

基于纳米结构的太阳能电池

付德刚*

(东南大学吴健雄实验室 南京 210096)

摘 要 本文介绍了一种新型的太阳能电池-纳米晶太阳能电池。分析了电池的结构及其工作原理,介绍了它的优点,并概括了当前的研究进展及今后的研究方向。

关键词 纳米结构 太阳能 电池

Progress in Nano-structured Solar Energy Cells

Fu Degang

(Chien Shiung Wu Laboratory, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract In this paper, a newly developed solar cell, nanostructured solar cell is introduced. Structural characteristics and working mechanism of the cell are analyzed and the advantage of using nano-structures is pointed out. In addition, the status of current research as well as further works is also outlined.

Key words Nano-structure, Solar energy, Cell

随着矿物(化石)燃料的不断消耗以及由于燃烧产生的严重的环境问题,寻找清洁和可再生的能源已成为世界各国共同关心的问题。在各种可再生的能源中,太阳能可说是取之不尽用之不竭、不受地理环境限制,安全、无污染的最好能源。因而将太阳能转换为电能的太阳能电池就倍受关注。近 30 年来,太阳能电池一直保持着以每年平均 18% 的速度递增。已成为全球发展最快的高新技术产业之一。预期今后 10 年将以 30% 甚至更高的速度发展。

目前,太阳能电池所用材料涉及到几乎所有的半导体材料,包括硅、无机化合物半导体、有机半导体甚至一些金属材料。但由于硅原料丰富、工艺成熟、性能稳定及对环境污染较小,硅基的太阳能电池占据着统治地位,但相较现有的利用非再生能源的发电方式,太阳能电池的发电成本依然很高。这使其只在一些特殊的领域(如航天)得到了充分应用,大规模的实用化还存在商业上的困难。要使太阳能电池成为真正的替代能源,就要求提高电池的转换效率,减少制造费用以降低单位发电成本。为此人们一直在从材料、结构和工艺等方面对太阳能电池进行探索。随着 20 世纪 80 年代纳米科学与技术研究的兴起,人们发现纳米结构的材料具有不同于体相材料的性质及许多优良的特性。纳米材料及结构在众多领域已获得应用,而纳米晶结构材料的使用也为太阳能电池的研究开辟了一个新的领域——纳米晶太阳能电池。本文介绍了基于纳米结构的太阳能电池及其研究现状。

1 纳米晶光电化学电池

1.1 半导体纳米晶电极

付德刚 男, 34 岁, 副教授, 从事纳米功能材料的研究。 E-mail: fudegang@seu.edu.cn

2001-11-09 收稿, 2002-03-01 修回

人们早就开始对半导体纳米粒子在溶液中的光电特性进行研究。随着对半导体胶体粒子光电化学性质研究的深入,人们认识到由于超微粒的尺寸在纳米范围内,其粒子尺寸小于载流子的自由程,因此可以降低光生载流子的复合,提高光能利用率。Hodes 等^[1]报道了通过电化学沉积的方法将纳米硒化镉沉积在导电玻璃上作为光电化学电池的工作电极。此时硒化镉不是以致密的薄膜,而是以聚结的超细粒子膜的形式存在的。光照后的光电流来源于超细微粒吸收光后产生的电子-空穴对在半导体纳米粒子-电解质界面处的有效分离。与体相材料不同的是,半导体纳米晶中光生电荷的分离不依赖于内建的空间电场,而是由纳米粒子-电解质界面处氧化和还原反应的速率所决定的动力学控制过程。即由于电子和空穴向溶液中转移的速率不同——空穴可被电解质中的还原物质迅速清除。因此光电流依赖于所用的电解质及粒子的表面态。可以通过改变所用的氧化-还原物质或粒子的表面态使某种光生电荷更易于向电解质转移。根据哪一种电荷(电子或空穴)在界面处被清除,纳米粒子膜表现出 n 型或 p 型特性。Hodes 等在 CdS 和 CdSe 纳米粒子膜上进行的工作发现, p 型膜的光电转化总是很差。这可能是由于空穴的迁移率低,在向基底移动的过程中更易发生复合而损失,也可能是空穴向电解质中注入的几率大。

