

Preparation of All-Solid-State Sb_2S_3 Sensitized TiO_2 Nanorod Array Solar Cells by Chemical Bath Deposition Method

Yong Xu¹, Kai Lv², Chengfeng Ma², Chao Ying², Chengwu Shi²

¹Xuancheng Jing Rui New Materials Co., Ltd, Xuancheng Anhui

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Province Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

Email: shicw506@foxmail.com, lvkai1118@163.com

Received: Sep. 14th, 2018; accepted: Oct. 3rd, 2018; published: Oct. 10th, 2018

Abstract

In this paper, the TiO_2 nanorod arrays with the diameter of 20 nm, the length of 570 nm and the areal-density of $560 \mu\text{m}^{-2}$ were grown on the TiO_2 compact layer covered FTO conductive glass by a hydrothermal method. The Sb_2S_3 thin film was successfully deposited on TiO_2 nanorod arrays by the low-temperature chemical bath deposition method using SbCl_3 as antimony source and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ as sulfide source. The all-solid-state Sb_2S_3 sensitized TiO_2 nanorod array solar cell was fabricated using *spiro*-OMeTAD as the solid-state electrolyte. The morphology, crystallinity and optical absorption of the Sb_2S_3 thin film were investigated and the photovoltaic performance of the corresponding Sb_2S_3 sensitized solar cells was evaluated. The results revealed that the crystalline phase of Sb_2S_3 thin film was transformed from the amorphous to stibnite phase, and the absorption onset of Sb_2S_3 thin film exhibited a red-shift to 750 nm when the Sb_2S_3 thin film was annealed at 450°C for 8 min. The corresponding solar cells achieved the PCE of 2.5%.

Keywords

Low-Temperature Chemical Bath Deposition, Sb_2S_3 , TiO_2 Nanorod Array, All-Solid-State Sensitized Solar Cell

化学浴制备全固态 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列太阳能电池研究

徐 勇¹, 吕 凯², 马乘风², 应 超², 史成武²

¹宣城晶瑞新材料有限公司, 安徽 宣城

²合肥工业大学化学与化工学院, 安徽省先进催化材料与反应工程重点实验室, 安徽 合肥

文章引用: 徐勇, 吕凯, 马乘风, 应超, 史成武. 化学浴制备全固态 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列太阳能电池研究[J]. 材料科学, 2018, 8(10): 974-979. DOI: 10.12677/ms.2018.810115

Email: shicw506@foxmail.com, lvkai1118@163.com

收稿日期: 2018年9月14日; 录用日期: 2018年10月3日; 发布日期: 2018年10月10日

摘要

本文利用水热法在覆盖有TiO₂致密层的FTO导电玻璃上生长出直径为20 nm、长度为570 nm、面密度为560 μm⁻²的TiO₂纳米棒阵列。接着使用低温化学浴沉积法,以SbCl₃作为Sb源,Na₂S₂O₃作为S源,在TiO₂纳米棒阵列上成功沉积了Sb₂S₃薄膜。并以*spiro-OMeTAD*作为固态电解质组装了全固态Sb₂S₃敏化TiO₂纳米棒阵列太阳电池。系统研究了所得Sb₂S₃敏化TiO₂纳米棒阵列的形貌、结晶性和光学吸收,以及相应太阳电池的光伏性能。结果表明,当Sb₂S₃薄膜在450 °C下退火8 min时,Sb₂S₃由无定形转变为辉锑矿相,其吸收开端红移到750 nm,相应太阳电池的光电转换效率达到了2.5%。

