

硫化亚锡敏化纳晶 TiO_2 膜的制备及光电性能研究

张晓萍, 兰 章, 陈 琳, 高素雯, 吴晚霞, 阙兰芳, 张晓佩

(华侨大学 材料科学与工程学院, 环境友好功能材料教育部工程中心, 厦门 361021)

摘 要: 采用简单的离子交换沉积法制备了 SnS 敏化的纳晶 TiO_2 光阳极。通过 SEM、XRD、UV-Vis 等手段对光阳极的表面形貌, 晶态结构, 紫外-可见吸收和散射性能进行表征。并分别以聚苯胺和铂为催化剂制备对电极, 以含碘氧化还原电对和硫氧化还原电对溶液为电解质, 组装 SnS 敏化太阳能电池, 对其光电性能进行研究。通过比较不同光阳极、电解质和对电极的组合, 发现用光阳极为离子交换沉积 9 次 SnS 的纳晶 TiO_2 膜, 对电极为聚苯胺不锈钢网压片膜, 电解质为含硫氧化还原电对溶液组装的太阳能电池光电性能最佳, 其短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率分别达到 4.59 mA/cm^2 、 0.547 V 、 0.505 和 1.27% 。

关 键 词: 硫化亚锡敏化太阳能电池; 离子交换沉积; 聚苯胺; 光电性能

中图分类号: O646 文献标识码: A

Preparation and Photovoltaic Performance of SnS Sensitized Nanocrystallite TiO_2 Photoanode

ZHANG Xiao-Ping, LAN Zhang, CHEN Lin, GAO Su-Wen, WU Wan-Xia, QUE Lan-Fang, ZHANG Xiao-Pei

(Engineering Research Center of Environment-friendly Functional Materials, Ministry of Education, Institute of Material physical Chemistry, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A simple method of successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) was employed to prepare SnS sensitized nanocrystallite TiO_2 photoanodes. The characteristics of these photoanodes, such as surface morphology, crystal structure, UV-Vis adsorption and diffusion properties, were measured with XRD, TEM, UV-Vis adsorption and diffusion spectra, respectively. The photovoltaic performances of SnS sensitized solar cells with these photoanodes were measured. The effects of counter electrodes with polyaniline or platinum catalyst and liquid electrolytes with iodine or sulfur redox couple on the photovoltaic performance were also studied. The cells assembled with these different components showed different photovoltaic performance. It was found that the cell assembled with the photoanode fabricated by 9 times of SILAR circulation, the counter electrode with polyaniline-stainless steel net, and the liquid electrolyte containing sulfur redox couple showed the highest photovoltaic performance. The short-circuit current density, open-circuit voltage, fill factor, and power conversion efficiency could reach 4.59 mA/cm^2 , 0.547 V , 0.505 and 1.27% , respectively.

Key words: SnS sensitized solar cell; SILAR; polyaniline; photovoltaic performance

染料敏化太阳能电池作为一种新型太阳能电池经过二十几年的发展, 已经取得了长足进步。研究发现采用无机半导体敏化剂, 亦可组装成与染

料敏化太阳能电池有类似工作原理的电池。这种半导体敏化太阳能电池又名超薄吸收层太阳能电池或者量子点太阳能电池^[1]。选择适当的无机半导体

收稿日期: 2012-12-15; 收到修改稿日期: 2013-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(51002053); 教育部科技重点项目(212206)

National Natural Science Foundation of China (51002053); Key Project of the Chinese Ministry of Education (212206)

作者简介: 张晓萍(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: z15152785330@126.com

通讯作者: 兰 章, 副教授. E-mail: lanzhang@hqu.edu.cn

敏化剂,能制备出具有较高光电转换效率的电池^[2]。一些金属硫族半导体,比如 CdS^[3]、CdSe^[4]、PbS^[5]、PbSe^[6]、Sb₂S₃^[7]等等已经用于量子点太阳能电池或半导体敏化太阳能电池中,并获得较好的光电转换效率。