在 Hodes 等的工作中,为了有效地收入射光,数十层超细微粒必须堆积在导电玻璃上,而每越过一个微粒,都要损失能量。因此,这样的体系会影响光电转换效率。

尽管以半导体纳米粒子膜为工作电极的光电化学电池的效率有所改善,但它与传统的非晶膜液体太阳能电池类似,工作电极同时要担任吸收光能和产生以及传导光电子两个功能,因而不可避免地存在光生的电子、空穴的复合几率高,工作电极易于被光腐蚀(如选择窄禁带宽度半导体材料)或损失大量可见光(如选择宽禁带半导体材料)的弱点,而且其稳定性问题也不易解决,所以离实用的要求还有较大距离。

1.2 染料敏化半导体纳米晶电池

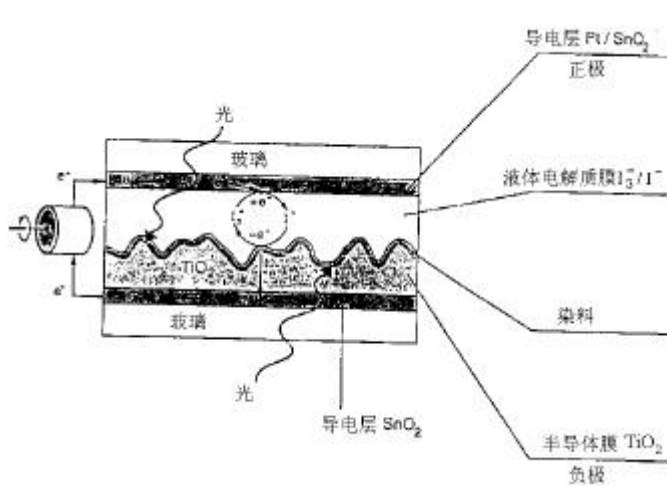


图 1 染料敏化纳米晶光化学电池结构图^[3]

Fig. 1 Structural scheme of dye-sensitized nano-crystalline solar cell^[3]

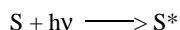
1991 年,瑞士联邦科学院 Gratzel 等提出了一种概念全新的液体太阳能电池-基于纳米晶二氧化钛多孔电极的染料敏化太阳电池并获得成功,其光电转换效率超过 7%^[2]。Gratzel 等的纳米晶太阳电池是基于半导体纳米材料而发展起来的新一代太阳能电池。其特色就是载流子的产生

与收集在空间上是分离的。其结构图如图 1 所示。

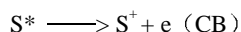
与传统的太阳能电池不同, 这种纳米晶太阳能电池采用的是有机和无机的复合体系, 其工作电极是纳米晶半导体多孔薄膜。在薄膜的微孔中吸附单层有机染料分子或无机半导体粒子作为光敏剂。光照后, 在粒子和电解质的界面上发生光诱导的电荷分离现象——光敏剂吸收入射光后将电子注入半导体粒子的导带而自身带正电荷。其电荷分离机制也是一个动力学控制的过程, 其量子产率可接近 1^[4]。

电解质通常是由含有氧化-还原对(如 I^-/I_3^-)的有机溶剂组成。失去电子后的敏化剂被电解质中的还原剂还原。而还原剂经相应的氧化剂在对电极处得到电子而再生。电子通过外电路形成光电流而没有净的化学变化产生。其过程可表示如下:

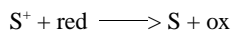
(1) 光照后, 染料分子吸收光由基态 S 变为激发态 S*:



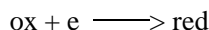
(2) 电子经激发态 S*注入半导体粒子的导带变为氧化态 S⁺:



(3) 氧化态 S⁺与还原剂(red)反应变回基态 S, 还原剂被氧化(ox):



(4) 被氧化的还原剂(ox)又被对电极上的电子再次还原(red):