关键词

低温化学浴, 硫化锑, 二氧化钛纳米棒阵列, 全固态敏化太阳电池

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Sb₂S₃作为V-VI族直接带隙半导体材料,具有合适的光学带隙(1.7 eV),在可见光区吸光系数达到 $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,能够有效地利用太阳光,同时Sb₂S₃储量丰富、廉价、低毒等优势,被视为有希望得到广泛应用的太阳电池材料之一[1][2][3][4]。近年来,研究者们基于使用Sb₂S₃作为光敏化剂制备敏化太阳电池进行了大量的研究工作。Itzhaik等[2]成功使用低温化学浴法在介孔TiO₂薄膜上沉积了Sb₂S₃吸收层,并用其作为光阳极,结合无机空穴传输材料CuSCN作为固态电解质制备的敏化太阳电池获得了3.37%的光电转换效率。随后,Moon等[5]使用相同方法在2 μm厚的介孔TiO₂薄膜上沉积Sb₂S₃,并使用有机空穴传输材料*spiro-OMeTAD*作为固态电解质制备了敏化太阳电池,其光电转换效率达到3.1%。与此同时,Chang等[6]使用Sb₂S₃敏化1 μm厚的介孔TiO₂薄膜作为光阳极,P3HT作为固态电解质制备的敏化太阳电池其光电转换效率达到了5.06%,短路电流密度为12.3 mA cm⁻²。除了使用传统的介孔TiO₂作为电子传输层外,一维金属氧化物纳米棒也被广泛应用于制备Sb₂S₃敏化太阳电池[7][8][9]。Han等[7]用水热法在ITO导电玻璃上制备了直径为120 nm,长度为1.3~1.4 μm的ZnO纳米棒,并使用离子交换法在ZnO纳米棒表面形成Sb₂S₃敏化层,所构建的固态敏化太阳电池结构为ITO/ZnO/ZnS/Sb₂S₃/P3HT/Pt,获得了1.32%的光电转换效率,短路电流密度为5.57 mA cm⁻²。Parize等[8]用喷雾热解法在直径为80 nm,长度900 nm的ZnO/TiO₂核壳纳米棒上沉积一层超薄Sb₂S₃,使用P3HT为固态电解质所制备的敏化太阳电池,其光电转换效率达到了2.3%,短路电流密度为7.5 mA cm⁻²。可以看出,与介孔TiO₂作为电子传输层相比,使用一维金属氧化物纳米棒制备的固态Sb₂S₃敏化太阳电池的短路电流密度与光电转换效率都较低,这主要与Sb₂S₃的担载量与固态电解质空穴扩散长度不足有关。所以制备一种小直径、短长度、高面密度的纳米棒阵列是解决这一问题的方法之一。

本文利用水热法在覆盖有 TiO₂ 致密层的 FTO 导电玻璃基底上制备了直径为 20 nm、长度为 570 nm、面密度为 560 μm⁻² 的 TiO₂ 纳米棒阵列, 利用低温化学浴法, 以 SbCl₃ 作为铟源, Na₂S₂O₃ 作为硫源, 在 TiO₂ 纳米棒阵列上成功沉积了 Sb₂S₃ 薄膜, 并以 *spiro*-OMeTAD 作为固态电解质组装了全固态 Sb₂S₃ 敏化 TiO₂ 纳米棒阵列太阳电池。系统研究了所得 Sb₂S₃ 敏化 TiO₂ 纳米棒阵列的形貌、光学吸收和结晶性, 以及相应太阳电池光伏性能。

2. 实验部分

2.1. TiO₂ 纳米棒阵列的制备

采用水热法制备 TiO₂ 纳米棒阵列[10], 水热反应过程在一个装有容积为 50 ml 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中进行。首先将 20 mL 浓度为 37% 的浓盐酸加入到 20 mL 的去离子水中, 超声 5 min 使之混合完全, 接着将 0.52 mL 的钛酸异丙酯加入到该混合溶液中, 继续超声 25 min 获得包含 0.044 mol·dm⁻³ 的钛酸异丙酯和 6 mol·dm⁻³ 盐酸的生长溶液。随后将两片覆盖有 60 nm 厚 TiO₂ 致密层的 FTO 透明导电玻璃倾斜靠在聚四氟乙烯内衬中, 导电面朝下, 并将上述生长溶液缓慢倒入。将聚四氟乙烯内衬装入高压反应釜中, 密封后置入预先加热到 170℃ 的鼓风干燥箱中, 生长时间设置为 96 min。反应结束后, 将高压反应釜自然冷却至室温, 用去离子水和无水乙醇冲洗 TiO₂ 纳米棒阵列、吹干, 并于 450℃ 退火 30 min, 冷却至室温, 放入干燥器中备用。