在大量无机半导体敏化剂中,SnS是直接带隙半导体材料,能隙约为1.3 eV,适合进行太阳能光电转换,且具有较高的吸收系数 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$,因此较薄的SnS层就可以吸收大量太阳光^[8]。Vequizo等^[9]用电化学沉积法制备了SnS和SnO₂异质结薄膜太阳能电池,电池开路电压在40~90 mV,短路电流在1.5~9.7 mA/cm²,光电转换效率达(0.01~0.1)%。Bashkirov等^[10]构建了Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO异质结薄膜太阳能电池,电池开路电压能达到132 mV,短路电流为3.6 mA/cm²,填充因子为0.29,光电转换效率达到0.5%。Guo等^[11]用化学浴沉积法将SnS沉积在TiO₂介孔微球上,并组装了TiO₂/SnS/P3HT/Ag结构太阳能电池,获得2.8%的光电转换效率,而没有SnS敏化的TiO₂/P3HT/Ag结构太阳能电池效率仅为0.06%。他们还构建了SnS敏化TiO₂纳米晶多孔膜太阳能电池,考察不同氧化还原电对和对电极对电池性能的影响,用碘氧化还原电对和TiC对电极的电池光电转换效率最高,能达到1.05%^[12]。

在无机半导体敏化太阳能电池制备过程中,连续离子交换沉积方法(SILAR)是一种常用的方法,适合于多种类型半导体敏化剂的沉积。Lee等^[4]在TiO₂纳米晶多孔膜上用此法沉积CdSe量子点,以spiro-OMeTAD为空穴传输材料,构建的全固态CdSe敏化太阳能电池光电转换效率达到1.6%。Santra等^[13]用此法沉积CdS量子点时,往Cd²⁺离子中掺入Mn²⁺离子,制备了Mn掺杂的CdS敏化太阳能电池,用硫氧化还原电对和Cu₂S对电极,光电转换效率能达到5.4%。Tsukigase等^[14]用此法制备了SnS敏化太阳能电池,用碘氧化还原电对和铂对电极,研究发现经过5次SILAR循环电池光电性能最佳,光电转换效率达到0.21%。

对电极是此类光化学太阳能电池的重要组成部分。在含碘氧化还原电对的电池中,Pt显示出优越的催化性能,但受限于其昂贵的价格,其他具有催化活性的碳材料及导电聚合物等可替代昂贵的金属Pt^[15],含这些材料对电极的电池也表现出与Pt对电极相近甚至更高的光电性能。本工作采用SILAR法制备SnS敏化太阳能电池光电线,并用压膜法以聚苯胺为催化剂,不锈钢网为导电体制备了新型对电极,将其用于SnS敏化太阳能电池。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸四正丁酯、硫酸亚锡、硫代硫酸钠、硫化钠、升华硫、氯化亚锡、苯胺、过硫酸胺、四甲基碘化铵、碘化钠、乙腈、碘化锂、碘、四特丁基吡啶、碘化钾及浓盐酸,上述试剂均为分析纯,购于中国医药集团上海化学试剂公司,直接使用。不锈钢网、导电玻璃(FTO:氟掺杂SnO₂,8 Ω/cm²)由美国Hartford公司提供。

1.2 方法

1.2.1 SnS敏化纳晶TiO₂膜光阳极的制备

在强烈搅拌下将10 mL的钛酸四正丁酯加入到100 mL去离子水中,持续搅拌0.5 h,抽滤、洗涤得到白色沉淀。将上述沉淀倒入100 mL硝酸和醋酸混合溶液中,含硝酸1 mL,醋酸10 mL。80℃搅拌,成蓝色透明溶胶,200℃下水热处理12 h,再向其中加入0.5 g聚乙二醇(分子量20000),5滴OP乳化剂和20wt% P25,搅拌、浓缩得到TiO₂胶体。用刮涂法在导电玻璃上制备厚度约8~10 μm的纳晶TiO₂膜,450℃烧结30 min,经0.05 mol/L TiCl₄水溶液室温处理12 h,再次在450℃烧结30 min,取出冷却至室温备用。

配0.063 mol/L SnSO₄和0.063 mol/L Na₂S·9H₂O水溶液,在SnSO₄溶液中滴加一滴吐温,将制备好的纳晶TiO₂膜按次序分别在SnSO₄溶液中浸泡60 s、在去离子水中浸泡20 s、在Na₂S溶液中浸泡40 s、在去离子水中浸泡40 s,此为一次循环,分别沉积7次、9次、11次、13次。再用ZnS保护SnS敏化TiO₂膜,方法如下:将SnS敏化TiO₂膜按次序在0.1 mol/L醋酸锌水溶液中浸泡1 min,在去离子水中浸泡40 s,在0.1 mol/L Na₂S溶液中浸泡1 min,在去离子水中浸泡40 s,重复两次。

