溅射-置换法制备染料敏化太阳能电池对电极 Pt/FTO

王耀琼^{1,2} 魏子栋^{1,2,*} 蔡洪英¹ 张 骞^{1,2} 赵巧玲¹

(¹ 重庆大学化学化工学院, 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044;

² 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 采用溅射-置换(SD)法在导电玻璃(FTO)基底上制备了染料敏化太阳能电池(DSSC)对电极 SD-Pt/FTO. 形貌表征显示, 和热解法(PY)所获得的对电极(PY-Pt/FTO)相比, SD 法获得的对电极 SD-Pt/FTO 上 Pt 颗粒分散性显著改善. 光电流-光电势特性曲线测试表明, 以 SD-Pt/FTO 为 DSSC 对电极的光电转化效率比以 PY-Pt/FTO 为 DSSC 对电极的提高了 16.5%. DSSC 电池性能改善与 SD-Pt/FTO 对电极具有较低的电阻和由 Pt 颗粒分散性改善引起催化性能改善密切相关.

关键词: 染料敏化太阳能电池; 电极; 溅射; 铂

中图分类号: O643.36

Pt/FTO Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells Prepared by Sputtering-Displacement

WANG Yao-Qiong^{1,2} WEI Zi-Dong^{1,2,*} CAI Hong-Ying¹ ZHANG Qian^{1,2} ZHAO Qiao-Ling¹

(¹State Key Laboratory of Power Transmission Equipment and System Security and New Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; ²School of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: A Pt/FTO electrode for dye-sensitized solar cells (DSSC) was prepared by the sputtering (Cu) - displacement (Pt) (SD) method on a conductive glass (FTO) substrate (SD-Pt/FTO). Morphological characterization revealed that the dispersion of Pt particles on the SD-Pt/FTO electrode was significantly improved in comparison with the PY-Pt/FTO electrode prepared by the pyrolysis of Pt salts (PY). Optical current-voltage curves showed that the photoelectric conversion efficiency of DSSC with a SD-Pt/FTO counter electrode increased by 16.5% relative to that with a PY-Pt/FTO counter electrode. The improvement of DSSC performance with the SD-Pt/FTO electrode is due to its lower electric resistance, and good catalysis resulting from the improved dispersion of Pt particles in the SD process compared with the PY process.

Key Words: Dye-sensitized solar cell; Electrode; Sputtering; Pt

染料敏化太阳能电池(DSSC)是瑞士科学家 Grätzel 和 O'Regan 于 1991 年提出的一种新型太阳能电池^[1], 该电池与传统的太阳能电池的区别在于光的吸收和载流子的传输是由不同的物质完成的,

其最大特点是采用廉价的原材料和简单的制作工艺(其制作成本仅为硅太阳能电池的 1/5–1/10)^[2–3]. 典型的 DSSC 通常由三部分组成: 负载在导电玻璃(TCO 或 FTO)上、多孔且吸附了染料的纳米晶 TiO₂

Received: May 5, 2010; Revised: June 29, 2010; Published on Web: September 14, 2010.

*Corresponding author. Email: zdwei@cqu.edu.cn; Tel: +86-23-60891548.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20806096) and Innovative Talent Training Project, Chongqing University, China (S-09013)

国家自然科学基金(20806096)和重庆大学 211 工程三期创新人才培养建设计划研究生开放实验室支持项目(S-09013)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

半导体薄膜(光阳极)、负载了 Pt 催化剂的导电玻璃的 I/I_3 电极(俗称对电极)以及含有 I/I_3 的乙腈溶液(电解质)。目前,染料敏化太阳能电池研究主要集中在染料合成、固态(或准固态)电解质、纳米半导体薄膜等方面,而针对 I/I_3 电极的研究较少。 I/I_3 电极是染料敏化太阳电池的三个重要部件之一, I/I_3 电对的还原反应能否高效进行,如何减小 I_3 与 TiO_2 导带中电子的复合几率是 I/I_3 电极重要的考察指标^[4]。为了降低成本,人们尝试了各种廉价的 I/I_3 电极催化材料,如碳^[5-8]和导电聚合物^[9-11],但对 I/I_3 的还原反应催化效果最好的依然是 Pt 催化剂^[12-16]。

传统的热解法(PY)制备的 Pt 对电极,是通过将滴加在 FTO 上的氯铂酸在 380 °C 热分解获得的。由此制备的 Pt/FTO 电极其 Pt 颗粒的分散性差,还存在进一步提高分散性,降低 Pt 担载量,提高催化活性的要求。此外, PY 方法因为要经过 380 °C 的加热过程,该方法并不适合在像塑料板这样的柔性基底上制备对电极^[17],并且加热还会导致导电玻璃 FTO 的电阻增加,电极性能下降。与 PY 法制备金属催化剂相比,磁控溅射法^[18-19]能够在室温下实施,且能非常均匀地覆盖基底表面,从而消除 PY 方法制备 Pt 电极时分散性差和高温对导电玻璃导电率的影响。

磁控溅射是在圆饼型靶材的跑道环部分进行的,当靶材的跑道环部分消耗殆尽,则整块靶材报废,因此,靶材的利用率只有 20%–30%^[20]。显然,如果采用 Pt 靶材来直接制备 Pt 对电极,无疑会增加 DSSC 的成本。我们通过贱金属的溅射,继而用 Pt 置换贱金属的方法制备 Pt 对电极,很好地回避了昂贵的 Pt 靶问题。为此,本文通过在 FTO 上磁控溅射 Cu,然后用 Pt 置换 Cu 的方法,简称“溅射-置换”(SD)法制备了 Pt/FTO 对电极,通过观测对电极的表面状况、测定电极电化学阻抗谱(EIS)和组装成 DSSC 后