2.2. Sb₂S₃ 敏化 TiO₂ 纳米棒阵列的制备

使用低温化学浴法在 TiO₂ 纳米棒阵列上制备 Sb₂S₃, 首先配制 3 mL 浓度为 1 mol·dm⁻³ 的 SbCl₃ 丙酮溶液和 25 mL 浓度为 1 mol·dm⁻³ 的 Na₂S₂O₃ 水溶液, 并将上述溶液温度降到 7℃。然后将装有 SbCl₃ 丙酮溶液的烧杯放入 7℃ 的冰水槽中, 在磁力搅拌下将 Na₂S₂O₃ 水溶液逐滴滴加到上述溶液, 持续搅拌至溶液澄清后, 加入 72 mL 温度为 7℃ 的去离子水, 搅拌均匀。将溶液倒入方形玻璃容器中, 平行放置两条玻璃于容器, 间距 1.5 cm, 然后将上述 TiO₂ 纳米棒阵列的导电玻璃, 阵列面朝下依次搭在两条玻璃之间。用封口膜密封容器, 将其放入冰箱生长 1.5 h, 温度保持 7℃。生长完成后, 用去离子水彻底冲洗 Sb₂S₃ 敏化的 TiO₂ 纳米棒阵列, 并用稀盐酸擦掉导电玻璃背面的 Sb₂S₃。

使用微距离真空热蒸发仪在 2 Pa 压强和 N₂ 氛围下对 Sb₂S₃ 敏化的 TiO₂ 纳米棒阵列退火, 上下加热板温度设定为 450℃, 加热 8 min。停止加热, 待仪器显示温度降到 100℃ 以下, 关机械泵, 开进气阀, 取出薄膜, 用去离子水彻底冲洗后吹干。

2.3. 太阳电池的组装

利用 *spiro*-OMeTAD 作为固态电解质制备全固态 Sb₂S₃ 敏化 TiO₂ 纳米棒阵列太阳电池。*spiro*-OMeTAD 溶液的具体配制如下: 72.3 mg *spiro*-OMeTAD、28.8 μL tBP、17.5 μL 双三氟甲磺酰亚胺锂的乙腈溶液(520 mg·ml⁻¹)和 29 μL 钴盐的乙腈溶液(300 mg·ml⁻¹)溶入到 1 mL 氯苯中, 搅拌 12 h 备用。将 40 μL *spiro*-OMeTAD 溶液滴加在 Sb₂S₃ 敏化 TiO₂ 纳米棒阵列上, 在 4000 rpm 下旋涂 30 s 制备一层空穴传输层。然后用真空镀膜仪在空穴传输层的表面镀上一层约 60 nm 厚的金电极(压力为 1 × 10⁻⁵ Pa)。即组装了结构为 FTO/TiO₂ 致密层/ TiO₂ 纳米棒/Sb₂S₃/*spiro*-OMeTAD/Au 的太阳电池。

2.4. 表征与测试

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Gemini SEM 500, Zeiss)观察 TiO₂ 纳米棒阵列和 Sb₂S₃ 敏化 TiO₂ 纳米棒阵列的形貌; 利用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, Philips, Holland)分析 Sb₂S₃ 的晶相, 测试使用

$\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ 的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 40 kV 的电压与 40 mA 的电流, 扫描速度为 $0.026^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。用紫外 - 可见 - 近红外分光光度计(UV-Vis-NIR, CARY 5000, Agilent, USA)测量 TiO_2 纳米棒阵列和 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列的光学吸收; 光伏性能测试是由标准光源(Oriel Solar 3A, 美国 Newport 公司)和数字源表(Keithley 2420, 美国 Newport 公司)组成的测试系统完成($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, AM 1.5), 光强是用标准单晶硅电池(美国 Newport 公司)进行标定, 太阳电池的有效面积为 0.09 cm^2 。IPCE 测试采用 Newport 公司的 IPCE 测试系统完成, 从 300 W 氙灯(Newport, USA)出来的单色光经过单色仪(74125 Oriel Cornerstone 260 1/4 m Monochromator, USA)后变为单色光(光谱范围 300 nm~800 nm)先后照射到标准硅探头和样品上, 单色光光强和样品光电流通过 2931-C 双通道光功率/电流计和标准硅探头测量。采样间隔为 10 nm, 采样时间为 2 s。所有的部件和整个测量过程由 Oriel@Tracq Basic V5.0 软件控制自动进行。