1.2.2 聚苯胺对电极的制备

A液:0.85 g(NH₄)₂S₂O₈加入盐酸溶液中含1 mL浓盐酸和25 mL去离子水;B液:往相同配比的盐酸溶液中加入1 mL苯胺。将AB液混合静置0.5 h,将所得聚苯胺离心取沉淀,用乙醇洗涤三次,烘干并研磨成粉末,将该聚苯胺粉末、石墨、聚四氟乙烯以85:10:5的比例混合,加入适量乙醇,机械搅拌均匀超声振荡30 min使混合物进一步分散均匀;经红外灯烘至半固态,将此浆料通过多次辊压成薄片;再压到不锈钢网上,在80℃烘干即得聚苯胺对电极。

1.3 SnS敏化太阳能电池的组装

将SnS敏化光阳极,以镀铂的导电玻璃或聚苯胺-不锈钢网为对电极,与含碘或硫氧化还原电对

的电解质组装成“三明治”式电池, 电解质处于两电极之间, 用 15~30 μm 氰丙烯酸酯双面胶将两电极粘结好, 再用双酚 A 型环氧树脂封装。其中, 含硫电解质的组分为: 0.5 mol/L Na₂S·9H₂O、2 mol/L S 和 0.2 mol/L KCl, 溶剂为 7 mL 甲醇和 3 mL 的去离子水, 最后滴加一滴吐温。含碘电解质的组分为: 0.5 mol/L 四甲基碘化铵, 0.1 mol/L 碘化钠、0.1 mol/L 碘化钾、0.1 mol/L 碘化锂, 0.06 mol/L 碘, 0.5 mol/L 四特丁基吡啶 (TBP) 等的乙腈溶液。

1.4 性能表征

SnS 敏化纳米 TiO₂ 膜的晶型和微观形貌分别用 D8-advance 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD: Cu K α radiation (λ) 0.15405 nm) 和场发射扫描电镜 (FESEM, S-4800, HITACHI) 测定, 其 UV-Vis 吸收和反射光谱用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定; 电池的光电性能通过测试电流-电压曲线获得, 用北京畅拓科技有限公司生产的 CHF-XM500 型氙灯光源提供 AM 1.5 100 mW/cm² 太阳能模拟光, 用上海辰华仪器有限公司提供的 CHI660C 型电化学工作站来记录数据, 每个样品取三次测试平均值, 电池的有效面积为 0.12 cm² (0.3 cm×0.4 cm)。

2 结果与讨论

2.1 薄膜形貌

图 1 为 TiO₂ 薄膜和 SnS 敏化 TiO₂ 薄膜的 SEM 照片, 从图中可观察到, 由 TiO₂ 纳米晶颗粒构成的薄膜为均匀的多孔形貌。经过离子交换 9 次沉积后, TiO₂ 膜明显变致密, 纳米晶颗粒间隙被生成的 SnS 填充着, 在 TiO₂ 膜表面部分区域还生成薄层 SnS。虽然膜整体变致密, 但是原来存在于 TiO₂ 膜中较大的孔洞未被生成的 SnS 完全覆盖, 因此在后续组装电池时, 电解质还能通过这些孔洞渗透入 SnS 敏化光阳极中。

2.2 SnS 和 TiO₂ 晶型

图 2 是 TiO₂ 纳米晶颗粒粉末和 SnS 敏化 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱。为了提高薄膜散射性能, 往 TiO₂ 纳米晶胶体里面添加了少量 P25。在 XRD 测试时, 将 SnS 敏化 TiO₂ 薄膜从导电玻璃上刮下来研成粉末。参照标准 PDF 卡片#65-5714, 图 2(a) 为锐钛矿型 TiO₂, 根据谢乐 (scherrer) 公式 $D=K\lambda/B\cos\theta$ 估算出该锐钛矿纳米晶 TiO₂ 平均粒径为 19 nm。由于 SnS 沉积的量比较少, 其部分特征峰被 TiO₂ 特征峰覆盖, 但是参照标准 PDF 卡片#53-0526, 图 2 (b) 中存在 SnS 的特征峰 (111), 与斜方晶型 SnS 相吻合, 证明斜方晶型 SnS 被沉积到 TiO₂ 薄膜上^[16], 根据谢乐公