这种染料敏化方法制备的光电化学太阳电池不但可以克服宽禁带半导体自身只吸收紫外光的缺点, 使得电池对可见光谱的吸收大大增加, 并且通过改变染料种类可进一步提高光电池的性能, 从而得到理想的光电化学太阳电池。这种想法早在 60 年代就已形成, 但限于在平滑的电极表面上, 即使修饰的单层染料分子有非常高的消光系数, 也只能吸收小于 1% 的入射单色光, 而多层染料分子对电子来说是一个绝缘体, 阻碍了电子的传输。纳米 TiO₂ 多孔电极表面吸收的染料分子数比普通电极表面所能吸附的染料分子数多 50 倍以上, 而且几乎每个染料分子都与 TiO₂ 分子直接接触, 光生载流子在界面转移很快, 因而具有优异的光吸收及光电转换特性。

电池的光电转换效率可表达为:

$$h_i(I) = LHE(I) \times f_{inj} \times h_e \quad (1)$$

其中, LHE(light harvesting efficiency)为染料吸收的入射光子的分数, h_e 为在背接触(back contact)收集注入电荷的效率, f_{inj} 为电荷注入的量子产率。

Gratzel 等的染料敏化纳米晶太阳电池是一种新型的薄膜电池。由于其光电转换效率比较高, 制备工艺简单, 对原材料纯度要求较低, 长期累计光照测试表明这种体系本质上是稳定的, 因而在发展新一代太阳电池中表现出许多独特的优势, 成为有可能大规模商业化的一个最有希望的太阳能电池之一, 其各组分略述如下。

1.2.1 介孔大比表面积电极 Gratzel 电池的工作电极是由纳米粒子相互交联组成的网状结构的薄膜(图 2)^[5]。除 TiO₂ 外, 研究过的材料还有 ZnO、Fe₂O₃、SnO₂、Nb₂O₅、WO₃、Ta₂O₅、CdS、CdSe 等^[6,7]。其制备是将纳米粒子涂敷在透明的电极(ITO)上然后烧结, 粒子聚集在一起并形成良好的电接触以允许电荷载流子通过。以 TiO₂ 为例, 典型的膜厚是 1~20 μm, 质量约为 1~2 mg/cm², 孔密度(porosity)约 50%(可在 20%~80%变化; 平均孔径 15nm)。纳米粒子间的孔洞被

电解质或固体电荷转移材料填充形成接触面积很大的互相贯穿的半导体/电解液界面。它们承担支撑染料、接收激发态染料给出的电荷和传导电荷的作用。由于涉及的是从染料传入的多数载流子(电子), 并不涉及少子(空穴), 因而在传统的半导体光伏电池中遇到的由晶体缺陷引起的表面和体相的复合过程造成的光能损失在这里大大降低。由此可以改变传统的太阳能电池工作的弱点, 大大提高光电转换效率和稳定性。

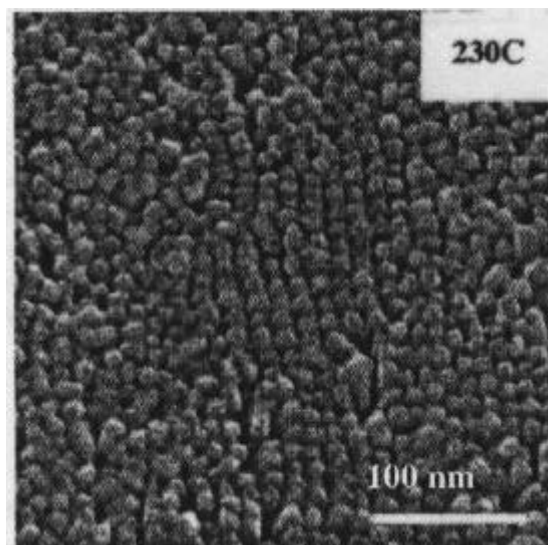


图 2 在 230°C 烧结形成的 TiO_2 纳米晶膜的 TEM 图像^[7]

Fig. 2 TEM image of TiO_2 nano-crystalline film formed at 230°C^[7]

