇溶液增加胶体的粘度，TiO<sub>2</sub> 胶体移至玛瑙研钵中，研磨至 TiO<sub>2</sub> 的含量在 20%左右，得到粘度适中用做散射层的 TiO<sub>2</sub> 浆料。

### 2.2. 染料敏化太阳能电池的制备

利用刮涂法将溶胶-凝胶水热法制备的 TiO<sub>2</sub> 浆料刮涂到已清洗干净的 FTO 导电玻璃上；等烘干后再刮涂上一层 P25 制备的 TiO<sub>2</sub> 浆料作为散射层；进行 450℃ 的烧结，保持 40 min；得到多孔纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极。配制浓度  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 的 N-719 乙醇溶液，在 80℃ 时将多孔纳米晶 TiO<sub>2</sub> 电极浸没在染料溶液中，避光静置 12 小时后取出，用无水乙醇润洗后晾干。这也就制备出了多孔纳米晶 TiO<sub>2</sub> 光阳极。将氯铂酸用丝网印刷的方法印刷到已经清洗干净的有孔 FTO 上；进行 400℃ 的烧结，保持 15 min；得到对电极。

配制 0.6 mol/L BMII (1-丁基-3-甲基咪唑碘盐)、0.03 mol/L I<sub>2</sub>、0.10 mol/L 异硫氰酸胍和 0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液，采用这种离子液体为电解

质。吸附染料的  $\text{TiO}_2$  电极与镀铂的对电极用厚度为  $25 \mu\text{m}$  热封膜粘合成三明治结构; 封装温度为  $100^\circ\text{C}$ ; 热封膜中空部分面积要稍大于  $\text{TiO}_2$  薄膜的面积; 将电池放入真空室内抽真空, 在对电极小孔处滴加电解质后将真空室恢复到大气压, 由于电池内外压力差, 电解质将被吸入到电池内部, 然后用 EVA 热封膜和一小块厚度为  $1 \text{mm}$  的玻璃将对电极的小孔密封住。

### 2.3. 性能测试

光的吸收谱是利用紫外 - 可见分光光度计(Evolution 500, 美国 Nicolet 公司)进行测量。电池的光电性能在由太阳光模拟器(94123A, 美国 Newport 公司)和数字源表(2601, 美国 Keithley 公司)组成的光电流测试系统上完成, 整个测试系统由计算机自动控制。使用参考的硅光电二极管, 模拟太阳光的强度校准为  $100 \text{mW/cm}^2$  (AM 1.5)。样品的微结构利用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行测量。

### 3. 结果与讨论

理论上,  $\text{TiO}_2$  电极厚度越大, 二氧化钛纳米粒子越多, 光敏染料吸附量也就越多, 激发电流密度随之提高。但染料敏化太阳能电池不能像传统硅太阳能电池那样形成内建电场使电子定向运动, 而是在电子浓度梯度的驱使下通过带隙中的“缺陷态”的“捕获 - 释放 - 捕获”过程以扩散的方式运动。薄膜越厚, 能够捕获电子的缺陷态也大量增加, 电子的传输效率便会降低, 系统中激发电子不能有效转化为成为光电流。为了提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率, 采用了传输层加散射层的双层结构。为了排除  $\text{TiO}_2$  电极厚度的影响, 不同比例混合的  $\text{TiO}_2$  颗粒散射层而言, 传输层与散射层的厚度都是  $12 \mu\text{m}$ 。

图 1 给出了由不同比例混合的纳米晶多孔  $\text{TiO}_2$  作为散射层的 DSSC 电池的光电流 - 光电压(I-V)特性曲线, 其相应的光伏特性如表 1 所示, 其中散射层中  $\text{TiO}_2$  尺寸为  $20 \text{nm}$  和  $200 \text{nm}$  比例分别是 1:9、3:7、1:1、7:3 和 9:1, 为了对照, 只有传输层没有散射层的 I-V 特性也给出。从图 1 曲线可以得出, 当散射层中  $20 \text{nm} : 200 \text{nm} = 1 : 1$  时, 电池的短路电流最大, 相应的光电转换效率也最高, 达到 7.4%。当  $20 \text{nm} : 200 \text{nm} = 9 : 1$  或者 1:9 时, 转换效率为 7.0%左右, 相差 0.1%。当

$20 \text{nm} : 200 \text{nm} = 3 : 7$  或者 7:3 时, 转换效率为 4.1%左右, 相差 0.1%。对于没有散射层的 DSC 电池, 转化效率要低得多, 只有 2.42%。这说明, 纳米晶多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜电极的散射层中的不同大小颗粒纳米晶的比例会对染料敏化太阳能电池的光电性能有重要的影响。