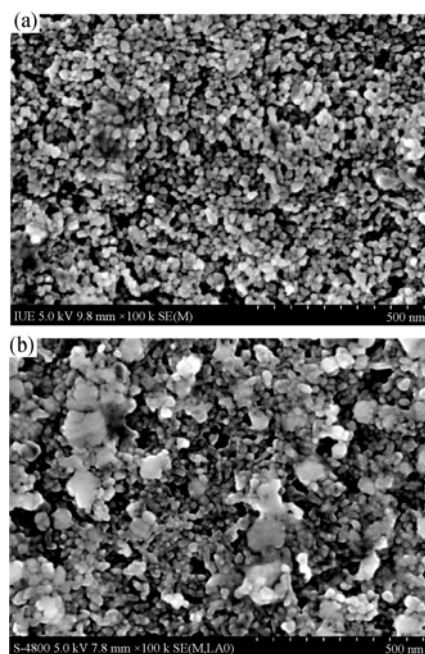


图 1 TiO₂ 薄膜(a)及 SILAR 沉积 9 次得到的 SnS 敏化 TiO₂ 薄膜(b)SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the TiO₂ film (a) and SnS sensitized TiO₂ film deposited by SILAR for 9 times (b)

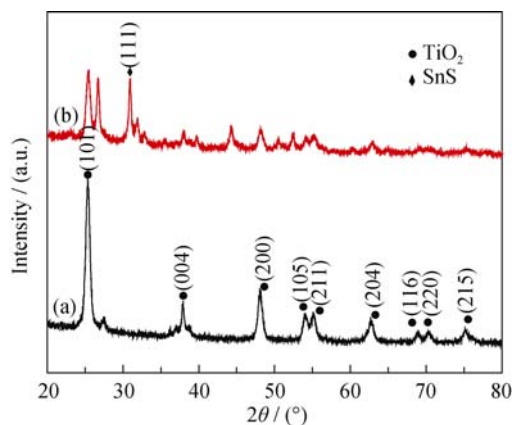


图 2 TiO₂ 薄膜(a)和 SnS 敏化 TiO₂ 薄膜(b)的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the TiO₂ film (a) and SnS sensitized TiO₂ film (b)

式估算出该斜方晶型 SnS 平均粒径为 74 nm。图 2 (b) 中金红石相的出现是由添加的 P25 引起 (P25 中含约 25wt% 金红石相 TiO₂)。

2.3 紫外-可见吸收和漫反射光谱

图 3(a) 是离子交换沉积不同次数制备的 SnS 敏化 TiO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱。由图 3 可见, 未沉积 SnS 的 TiO₂ 薄膜的吸收主要集中在紫外区, 吸收波长小于 375 nm。SnS 敏化 TiO₂ 薄膜的吸收波段扩大到可见光区, 在 320~700 nm 间存在一个宽的吸收峰。SnS 敏化 TiO₂ 薄膜对紫外光的吸收与纯 TiO₂ 薄膜相比没有多大变化, 说明其对紫外光的吸收较弱, 图中紫外区部分的吸收峰主要由 TiO₂ 对紫

