

# 纳米晶 ZnO 薄膜在染料敏化太阳能电池中的应用

杨立荣 靳正国 步绍静 顾玉芬 程志捷

(天津大学材料学院 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室 天津 300072)

**摘 要** 介绍了纳米晶 ZnO 薄膜在染料敏化太阳能电池中的研究与应用现状,对 ZnO 薄膜电极的常用制备工艺、染料选择存在的问题进行了综述,指出采用钌的配合物作为敏化剂时需要注意的问题。同时介绍了纳米晶 ZnO 薄膜电极的自组装方法。

**关键词** 纳米晶 ZnO 薄膜 制备工艺 敏化剂 自组装

## Application of Nano-crystalline ZnO Thin Films to Dye-sensitized Solar Cell

Yang Lirong, Jin Zhengguo, Bu Shaojing, Gu Yufen, Cheng Zhijie

(TianJin University Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin 300072)

**Abstract** In this paper, the application of Nano-crystalline ZnO thin films in dye-sensitized solar cells is introduced and the technology of preparation for ZnO thin films and the choice of different dyes are also summarized. Especially, the technical advantages and disadvantages of ZnO films as the anode are indicated when Ru-complex is used as sensitizer. Finally, the self-assembly processing of Nano-crystalline ZnO thin films is discussed.

**Key words** Nano-crystalline ZnO thin films, Technology of preparation, Sensitizer, Self-assembly

染料敏化光电化学太阳能电池不同于传统的光伏太阳能电池,它是将一种窄禁带半导体材料经表面修饰或组装到另一种大能隙的半导体薄膜材料上而形成的一类敏化太阳能电池。这种结构可以将吸收太阳能产生激发态电子的区域与电荷传递区域分离,减少电子-空位复合,从而提高光电转换效率。Grätzel 等在该领域取得了重要进展,其研制的采用联吡啶钌配合物作敏化剂、纳米晶  $\text{TiO}_2$  作光阳极的太阳能电池已初步具备商业应用的价值<sup>[1,2]</sup>。

目前除纳米晶  $\text{TiO}_2$  电极外,许多半导体材料,如:  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$  等也引起了研究者的关注,其中对  $\text{ZnO}$  的研究较为深入。这是由于  $\text{ZnO}$  的禁带宽度(3.2eV)以及电子的运输性能与  $\text{TiO}_2$  相似,而且具有与  $\text{TiO}_2$  同样的光吸收性能<sup>[3]</sup>。早在 1969 年,Gerischer 等<sup>[4]</sup>就已研究了染料敏化半导体单晶  $\text{ZnO}$  电极;1980 年, Matsunura 等<sup>[5]</sup>报道了采用多孔的  $\text{ZnO}$  作电极,在波长 562nm 处可产生 2.5% 的单色光能转化效率。在随后的几年里,人们对  $\text{ZnO}$  作电极又进行了许多的尝试,但结果却不尽人意。直到 1994 年, Redmond 等<sup>[6]</sup>采用钌的配合物为染

杨立荣 女, 28 岁, 博士生。E-mail: lirongyang@eyou.com

天津市自然科学基金资助项目(33802311)

2003-05-15 收稿, 2003-09-15 接受

料,在波长 520nm 处成功地获得了 13% 的单色光能转化效率,继而在 1997 年 Rensmo 等<sup>[7]</sup>又得到了 2% 的总光电转化效率,这表明 ZnO 有可能成为高效染料敏化太阳能电池的电极材料。最近,Keis 等<sup>[8]</sup>用  $\text{Ru}(\text{debpy})_2(\text{NCS})_2$  作敏化剂来敏化多孔 ZnO 电极,在合适的实验条件下,得到了 5% 的光电转化效率。这一令人鼓舞的结果以及 ZnO 廉价的成本和简单的制作工艺更激发起众多研究者的兴趣。

## 1 多孔纳米晶 ZnO 电极的制备方法

目前,制备多孔纳米晶 ZnO 电极的常用方法有传统溶胶-凝胶法和锌盐水解法。

传统溶胶-凝胶法制备可以控制 ZnO 的粒径和外形,并且可在较低的温度下晶化,晶型为纤锌矿<sup>[9]</sup>。具体方法是:将适量醋酸锌溶解在无水乙醇中,加热、回流,通过水解、浓缩得到 ZnO 沉淀。将沉淀用无水乙醇溶解后,加入 LiOH 诱发胶体粒子进一步长大。采用旋涂法将 ZnO 胶体涂覆在导电玻璃上,再将涂好的薄膜煅烧至约 400℃ 即可得到粒径为 5nm、不同膜厚的 ZnO 薄膜电极。但该方法制备的薄膜电极的比表面积较小,导致染料敏化太阳能电池的光电转换的效率较低。