由纳米粒子形成的多孔膜具有很大的内表面积, 例如 $8\mu\text{m}$ 厚的薄膜粗糙度因子大于 1000。如前所述, 由于载流子在粒子/电解质界面处的有效分离, 巨大的粗糙度不仅不降低光电转换效率, 反而由于大大提高了单层吸附的敏化剂分子的量, 从而提高光电转换效率。

纳米晶电极的制备直接影响电池的光电转换效率, 张东社等用四氯化钛和异丙氧醇钛对新鲜制备的电极进行化学处理, 提高了电子的注入和传输速率, 使光电转换性能得到明显改善^[8]。

1.2.2 敏化剂 敏化剂的选择是 Gratzel 电池成功的一个关键。其最初的报道采用的是一种染料分子-三核钌配合物(图 3)。其特色是采用“超分子”的设计和合成方法, 在中心发色团上连接其它发色团以增宽(强)对光能的吸收。周围发色团吸收的光能通过能量转移机制送到中心发色团, 类似植物光合作用中对光能的吸收和利用。另外从结构上看, 分子上的极性基团使其可自发地在多孔电极上自组装为单层分子膜。

一种理想的敏化剂应该满足多种条件, 例如能吸收几乎全部太阳光; 激发态的能级应与半导体导带的很好地匹配以避免电子转移过程中的能量损失; 足够稳定(可维持大约 10^8 次循环)等。为此染料化学家进行了很多的工作来寻找满足这些条件的染料分子。目前通过选择合适的染料可使 LHE 接近 100%。如果考虑光吸收效率和长期稳定性, 比较好的染料分子是 N3 和 BLACK 染料(图 4)。

染料分子承担吸收光和给出电荷的作用。以 N3(图 4)钌配合物染料分子为例, 其光吸收激发具有金属到配体的电荷转移(MLCT)特征: 在激发态的染料中, 电子从金属转移到配体的 π^* 轨

道, 并从 π^* 轨道在 50 fs 内释放到 TiO_2 的导带, 量子产率为 1。

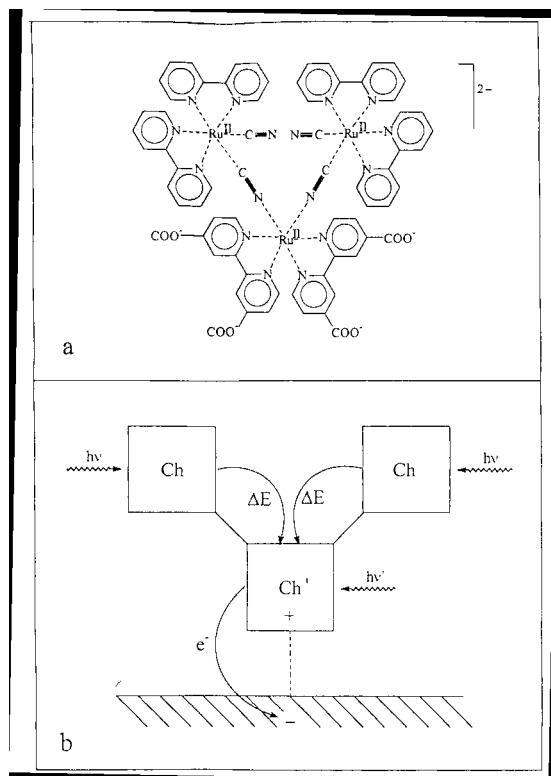


图 3 一种三核钌配合物染料分子的结构及其增强光吸收的天线机理^[9]

Fig.3 Antenna mechanism of improved light absorption in a tri-nuclear Ru molecule

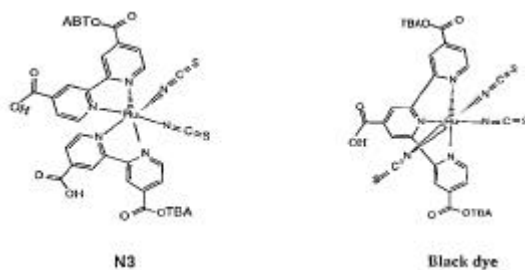


图 4 两种较理想的染料分子结构图^[5]

Fig.4 The structure of two dye molecules suitable for solar cell^[5]