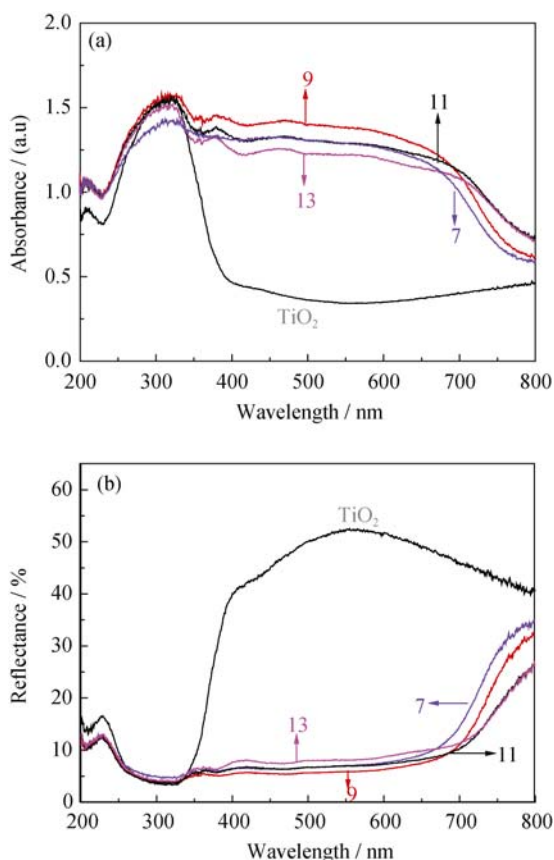


图 3 离子交换沉积不同次数制备的 SnS 敏化 TiO_2 薄膜电极的紫外-可见吸收光谱(a)和漫反射光谱(b)

Fig. 3 UV-Vis adsorption (a) and reflection (b) spectra of SnS sensitized TiO_2 films deposited by SILAR for different times

外光的吸收引起。比较离子交换沉积不同次数的 SnS 敏化 TiO_2 薄膜紫外-可见吸收谱图可知, 经沉积 9 次的 SnS 敏化 TiO_2 薄膜具有最强的吸收峰, 沉积次数继续增加反而不利于 SnS 敏化 TiO_2 薄膜对光的吸收, 如经 11 次和 13 次沉积的膜吸收强度反而下降。用较低沉积次数制备的 SnS 敏化 TiO_2 薄膜中 SnS 分布会比较均匀, 粒径也比较小, 对光的吸收效率比较高, 随着沉积次数增加, SnS 在 TiO_2 薄膜中会发生团聚, 粒径增大, 导致其对光吸收的有效面积下降, 从而使吸收强度下降^[17]。此外, 随着沉积次数的增加, TiO_2 薄膜在溶液中浸泡的时间增加, 会部分破坏膜结构, 从而导致膜对光的吸收能力下降。

图 3(b)是 SnS 敏化 TiO_2 薄膜的漫反射图谱。从图中可见, SnS 敏化 TiO_2 薄膜的漫反射率比 TiO_2 薄膜的漫反射率下降很多。不同沉积次数制备的膜漫反射率差别较小。这些数据从另一个角度说明了 SnS 敏化 TiO_2 薄膜对光具有很强的吸收能力。

2.4 光电性能

图 4 为含离子交换沉积不同次数的 SnS 敏化 TiO_2 薄膜光阳极与聚苯胺—不锈钢网、镀铂对电极

和含碘或硫氧化还原电对电解质组成的太阳能电池电流-电压曲线, 对应的光电性能参数列于表中。从三组数据可知, 具有最佳光电性能的太阳能电池均含经沉积 9 次的 SnS 敏化 TiO_2 薄膜光阳极, 这说明光阳极吸光性能对电池光电性能有直接影响^[18], 并且适当沉积次数有利于保留原来 TiO_2 薄膜存在的较大孔洞, 从而能使电解质充分渗透入光阳极, 形成良好界面接触, 保证电池光电转换过程顺利进行^[19]。

从图 4(a)和(b)及表中数据可知, 用相同沉积次数的 SnS 敏化光阳极、聚苯胺-不锈钢复合对电极组装的太阳能电池, 含硫氧化还原电对电解质的电池光电性能明显优于含碘氧化还原电对电解质, 说明硫氧化还原电对与电池各材料能级更加匹配, 这与大部分量子点太阳能电池情况一致^[20]。图 4(b)和(c)及表中数据比较了含相同光阳极、电解质但含不同对电极的太阳能电池光电性能, 由此可知, 虽然含镀铂对电极的电池短路电流较高, 但其填充因子很低, 电池光电转换效率并不高; 用聚苯胺-不锈钢复合对电极, 电池短路电流仅略低于含铂对电极的电池, 填充因子则比较高, 使电池光电转换效率高。两组电池短路电流数值相当, 说明聚苯胺对含硫氧化还原电对电解质的催化性能与铂相当, 而含聚苯胺-不锈钢复合电极的电池填充因子较高, 主要由于不锈钢网导电性能大大优于导电玻璃, 可降低电池内阻, 从而使填充因子提高^[21]。因此, 采用沉积 9 次的 SnS 敏化光阳极、聚苯胺-不锈钢复合对电极和含硫氧化还原电对电解质组装的太阳能电池, 在 AM 1.5 100 mW/cm^2 模拟太阳光下, 电池的短路电流, 开路电压, 填充因子和光电转换效率分别达到 4.59 mA/cm^2 , 0.547 V, 0.505 和 1.27%。