由于 ZnO 粒子也可经锌盐在不同的胶溶液中水解制得<sup>[7,8,10]</sup>,这使得在较低温度下( $<100^\circ\text{C}$ )、无定形溶液中合成纳米 ZnO 粒子成为可能。水解法受到如 pH、前驱物的类型、浓度、化学成分等实验参数影响。具体可采用以下两种方法制备。方法一,将制备好的 ZnO 纳米粉加入乙酰丙酮的水溶液中,在陶瓷研钵中研磨成粘胶状,边磨边加水稀释。为促进胶体在衬底上分散,加入曲拉通(Triton X-100)<sup>[7]</sup>作活性剂。然后将胶体溶胶用玻璃棒在导电玻璃上铺展开,在 400℃ 煅烧 30min,可制得粒径为 150nm、膜厚为 2~10 $\mu\text{m}$  的 ZnO 薄膜,该薄膜具有较大的比表面积。方法二,将 ZnO 粉溶解在乙醇中得到 ZnO 的悬浮液,用医用刀将悬浮液涂在基片上,然后室温下将涂层在 1000kg/cm<sup>2</sup> 的压力下加压,使其在导电玻璃上牢固结合<sup>[8]</sup>,由于薄膜中不存在外加的有机物,所以不用煅烧。此法制备的 ZnO 薄膜的平均粒径约为 150nm,膜厚 4~14 $\mu\text{m}$ ,薄膜的比表面积和气孔率分别为 16.6m<sup>2</sup>/g 和 49%。

由上可知,采用传统溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜时,实验步骤繁琐、反应条件较严格,制备的 ZnO 薄膜比表面积较小,用作染料敏化太阳能电池的光阳极时光电转换效率低。而锌盐水解法方法简单,尤其是方法二在制备薄膜时不用煅烧,薄膜的比表面积和气孔率都较大,所以适合用作染料敏化太阳能电池光阳极。

在多孔纳米晶 ZnO 电极的制备方面,笔者采用了与传统溶胶-凝胶法不同的方法,即无机盐络合溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜。该方法的主要特点是:工艺、设备简单,原料廉价易得,反应温度低。具体是,将无机盐溶解在无水乙醇中,搅拌溶解后加入适量络合剂即生成锌的络合物溶胶,通过提拉或旋涂法制备薄膜,再将薄膜煅烧即得到 ZnO 薄膜。由此法制备的薄膜其粒径为 40~50nm,颗粒均匀,薄膜的气孔率较高。但具体工艺尚需要改进。

## 2 ZnO 电极的染料敏化

染料敏化是纳米晶太阳能电池中非常重要的工艺环节,它必须具备几个基本条件:(1)染料在可见光下具有宽的吸收光谱;(2)能紧密吸附在半导体电极材料表面;(3)与半导体电极材料的

能带匹配, 激发态寿命长, 保证激发态电子能有效注入; (4) 具有长期稳定性, 能经得起高达  $10^8$  次的激发——氧化/还原过程。

许多染料如红汞<sup>[11]</sup>、叶绿素、酞菁、罗丹明、香豆素、玫瑰红、Cu( )化合物和 Ru( )化合物<sup>[12]</sup>都可用作多孔 ZnO 电极的光敏化剂, 但绝大部分有机染料的长期稳定性较差, 几千次循环后性能就会大大降低, 目前所发现的最有效的敏化剂是 Ru( )多吡啶络合物, 其中  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  作敏化剂时具有较高的光电转换效率, 其结构和 UV-Vis 吸收光谱图如图 1 所示<sup>[13]</sup>。从 UV-Vis 吸收光谱图可知, 在可见光谱区内,  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  染料的乙醇溶液, 534nm 和 396nm 处有两个强吸收峰, 紫外吸收峰位于 314nm 处, 所以 Ru 的络合物染料在 400 ~ 600nm 之间能显示出较好的吸收特性。目前对 Ru 的络合物染料的研究主要集中在改变其在长波方向的吸收弱点。