虽然染料分子的研究已取得了巨大进展, 但是其合成的复杂化有可能妨碍在太阳能电池中的应用。选用天然的染料分子或许是一种可能的选择^[10]。

除了有机染料分子, 由于纳米粒子的带隙可通过改变粒径来调节, 用窄带无机半导体纳米粒子(如硫属半导体)敏化宽带半导体(氧化物)的光化学电池也有报道^[11]。Shen 等用窄带隙纳米颗粒和有机染料组成的复合敏化体系修饰纳米晶功能薄膜。所得的纳米晶太阳能电池单波长量子效率达 70% 以上, 光电转换效率高达 8%^[12]。而磺化卟啉分子的共敏化作用则显著地提高了

二氧化钛纳米晶薄膜在长波方向的光电转换效率。在 700nm 的最大转换效率可达 32.2%^[13]。

1.2.3 电解质 电解质及其中的氧化还原对是光电化学电池的另一种重要的组分。尽管研究了许多氧化还原物质,比较成功的还是 I/I_3^- 氧化还原离子对。利用由 N3 分子电荷转移敏化剂敏化的二氧化钛介孔薄膜和有机 I/I_3^- 氧化还原电解质得到的电池的光电转换效率超过 10%^[14]。

1.3 总结

与硅基的固体半导体光伏电池相比,染料敏化的纳米晶光电化学电池有如下优点:第一,对电极材料严重的缺陷不敏感。光电化学电池可以采用有缺陷的多晶材料作为电极,从而可能得到成本低廉的太阳电池。第二,制造工艺简单。例如与固体 p-n 结太阳电池比,在光电化学电池中避免了昂贵的扩散工序,这使其价格可低得多,因此在太阳能电池的发展中有着不可低估的地位。研究如何利用纳米晶材料的特殊性能,合理地选择敏化染料及电极结构,以进一步提高效率和长期稳定性是十分有意义的工作。由式(1)可以看出,改善电池光电转换效率的关键是提高染料的光吸收效率(LHE)和电荷注入的量子产率 f_{inj} ,以及电子经半导体纳米晶网络到达收集电极的效率 h_e 。

电子在半导体纳米晶膜中的输运特性将成为今后纳米晶光电化学电池的研究重点。

此外,光电化学电池中所用的液体电解质及其中的氧化还原对具有腐蚀性,且给电池的封装带来困难。人们希望用贯穿在 n-型纳米 TiO_2 粒子电极中的 p-型半导体来取代氧化还原电解质。这就是近几年开始发展的染料敏化固态异质结纳米晶太阳能电池。P-型半导体的作用是在染料将电子注入到 TiO_2 粒子上后,将氧化态的染料分子的正电荷(空穴)转移到对电极上,从而使染料分子再生。已研究过的固体电荷转移材料有: p-型半导体 CuI 、 $CuSCN$ 和无定型有机空穴导体^[15]。

2 纳米结构的固体半导体光伏电池

固体半导体光伏电池是基于 p-n 结构的太阳能电池。其原理大都是利用光诱导电荷产生及其在空间电场的电荷分离效应。现在商用太阳能电池基本上都属于这一类。具有纳米结构的固体半导体光伏电池除适应于薄膜结构之外,也被认为可以提供很高的能量转换效率^[16]。这种高的能量转换效率来源于以下的效应:(1)纳米级的晶体尺寸可与载流子的散射长度相比较,从而可显著减少散射速度,提高载流子的收集效率;(2)由于态密度的增加,纳米结构有强的光吸收系数。此外,通过改变纳米结构的尺寸还可以调制带宽以吸收特定的光子能量。然而要在通常的温度下实现这些优点,必须制备尺寸均一的纳米结构阵列。以较低的费用按照需要的周期和尺寸制备大的纳米结构阵列,是开发基于纳米结构的固体半导体光伏电池的主要障碍。