图 2 是  $\text{TiO}_2$  电极吸附染料后的紫外-可见光吸收谱, 电极中的散射层是由  $20 \text{nm}$  和  $200 \text{nm}$  的  $\text{TiO}_2$  颗粒按不同比例混合而成的。从图中可以看出, 所有的

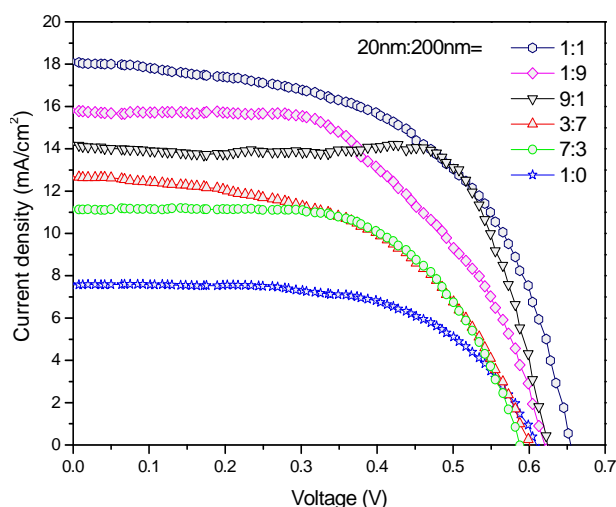


Figure 1. I-V of cells of different scattering layer  
图1. 具有不同结构散射层的电池I-V特性曲线

Table 1. Properties of cells of different scattering layer  
表1. 具有不同结构散射层的电池性能

散射层 20:200 nm	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
1:1	18.1	0.66	62	7.41
9:1	14.2	0.62	80	7.04
1:9	15.8	0.62	71	6.95
7:3	11.1	0.59	63	4.12
3:7	12.6	0.60	53	4.01
无散射层	7.5	0.61	53	2.42

吸收谱都存在 2 个吸收峰，一个位于 370 nm 附近，另一个在可见光波段。位于 370 nm 附近的吸收峰是由于  $\text{TiO}_2$  的本征吸收引起的，这些峰位随混合的比例不同有些变化，这是因为  $\text{TiO}_2$  纳米晶体的禁带宽度与纳米晶体的尺寸有关，尺寸越大，禁带宽度越小，吸收峰向长波方向移动。另一个在可见光范围内的吸收是由于吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的染料引起的。这两个峰是由于吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的染料引起的。这两个峰的吸收强度随大小  $\text{TiO}_2$  的混合比例不同有很大的变化，当 20 nm:200 nm = 1:1 时，吸收强度最大，而没有大颗粒  $\text{TiO}_2$  的散射层(即 20 nm:200 nm = 1:0)的吸收强度最小。与单纯的小颗粒的  $\text{TiO}_2$  透明薄膜相比，大小颗粒的混合搭配可以使得  $\text{TiO}_2$  薄膜在可见光区域的光谱相应提高明显，从而使得 DSSC 的光电流可以得到显著的提高。

图 3 给出了 20 nm 和 200 nm 的  $\text{TiO}_2$  颗粒按不同比例混合而成的  $\text{TiO}_2$  薄膜的 SEM 图像。当 20 nm:200 nm = 1:9 时，薄膜的表面的粗糙度很大，孔隙率很高，而当这个比例为 9:1 时，薄膜的粗糙度很小，孔隙率也很低。当散射层中 20 nm 的  $\text{TiO}_2$  薄膜与 200 nm 的比例趋于相等时，可以看到薄膜的表面粗糙度适中，颗粒的分散性也较好，其孔隙率也较合适，不会影响小颗粒传输层对染料的吸附。

自从瑞士科学家 Grätzel 将纳米晶(直径 10~30 nm)多孔薄膜引入到 DSSC 中，颗粒间的多孔结构极大地增加了薄膜的比表面积，从而使电池性能得以大幅度提高。由于纳米多孔  $\text{TiO}_2$  具有较高的粗糙因子，而且染料以单层吸附到  $\text{TiO}_2$  颗粒的表面，因此吸附在  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒表面的染料数量大量增加，从而导致染料在吸收峰的波长接近 100% 的吸收光，增加了光的利用效率。单层  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒组成的薄膜是透明的，没有光散射效应，因此这样组装成的电池的效率一般不太高。大尺寸的颗粒，由于有光散射效应，所以具有较长的光传播路径。如果纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜中含有  $\text{TiO}_2$  大颗粒(150~250 nm)，这些大尺寸的颗粒就能有效散射入射光子，太阳光在粗糙表面内多次反射，进一步提高光吸收效率。光在  $\text{TiO}_2$  薄膜内的散射作用，可以增加入射光的入射长度，提高染料对光的吸收。如果薄膜中包含了太多的大颗粒，不仅有效的内表面积减少，而且背散射也大大增强，在这种情况下，是反射