3. 结果与讨论

3.1. TiO_2 纳米棒阵列的微结构、晶相、光学吸收

图 1 是 TiO_2 纳米棒阵列的表面和断面 SEM 照片、XRD 衍射花样、紫外 - 可见吸收光谱。由图 1(a), 图 1(b)可知, TiO_2 纳米棒阵列的直径、长度和面密度分别为 20 nm、570 nm 和 $560 \mu\text{m}^{-2}$, 与之前 Han 和 Parize 等[7] [8]制备的直径为 120 nm, 长度为 1.3~1.4 μm 的 ZnO 纳米棒和直径为 80 nm, 长度为 900 nm 的 ZnO/ TiO_2 核壳纳米棒相比, 本实验制备的 TiO_2 纳米棒阵列直径更小, 面密度更高, 可以增加 Sb_2S_3 的担载量, 短长度则有利于空穴在固态电解质中的有效传输。由图 1(c)可以看出除了 FTO 的衍射峰外, 在 2θ 为 36.1° 和 62.8° 出现了 TiO_2 金红石相的特征衍射峰, 分别对应于金红石 TiO_2 的(101)、(002)晶面。由图 1(d)获得 TiO_2 纳米棒的吸收开端为 410 nm, 对应的带隙为 3.0 eV。

3.2. Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列的形貌、晶相、光学吸收

图 2 是 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列的表面 SEM 照片、XRD 衍射花样、紫外 - 可见 - 近红外吸收光谱。从图 2(a)可以看出, Sb_2S_3 成功沉积在了 TiO_2 纳米棒阵列上。与图 1(a) TiO_2 纳米棒阵列的表面 SEM 照片相比, 可以看到 TiO_2 纳米棒被 Sb_2S_3 完全包裹, 并且在相邻纳米棒的间隙也填充了 Sb_2S_3 , 有效的增加了 Sb_2S_3 的担载量。图 2(b), 图 2(c)给出了退火前与退火后 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列的 XRD 衍射花样和紫外 - 可见 - 近红外吸收光谱。从 XRD 衍射花样可以看出, 未退火的 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列未出现 Sb_2S_3 的衍射峰, 说明化学浴生长出来的 Sb_2S_3 为无定型。当薄膜在 450°C 退火 8 min 后, 在 2θ 为 15.6° 、 17.5° 、 25.0° 、 24.9° 、 29.2° 、 32.4° 、 35.5° 、 47.0° 和 54.2° 的位置出现了辉锑矿相 Sb_2S_3 的特征衍射峰, 对应卡片(PDF # 42-1393), 结果表明当无定型态的 Sb_2S_3 在退火处理后转变为结晶态。从紫外 - 可见 - 近红外吸收光谱发现, 未退火的 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列的吸收开端为 550 nm, 对应的带隙为 2.25 eV, 当薄膜进行退火处理后, 其吸收开端拓宽到 750 nm, 对应的带隙为 1.65 eV 与本征材料的 1.7 eV 相近。所以, 对低温化学浴生长的 Sb_2S_3 薄膜经过退火处理, 可以使 Sb_2S_3 从无定型态变为结晶态, 并拓宽其光谱吸收。

3.3. Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列太阳能电池的光伏性能

图 3 是全固态 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列太阳能电池的光电流 - 光电压特性曲线和单色光光电转换效率图谱。对于未退火的 Sb_2S_3 , 相应太阳能电池的光电转换效率很低, 只有 0.02%; 对于退火处理的 Sb_2S_3 , 相应太阳能电池的光电流 - 光电压特性曲线如图 3(a)所示, 其短路电流密度(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)和光电转换效率(PCE)分别为 11.63 mA cm^{-2} 、0.44 V、0.49 和 2.5%。图 3(b)是退火处理的 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列太阳能电池的单色光光电转换效率图谱, 发现电池从吸收 750 nm 单色光时开始产生电子, 与其退火的 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列吸收开端为 750 nm 相对应。相应的单色光光电转换效率曲线从 300~800