最近 Das 等报道了一种在阳极电化学蚀刻得到的多孔铝模板上电化学合成半导体纳米结构的技术^[17]。由于该技术应用的是在电化学制造业中广泛使用的方法,因而费用低、可靠、适合大规模制备,并且可应用于众多的基底和半导体材料。如果基底为硅,则可在硅片上集成纳米结构。其方法是首先在基底上沉积薄层铝,然后用阳极氧化得到平面六方排列的多孔铝膜。这样得到的膜孔径均一(变化 $<\pm 10\%$),且孔径大小和长度可控。例如孔径 4~200nm,孔长 10~1000nm,孔密度: $10^9 \sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 。随后在孔道中选择性电化学沉积所需要的半导体材料。例如 CdS 、 ZnS 、 $CdSe$ 、 CdS_xSe_{1-x} 、 $CdxZn_{1-x}S$ 、 $GaAs$ 等已经制备出来。由于沉积的半导体材料的厚

度可以控制,因而可以在沉积一层 n 型材料后再沉积 p 型材料得到纳米 p-n 结结构。重复上述过程可以得到堆积多层 p-n 结阵列。图 5 为两种基于半导体纳米结构的多 p-n 结阵列光伏电池的示意图,其在很宽的波长范围内吸收光的能力将提高电池的转换效率。

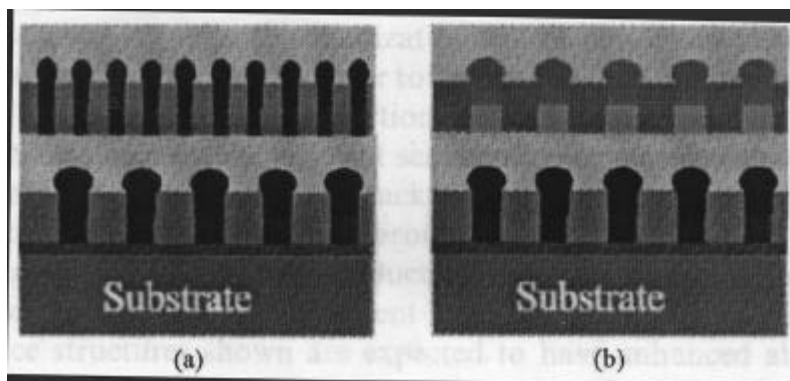


图 5 两种基于半导体纳米结构的多 p-n 结堆积阵列光伏电池切面示意图

(a):改变纳米结构的尺寸; (b):改变纳米结构的材料组成比^[17]

Fig.5 Two nano-structured solid multi-layer solar cells with p-n arrays

在图 5(a)中,每层的材料相同,通过控制纳米结构的尺寸调节带宽。后沉积的层中的纳米 p-n 结的直径逐渐减小,因而具有更大的带隙,吸收更短波长的光。在图 5(b)中,每层中的 p-n 结具有相同的尺寸但材料组成比不同,后沉积层中材料的带隙逐渐增大,其效果与图 5(a)的结构相同。

在上述结构的电池中,只要求单个 p-n 结中的结构均一,而其大小只有纳米量级,消除了现有的薄膜太阳能电池制备中要求得到大面积均一结构的困难。这是纳米结构的固体电池的一个很大的优点。

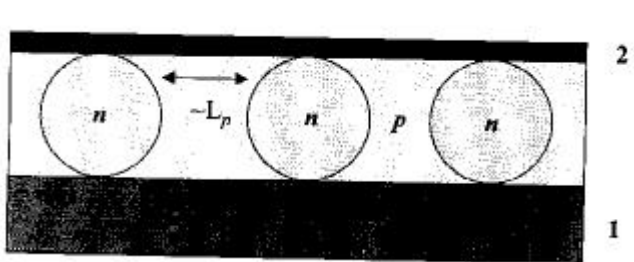


图 6 由 n-型半导体纳米晶和 p-型聚合物组成的“沟道”结构^[18]

Fig.6 The “channel” structure composed of n-semiconductor nano-crystalline and p-polymer^[18]