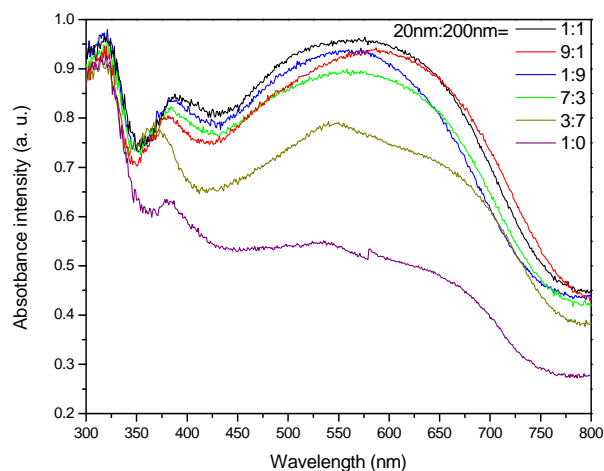


Figure 2. UV-vis of  $\text{TiO}_2$  electrode of different scattering layer  
图2. 具有不同结构散射层的  $\text{TiO}_2$  电极的光吸收谱

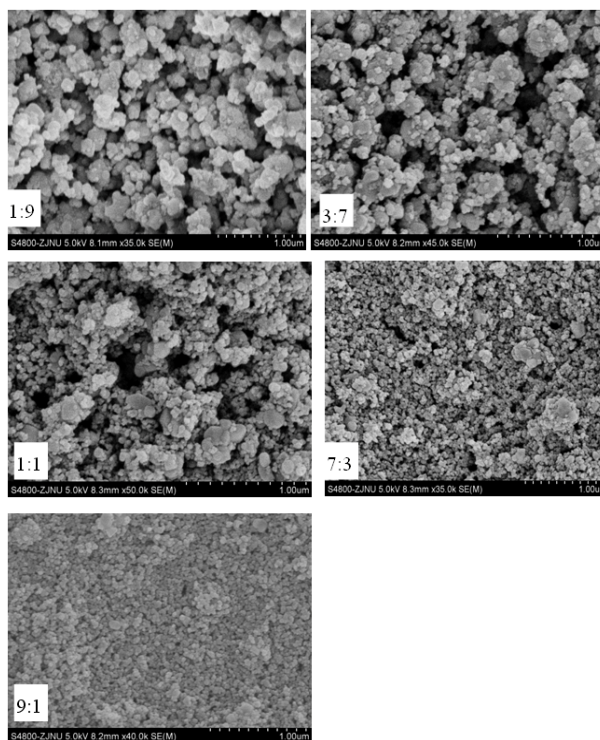


Figure 3. SEM of  $\text{TiO}_2$  thin film mixed different ratio of 20 nm and 200 nm

图3. 大小颗粒按不同比例混合而成的  $\text{TiO}_2$  薄膜的 SEM 图

被增强，而不是吸收增强<sup>[6]</sup>。孔隙率的多少直接影响了薄膜的性能，从上面的实验结果可以看出，当 20 nm 的  $\text{TiO}_2$  小颗粒与 200 nm 大颗粒的混合比例接近相同时，其薄膜的孔隙率适中，这时薄膜对太阳光的吸收最大，DSSC 的光电性能最优。德国弗赖堡大学的 Ferberd 等人<sup>[7]</sup>根据米氏散射(Mie scattering)理论，利用下列辐射传输方程：

$$\cos \vartheta \frac{d}{d\tau} I(\tau, \boldsymbol{\Omega}) = -I(\tau, \boldsymbol{\Omega}) + \frac{\omega}{4\pi} \int_{\Omega'} p(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') I(\tau, \boldsymbol{\Omega}') d\Omega' + S(\tau, \boldsymbol{\Omega})$$