3 结论

采用连续离子交换沉积制备 SnS 敏化 TiO_2 薄膜电极。通过紫外-可见吸收和漫反射光谱对比得出沉积 9 次制备的 SnS 敏化 TiO_2 薄膜光吸收性能最好。将不同沉积次数 SnS 敏化光阳极、聚苯胺-不锈钢复合电极或铂对电极与含硫或碘氧化还原电对的电解质组装成太阳能电池, 从所测得的光电性能参数发现, 含硫氧化还原电对的电解质更有利于此类电池的光电转换; 同时用聚苯胺-不锈钢复合电极能获得较高的短路电流和填充因子, 其综合性能优于铂对电极。而采用沉积 9 次的 SnS 敏化光阳极、聚苯胺-不锈钢复合对电极和含硫氧化还原电对电解质组装的太阳能电池, 光电转换效率达到 1.27%。

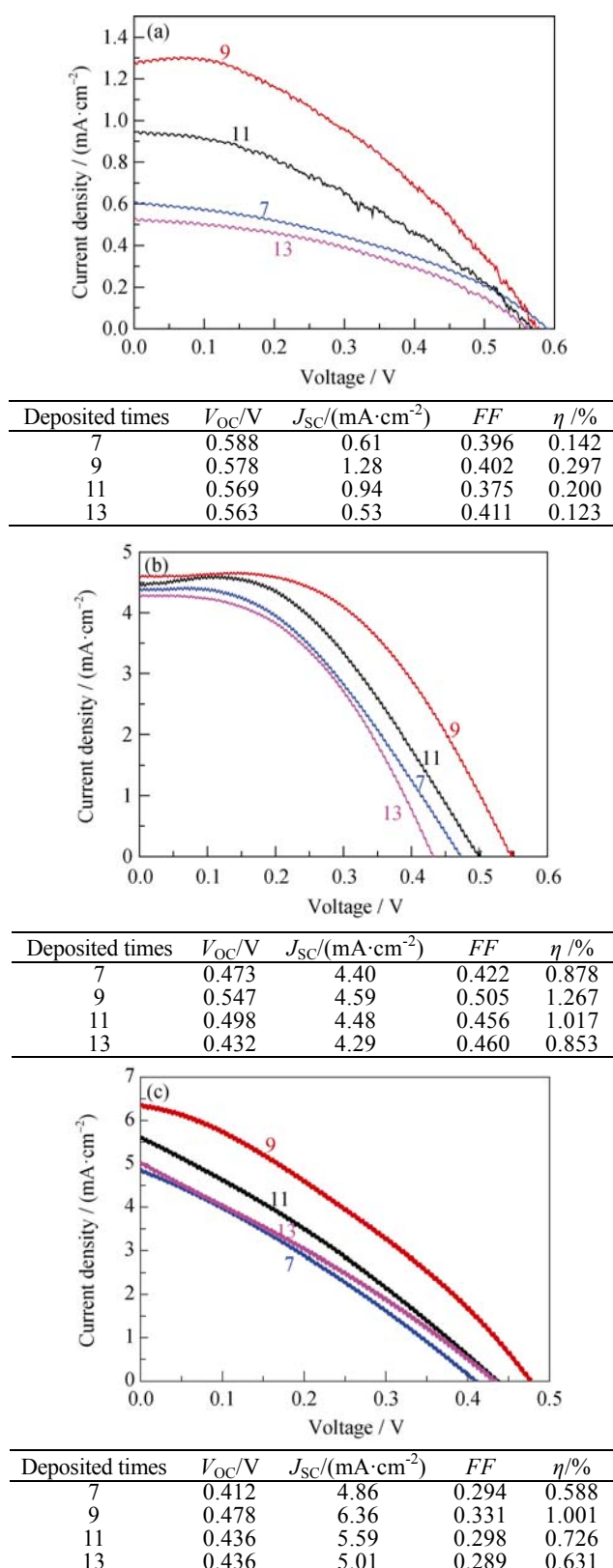


图 4 含离子交换沉积不同次数制备的 SnS 敏化 TiO_2 薄膜太阳能电池的电流-电压曲线和对应的电池光电性能参数

Fig. 4 Photocurrent-voltage curves of SnS sensitized solar cell containing photoanodes with different deposited times of SILR and the related photovoltaic parameters