nm 的积分电流密度为 11.35 mA cm^{-2} ，与太阳电池的短路电流密度 11.63 mA cm^{-2} 基本一致。本实验所得的短路电流密度 11.63 mA cm^{-2} 明显高于之前 Han 和 Parize 等[7] [8]制备的固态 Sb_2S_3 敏化一维纳米棒阵列太阳电池的 5.57 mA cm^{-2} 和 7.5 mA cm^{-2} 。因此，通过减小 TiO_2 纳米棒阵列的直径、提高其面密度，可以有效地提高 Sb_2S_3 的负载量；通过缩短 TiO_2 纳米棒阵列的长度可以有利于固态电解质更好的渗透，保证空穴在固态电解质中的有效传输，进而提高固态 Sb_2S_3 敏化一维纳米棒阵列太阳电池的光电转换效率。

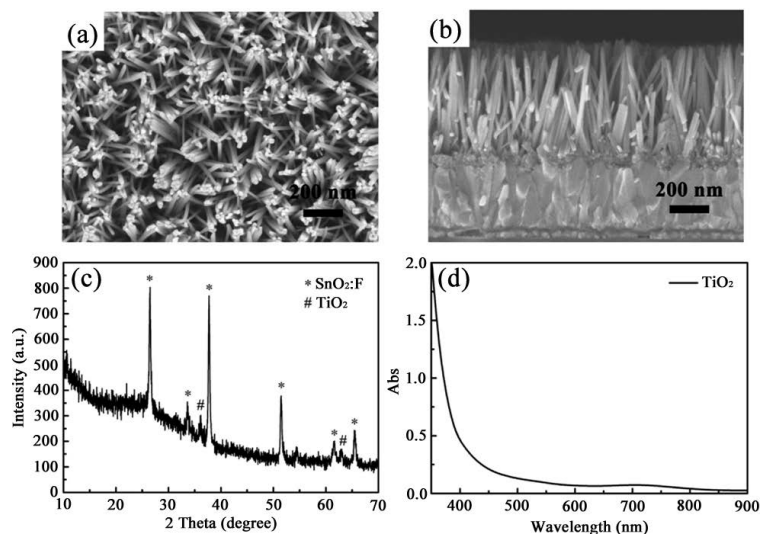


Figure 1. Surface (a) and cross-sectional (b) SEM images, XRD pattern (c), UV-vis absorption spectrum (d) of the TiO_2 nanorod array

图 1. TiO_2 纳米棒阵列的表面(a)和断面(b) SEM 照片、XRD 衍射花样(c)、紫外 - 可见吸收光谱(d)

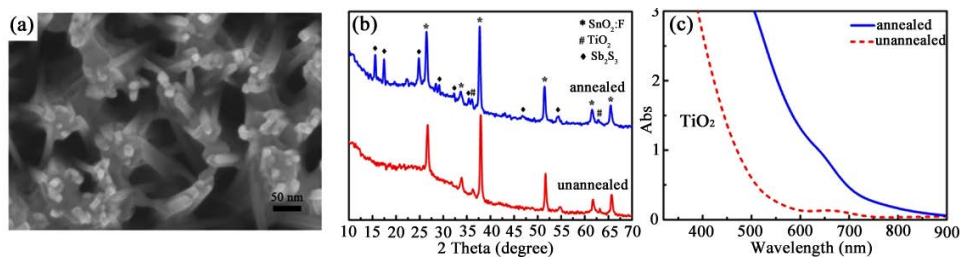


Figure 2. Surface SEM image (a), XRD pattern (b), UV-vis-NIR absorption spectrum (c) of the Sb_2S_3 sensitized TiO_2 nanorod array

图 2. Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列的表面 SEM 照片(a)、XRD 衍射花样(b)、紫外 - 可见 - 近红外吸收光谱(c)

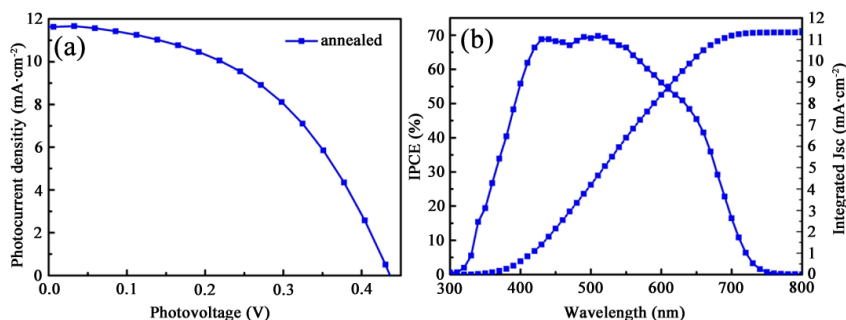


Figure 3. Photocurrent-photovoltage characteristics (a) and IPCE spectra (b) of the annealed- Sb_2S_3 sensitized TiO_2 nanorod array solar cell