与此类似的是 Salafsky 提出的“沟道(channel)”结构的纳米晶半导体光伏电池^[18]。它由在横向交替的 n-型和 p-型区组成,每个区的宽度大约与载流子(或激子)的扩散长度相当(典型的值 10~100nm)。该结构的光伏电池特别适合低电荷迁移率的材料($<1\text{cm}^2/\text{Vs}$)。沟道在与 n-型半导体层相接的 p-型半导体层中制造。沟道的宽度和深度可以变化以保证最大的界面电荷分离(调宽度)和好的光吸收(调长度)。图 6 示出由单个半导体纳米晶包埋在光活性聚合物膜(虚线)中形成的“沟道”结构。底物 1 是光透明的(如 ITO), 2 是上接触层。

事实上,复合共轭聚合物-纳米晶结构的光伏器件,如聚苯乙烯-TiO₂ 已有研究^[19]。这种结

构的器件因为其具有的全固态特性,易于制备,并且纳米晶的尺寸、形状和表面可通过化学方法调节等优点而特别有吸引力。但由于聚合物及纳米晶在聚合物中的分布的无序性,尤其是聚合物相的很低的电荷迁移率而使随机或网状连接的聚合物-纳米晶结构光伏器件的转换效率不高。而由单个半导体纳米晶构成的“沟道”结构的光伏电池可望解决上述问题。

可以预期,随着纳米结构制备技术的提高,基于纳米结构的固体光伏电池也将出现突破。

3 纳米晶有机光伏电池

值得一提的是,如果共轭分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能级合适,则基于光诱导的共轭分子间的超快电子转移可以构造有效的有机光伏器件^[20]。Piok 等最近提出了利用静电自组装有机薄膜的方法制备聚苯乙烯(PPV)和电子受体如 C_{60} 的多层纳米膜结构,并研究了光电流的频率调制特性。电子受体相当于引入电荷分离中心。在他们研究的材料中,30 层的 PPV/CuPc (CuPc:Cu-phthalocyanine tetrasulfonic acid tetrasodium salt)具有最大的光电流响应^[21]。有机光伏器件由于具有光吸收效率高、薄膜制造工艺简单、成本低、材料选择丰富、性质易于调制等优点,是一种很有希望和前途的太阳能电池。

参考文献

- [1] Hodes G, Howell I D J, Peter L M. J. Electrochem.Soc., 1992, 139(11): 3136~3140.
- [2] O' Regan B, Gratzel M. Nature, 1991, 353:737~740.
- [3] Mcevoy A J, Gratzel M. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1994, 32:221~227.
- [4] Hagfeldt, Lindquist S-E, Gratzel M. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1994, 32:245~257.
- [5] Gratzel M. Current Opinion in Colloidal & Interface Science, 1999, 4:314~321.
- [6] Keis K, Vayssieres L, Lindquist S-E et al. Nano Structured Materials, 1999, 12:487~490.
- [7] Bedia I, Hotchandani S, Kamat P V. J. Phys. Chem., 1994, 98:4133~4140.
- [8] 张东社, 刘 尧, 王维波 等. 科学通报, 2000, 45(9): 929~932.
- [9] Bignozzi C A, Argazzi R, Indelli M T et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1994, 32:229~244.
- [10] Erika E J, Scott A T, Harold M G et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 140:179~183.
- [11] Hara K, Sayama K, Arakawa H. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 62:441~447.
- [12] Shen Y C, Deng F F, Fang J H et al. Colloids and Surfaces A, 2000, 175:135~140.
- [13] Deng H H, Zhang H, Liang B J et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37:L132~L135.
- [14] Nazeeruddin M K, Gratzel M et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115:6382~6390.
- [15] Bach U L, Lupo D, Comte P et al. Nature, 1998, 395:583~585.
- [16] Zunger A, Wagner S, Petroff P M. J. Elect. Mater., 1993, 22(1):3~16
- [17] Das B, McGinnis S P, Sines P. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 63:117~123.
- [18] Salafsky J S. Solid-state Electronics, 2001, 45:53~58.
- [19] Salafsky J S. Phys. Rev. B, 1999, 59:10885~10894.
- [20] Grannstrom M, Petritsch K, Arias A C et al. Nature, 1998, 395:257~260.
- [21] Piok T, Miller M B et al. Synthetic Metals, 2001, 116:343~347.