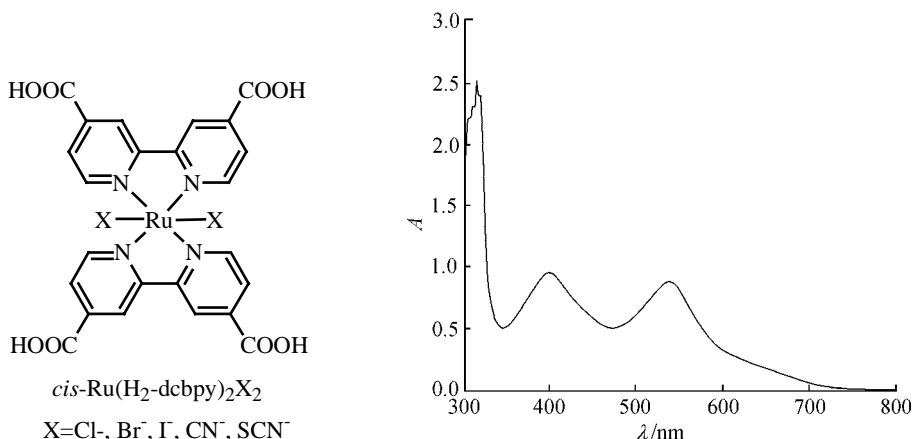


图 1  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  结构及其吸收光谱  
Fig.1 Absorbance spectra and structure of  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$

Keis 等<sup>[12]</sup>在采用钌的配合物  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  为敏化剂敏化 ZnO 多孔电极时发现, 当染料扩散到 ZnO 纳米结构中并吸附在多孔 ZnO 电极的表面时, 多孔 ZnO 电极表面的 Zn 原子会溶解, 并在 ZnO 薄膜电极的孔中形成 Zn/染料的复合物。这种复合物的形成, 不仅降低了染料吸收光的效率, 而且由于这种复合物存在于多孔膜的孔中, 会阻碍电子的传输速度, 从而降低光电转换效率。当采用  $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$  作敏化剂敏化多孔  $\text{TiO}_2$  电极时, 并不形成 Ti/染料的复合物, 这可能就是采用 ZnO 作为光电极时的光电转换效率低于  $\text{TiO}_2$  多孔电极的原因。Nakatsuji 等发现<sup>[14]</sup>染料的羧基组分能使 ZnO 溶解并生成 Zn/染料复合物, 为避免这种复合物的形成, 必须严格控制染料的组分、浓度、pH 和敏化时间。

### 3 纳米晶 ZnO 电极的自组装

自 Grätzel 等<sup>[1]</sup>在十多年前报道了染料敏化  $\text{TiO}_2$  纳米晶太阳能电池的转换效率接近 10% 以来, 染料敏化多孔纳米晶太阳能电池的研究受到了极大的关注。由于制备光阳极薄膜的方法受到限制, 在改善电池性能的同时, 对染料与半导体阳极薄膜之间的结合方式进行了许多研究。

在以前的研究中, 最常用的制备染料吸附的半导体阳极膜的方法是分步进行的, 包括以下步骤: (1) 半导体多孔膜的制备, 即将含有半导体纳米粒子的胶体涂覆在透明导电玻璃上; (2) 对半导体多孔膜在 400 ~ 500 进行热处理; (3) 将热处理过的薄膜浸在染料溶液中进行染料的吸

附。这一方法制备的阳极薄膜虽有其优点,但存在一个重要的问题是要对薄膜进行热处理,这就要求透明导电基质如玻璃具有很好的抗热性能,从而使制造成本大大提高,而其它制备半导体膜的方法如溅射法<sup>[15]</sup>等也不能起到降低成本的作用。因此,许多研究者正在努力寻找一种新的方法——一步电沉积自组装法来制备半导体染料复合物薄膜。最早采用电沉积法的是日本的 Yoshida 等<sup>[16,17]</sup>,他们利用先电沉积薄膜后吸附染料的方法,即将  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液作为电解液进行电沉积,在阴极上得到结晶完好的  $\text{ZnO}$  晶体薄膜,然后将得到的晶体薄膜浸在染料溶液中得到染料吸附的半导体阳极膜。但随后的研究却发现,采取先电沉积薄膜后吸附染料的方法得到的  $\text{ZnO}$  晶体薄膜阻碍了染料在薄膜孔内的吸附。Yoshida 等<sup>[18-21]</sup>经过进一步的研究,采用一步电沉积自组装法,成功地合成了具有多孔结构、染料吸附的多孔纳米晶  $\text{ZnO}$  电极。这种方法是将具有高光吸收系数、化学稳定性、光化学活性的染料溶解在电沉积  $\text{ZnO}$  薄膜的电解液中,使得  $\text{ZnO}$  的电沉积和染料的吸附同时发生,从而自组装产生均匀着色、具有多孔结构的粒状  $\text{ZnO}$  薄膜电极。另外,采用一步电沉积自组装法制备的  $\text{ZnO}$  薄膜不需要热处理,因此可在较大范围内选择薄膜的修饰物质,如染料、聚合物等。通过调整沉积条件,可以得到粒径、气孔率可调的  $\text{ZnO}$  薄膜,同时多孔薄膜中染料的聚集能得到控制,但得到的单色光的光能转换效率仍不够高<sup>[22,23]</sup>。到目前为止, Karuppuchamy 等<sup>[24]</sup>通过采用一步电沉积自组装法合成的多孔  $\text{ZnO}/\text{N}_3$  阳极膜,采用 500W Xe 灯照射,光强为  $100\text{MW}/\text{cm}^2$ ,测得电池性能参数分别为短路电流  $I_{\text{sc}}=0.61\text{mA}/\text{cm}^2$ ,开路电压  $V_{\text{oc}}=0.46\text{V}$ ,填充因子  $\text{F.F.}=0.46$  和总光电能转换效率  $\eta=0.13\%$ ,这是目前采用一步电沉积自组装法制备的  $\text{ZnO}$  纳米晶敏化太阳能电池的光电转换效率的最高值。