图 3. 退火处理的全固态 Sb_2S_3 敏化 TiO_2 纳米棒阵列太阳电池的光电流 - 光电电压特性曲线和单色光光电转换效率图谱

4. 结论

本文利用低温化学浴法, 在直径为 20 nm、长度为 570 nm、面密度为 $560 \mu\text{m}^{-2}$ 的 TiO_2 纳米棒阵列上成功沉积了 Sb_2S_3 薄膜, 并以 *spiro*-OMeTAD 作为固态电解质组装了全固态 Sb_2S_3 敏化太阳能电池。系统研究了 Sb_2S_3 薄膜的形貌、结晶性和光学吸收, 以及相应太阳能电池光伏性能。结果表明, 当退火温度为 450°C , 退火时间为 8 min 时, Sb_2S_3 薄膜由无定型转变为结晶态, 吸收开端为 750 nm, 相应太阳能电池的光电转换效率达到了 2.5%, J_{sc} 为 11.63 mA cm^{-2} 、 V_{oc} 为 0.44 V、FF 为 0.49。

基金项目

感谢国家自然科学基金项目(51472071)提供的经费支持。

参考文献

- [1] Nair, M.T.S., Peña, Y., Campos, J., *et al.* (1998) Chemically Deposited Sb_2S_3 and Sb_2S_3 -CuS Thin Films. *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 2113-2120. <https://doi.org/10.1149/1.1838605>
- [2] Itzhaik, Y., Niitsoo, O., Page, M. and Hodes, G. (2009) Sb_2S_3 -Sensitized Nanoporous TiO_2 Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 4354-4256. <https://doi.org/10.1021/jp900302b>
- [3] Choi, Y.C., Lee, D.U., Noh, J.H., *et al.* (2014) Highly Improved Sb_2S_3 Sensitized-Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells and Quantification of Traps by Deep-Level Transient Spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, **24**, 3587-3592. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304238>
- [4] Kondrotas, R., Chen, C. and Tang, J. (2018) Sb_2S_3 Solar Cells. *Joule*, **2**, 857-878. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.003>
- [5] Moon, S.-J., Itzhaik, Y., Yum, J.-H., *et al.* (2010) Sb_2S_3 -Based Mesoscopic Solar Cell Using an Organic Hole Conductor. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**, 1524-1527. <https://doi.org/10.1021/jz100308q>
- [6] Chang, J.A., Rhee, J.H., Im, S.H., *et al.* (2010) High-Performance Nanostructured Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells. *Nano Letters*, **10**, 2609-2612. <https://doi.org/10.1021/jz100308q>
- [7] Han, J., Liu, Z., Zheng, X., *et al.* (2014) Trilaminar $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ Nanotube Arrays for Efficient Inorganic-Organic Hybrid Solar Cells. *RSC Adv.*, **4**, 23807-23814. <https://doi.org/10.1039/c4ra02554g>
- [8] Parize, R., Katerski, A., Gromyko, I., *et al.* (2017) $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ Core-Shell Nanowire Heterostructure for Extremely Thin Absorber Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 9672-9680. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00178>
- [9] Heo, J.H., Im, S.H., Kim, H.-J., *et al.* (2012) Sb_2S_3 -Sensitized Photoelectrochemical Cells: Open Circuit Voltage Enhancement through the Introduction of Poly-3-hexylthiophene. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 20717-20721. <https://doi.org/10.1021/jp305150s>
- [10] Zhang Z., Shi C., Chen J., *et al.* (2017) Combination of Short-length TiO_2 Nanorod Arrays and Compact PbS Quantum-Dot Thin Films for Efficient Solid-State Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *Applied Surface Science*, **410**, 8-13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.042>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org