(a) With polyaniline-stainless steel counter electrode, liquid electrolyte containing iodine redox couple; (b) With polyaniline-stainless steel counter electrode, liquid electrolyte containing sulfur redox couple; (c) With platinum catalyst counter electrode, liquid electrolyte containing sulfur redox couple

参考文献:

- [1] Ditttrich T, Belaidi A, Ennaoui A, *et al.* Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, **95**(6): 1527–1536.
- [2] ZHOU Feng-Ling, LI Xiao-Min, GAO Xiang-Dong, *et al.* Low cost preparation and photoelectric property study of PbSe nanocrystalline films. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 778–782.
- [3] Guang Z, Tao X, Tian L, *et al.* Graphene-incorporated nanocrystalline TiO_2 films for CdS quantum dot-sensitized solar cells. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **650**(2): 248–251.
- [4] Lee H J, Wang M K, Chen P. Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by an improved successive ionic layer adsorption and reaction process. *Nano Lett.*, 2009, **9**(12): 4221–4227.
- [5] Hyun B R, Bartnik A C, Lee J K, *et al.* Role of solvent dielectric properties on charge transfer from PbS nanocrystals to molecules. *Nano Lett.*, 2010, **10**(1): 318–323.
- [6] Choi J J, Lim Y F, Santiago-Berrios M E B, *et al.* PbSe nanocrystal excitonic solar cells. *Nano Lett.*, 2009, **9**(11): 3749–3755.
- [7] Messina S, Nair M T S, Nair P K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(7): 2503–2507.
- [8] Robert W, Ogah E. Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices. *Thin Solid Film*, 2009, **517**(7): 4702–4705.
- [9] Vequizo J J M, Ichimura M. Fabrication of electrodeposited SnS/ SnO_2 heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 2012, **51**(10): 381–384.
- [10] Bashkurov S A, Gremenok V F, Ivanov V A, *et al.* Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 2012, **520**(17): 5807–5810.
- [11] Guo W, Shen Y H, Wu M X, *et al.* Highly efficient inorganic-organic heterojunction solar cells based on SnS-sensitized spherical TiO_2 electrodes. *Chem. Commun.*, 2012, **48**: 6133–6135.
- [12] Guo W, Shen Y H, Wu M X, *et al.* SnS-quantum dot solar cells using novel TiC counter electrode and organic redox couples. *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**(25): 7862–7868.
- [13] Santra P K, Kamat P V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: a strategy to boost efficiency over 5%. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(5): 2508–2511.
- [14] Tsukigase H, Suzuki Y, Berger M H. Synthesis of SnS nanoparticles by SILAR method for quantum dot-sensitized solar cells. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2011, **11**(3): 1914–1922.
- [15] Murakami T, Grätzel M. Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**(3): 572–580.
- [16] Deepa K G, Nagaraju J. Growth and photovoltaic performance of SnS quantum dots. *Mater. Sci. Eng. B*, 2012, **177**(13): 1023–1028.
- [17] Kamat P V. Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer. *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45** (11): 1906–1915.
- [18] Shalom M, Buhbut S, Tirosh S, *et al.* Design rules for high-efficiency quantum-dot-sensitized solar cells: a multilayer approach. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**(17): 2436–2441.
- [19] Yang H, Fan W, Vanski A, *et al.* Heterojunction engineering of CdTe and CdSe quantum dots on TiO_2 nanotube arrays: intricate effects of size-dependency and interfacial contact on photoconversion efficiencies. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**(13): 2821–2829.
- [20] Chang C H, Lee Y L. Efficient polysulfide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 2008, **185**(1): 584–588.
- [21] Tsao H N, Burschka J, Yi C, *et al.* Influence of the interfacial charge transfer resistance at the counter electrode in dye-sensitized solar cells employing cobalt redox shuttles. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**: 4921–4924.