一步电沉积自组装法的优点是:设备简单,成本低;容易控制薄膜厚度、均匀性以及沉积速率;在形状复杂的基质上沉积成为可能。

#### 4 结束语

在敏化  $\text{ZnO}$  纳米晶太阳能电池的研制过程中,选择理想的制备方法制备出高比表面积的多孔  $\text{ZnO}$  薄膜以及选择具有宽吸收光谱、性能匹配的敏化材料是至关重要的因素,同时合理控制染料的组份、浓度、pH 和敏化时间也十分关键。而在  $\text{ZnO}$  纳米晶电极的自组装方面,应着重考虑薄膜的电沉积条件,并选择能量匹配、高吸收效率的染料,从而进一步提高光电能转换效率。

#### 参考文献

- [1] B O'Regan, M Grätzel. *Nature*, 1991, 353 (6346): 737~739.
- [2] M K Nazeeruddin, A Kay, I Rodicio et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(14): 6382~6390.
- [3] P Hoyer, H Weller. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99 (38): 14096~14100.
- [4] H Gerischer, H Tributsch, B Bunsenges. *Phys. Chem.*, 1969, 73(1): 251~256.
- [5] M Matsumura, S Matsudaira, H Tsubomura. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, 19(3): 415~421.
- [6] G Redmond, D Fitzmaurice, M Grätzel. *Chem. Mater.*, 1994, 6(5): 686~691.
- [7] H Rensmo, K Keis, H Lindström et al. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101(14): 2598~2601.
- [8] K Keis, E Magnusson, H Lindström et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 73(1): 51~58.
- [9] E A Meulenkaamp. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102(15): 2826~2834.
- [10] K Keis, L Vayssieres, H Rensmo et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 48(2): A149~A155.
- [11] K Hara, T Horiguchi, T Kinoshita et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 64(1): 115~134.
- [12] K Keis, J Lindgren, S-E Lindquist et al. *Langmuir*, 2000, 16(10): 4688~4694.

- [13] 王忠胜. 北京大学博士论文, 北京大学出版社, 2001: 13~14.
- [14] H Nakatsuji, M Yoshimoto, Y Umemura et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(2): 694~700.
- [15] S Chu, W Water, J Liaw. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(10): 593~1598.
- [16] T Yoshida, K Miyamoto, N Hibi et al. *Chem. Lett.*, 1998, 319(7): 599~560.
- [17] T Yoshida, J Yoshimura, M Matsui et al. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 1999, 24(3) : 497~503.
- [18] D Schlettwein, T Oekermann, T Yoshida et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 481(1): 42~51.
- [19] T Yoshida, K Terada, D Schlettwein et al. *Adv. Mater.*, 2000, 12(16): 1214~1217.
- [20] S Karuppuchamy, T Yoshida, T Sugiura et al. *Thin Solid Films*, 2001, 397(1): 63~69.
- [21] K Nonomura, T Yoshida, D Schlettwein et al. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(21): 071~3078.
- [22] W Wu, M Xue, Y Liu. *Synthetic Metals*, 2003, 137(3): 1515~1516.
- [23] H Ishizaki, M Imaizumi, S Matsuda et al. *Thin Solid Films*, 2002, 411(1): 65~68.
- [24] S Karuppuchamy, T Yoshida, T Sugiura et al. *Solid State Ionics*, 2002, 151(1): 19~27.