对散射层进行计算机模拟, 其中入射源用  $S(\tau, \boldsymbol{\Omega})$  表示,  $I(\tau, \boldsymbol{\Omega})$  表示在光学厚度  $\tau$  的状态下射向立体角  $\boldsymbol{\Omega} = (\vartheta, \varphi)$  的强度,  $p(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$  描述的是散射光的分布,  $\omega$  是角频率。他们的理论模拟结果表明, 对于尺寸为 20 nm 的小颗粒和 200 nm 大颗粒均匀混合而成的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 当他们的混合比例接近 9:1 时, 对太阳光的吸收强度是最大的, 这与我们的实验结果不相符合。关于尺寸均匀分布的球形粒子散射问题, 米氏散射理论给出了平面电磁波入射于一个半径为  $a$  的均匀介电质圆球时, Maxwell 方程的解析解。当散射粒子的半径  $a$  和光波长的比值为 0.1~100 时, 粒子的散射其实包含了粒子很小的雷氏散射和粒子很大的几何光学。而且, 在实际的两种尺寸不同的颗粒混合而成的散射层制备过程中, 这两种尺寸的粒子的直径大小有一个分布。另外, 实际的混合散射层中, 小颗粒也不可能均匀的覆盖在大颗粒表面。因此, 我们认为, 当 20 nm 的  $\text{TiO}_2$  小颗粒与 200 nm 大颗粒的混合比例接近相同时, 薄膜对太阳光的吸收最大, 比较符合实际情况。

从实验结果看, 对于添加了不同大小粒径的  $\text{TiO}_2$  混合散射层染料敏化太阳能电池而言, 开路电压变化不大, 这主要是因为组成光阳极的半导体费米能级与电解质的氧化还原电势决定开路电压的大小; 而电池的电密度则是随混合比例的变化而变化, 大颗粒  $\text{TiO}_2$  使得膜比表面积减小, 缺陷电子浓度减小, 电子在缺陷内停留的时间更短, 故电子传输到收集电极所需的时间更短<sup>[8]</sup>, 在大颗粒  $\text{TiO}_2$  和小颗粒  $\text{TiO}_2$  的质量比为 1:1 时达到最大, 这是因为在保证  $\text{TiO}_2$  薄膜电极中产生的电子能顺利传输到外电路的情况下, 如果大颗粒  $\text{TiO}_2$  所占比例再大的话, 会影响传输层  $\text{TiO}_2$  薄膜对染料的吸附同时降低散射层  $\text{TiO}_2$  薄膜电极的染料吸附量; 而如果大颗粒  $\text{TiO}_2$  所占比例再小的话,  $\text{TiO}_2$  薄膜光散射性又会变差。

## 4. 结论

本文通过引入有大小  $\text{TiO}_2$  颗粒组成的散射层来增强薄膜电极对太阳能光的吸收, 从而达到提高 DSSC 转换效率的目的。实验结果表明, 当 20 nm 的  $\text{TiO}_2$  小颗粒与 200 nm 大颗粒的混合比例接近 1:1 时, 其薄膜的孔隙率维持在 50%~60% 之间, 薄膜对太阳光的吸收强度最大, DSSC 电池的光电转换效率达到了最高(7.4%)。这说明纳米晶多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜电极的散射层中的不同大小颗粒纳米晶的比例会对染料敏化太阳能电池的光电性能有重要的影响, 合适的大颗粒散射层有利于电池对光的吸收利用, 从而提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率。

## 5. 致谢

本项目由国家自然科学基金(61076055)、金华科技计划项目(2009-1-141)和复旦大学应用表面物理国家重点实验室开放课题(FDS2008-B08)资助。

## 参考文献 (References)

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature*, 1991, 353: 737-740.
- [2] M. Grätzel. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of chemical research*. 2009, 42(11): 1788-1798.
- [3] G. Rothenberger, P. Comte and M. Grätzel. A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1999, 58(3): 321-336.
- [4] I. G. Yu, Y. J. Kim, H. J. Kim, C. Lee and W. I. Lee. Size-dependent light-scattering effects of nanoporous  $\text{TiO}_2$  spheres in dye-sensitized solar cells. *Journal of Material Chemistry*, 2011, 21(2): 532-538.
- [5] Y. Tachibana, H. Y. Akiyama and S. Kuwabata. Optical simulation of transmittance into a nanocrystalline anatase  $\text{TiO}_2$  film for solar cell applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91(2-3): 201-206.
- [6] A. Usami, H. Ozaki. Optical modeling of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  films. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(7): 2591-2596.
- [7] J. Ferber, J. Luther. Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 54(1-4): 265-275.
- [8] 梁林云, 戴松元, 胡林华, 戴俊, 刘伟庆.  $\text{TiO}_2$  颗粒尺寸对染料敏化太阳能电池内电子输运特性影响研究[J]. *物理学报*, 2009, 58(2): 1338-1343.