电池性能参数探讨 Pt/FTO 电极制备方法对 DSSC 性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

以下试剂如无特别说明均为分析纯:无水乙醇(重庆川东化工有限公司);异丙醇(重庆川东化工有限公司); HNO_3 (重庆川东化工有限公司);乙酰丙酮(国药集团化学试剂有限公司);OP 乳化剂(浙江温州市东升化工试剂厂);乙腈(上海陆都化学试剂厂);4-叔丁基吡啶(西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司, 98.0%);氯铂酸(上海久岳催化集团);Cu 靶材(北京合纵天瑞科技开发中心, 99.7%);FTO (武汉格奥科教仪器有限公司);氩气(重庆泰和气体实业有限责任公司, 99.999%); TiO_2 粉体(德固赛公司, P25);N719 染料(大连七色光太阳能科技开发有限公司);LiI(Alfa Aesar, 99.0%); I_2 (重庆川东化工有限公司);水为去离子水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

磁控溅射仪(中国科学院沈阳科学仪器研制中心, JGP450);马弗炉(上海亚丰炉业有限公司, SX2-4-10);CHI440A 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);AUTOLab 电化学工作站(荷兰);光源为经过标准硅电池校正的 500 W 氙灯(北京畅拓科技有限公司, CHF-XM35-500W),入射强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM1.5);FEI Nova 400 型扫描电子显微镜(荷兰)。

1.2 对电极的制备

实验采用两种不同的方法制备了对电极。

(1) 传统 PY 法:滴一滴 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯铂酸的异丙醇溶液在 FTO 上,待其在 FTO 上均匀铺开放置在马弗炉中, 380 °C 下烧制 30 min, 然后取出置于空气中冷却, 从而制得对电极 Pt/FTO, 记为 PY-Pt/FTO 对电极。

(2) SD 法:制备过程如图 1 所示。首先采用磁控

图 1 SD-Pt/FTO 对电极制备示意图

Fig.1 Preparation scheme of SD-Pt/FTO counter electrode

○ Cu, ● Pt

溅射法将 Cu 溅射在 FTO 上(Cu/FTO), 然后在氮气保护下, 将其置于氯铂酸溶液中进行置换, 从而制得对电极 Pt/FTO, 记为 SD-Pt/FTO 对电极. 磁控溅射过程中, 基底温度为室温, 溅射气体为高纯氩气, 溅射功率为 50 W.

1.3 光阳极的制备

取 3 g 经 HNO_3 溶液($\text{pH}=1$)处理过的型号为 P25 的 TiO_2 粉体放入玛瑙研钵中, 依次加入 5 mL 去离子水、2 mL 乙酰丙酮、0.5 mL OP 乳化剂混合, 研磨 4 h 以上, 直至混合物成粘稠的浆状. 采用刮涂法将上述浆料涂覆在 FTO 上, 置入马弗炉中 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 烧制 45 min 并随炉冷却制得 TiO_2/FTO 电极. 最后, 将制备好的 TiO_2/FTO 电极放入含有 N719 染料的无水乙醇溶液中敏化 48 h, 得光阳极.

1.4 DSSC 电极的组装

用德莎(TESA)胶布将 1.2 节中制备的对电极分别与 1.3 节中的光阳极粘结固定在一起, 将电解质($0.4\text{ g LiI}+0.04\text{ g I}_2+5\text{ mL 乙腈}+1\text{ mL 4-叔丁基吡啶}$)注入两电极间的缝隙, 从而得到测试所需的 DSSC.

1.5 测试与表征

DSSC 的光电流-光电压特性曲线($J-V$ 曲线)和电化学交流阻抗(EIS)测试是在氙灯的照射下分别在 CHI440A 电化学工作站和 AUTOLab 电化学工作站上完成的. 对电极的表面形貌是通过 FEI Nova 400 型扫描电子显微镜进行表征的. 电池的有效面积为 0.36 cm^2 .

2 结果与讨论

图 2 显示的是基底 FTO 在热处理前(a)后(b)、Cu/FTO(c)、PY-Pt/FTO (d)和 SD-Pt/FTO (e)对电极的场发射扫描电镜图. 从图中可以看出: 基底 FTO 在煅烧前后表面没有明显的变化, 表面均匀的颗粒状物质为掺 F 的 SnO_2 . 在 Cu/FTO 电极上, 经溅射的 Cu 呈颗粒状致密地平铺在 FTO 表面, 但在随后的 Pt 置换步骤, 部分 Cu 溶解于溶液中, 而未与 Pt 离子在 FTO 表面发生置换反应, 因此, SD-Pt/FTO 电极表面的 Pt 颗粒具有一定的分散性, 且粒径均一, 约为 100 nm, 如图 2e 圈中所示. PY-Pt/FTO 电极表面, 由于受 FTO 表面粗糙度的影响, 氯铂酸的异丙醇溶液在 FTO 上铺展时, 难免受到一定程度的

图 2 未经煅烧的 FTO (a)、经过 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的 FTO (b)、Cu/FTO (c)、PY-Pt/FTO (d)和 SD-Pt/FTO (e)的场发射扫描电镜图

Fig.2 Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of FTO before calcination (a) and after calcination at $380\text{ }^\circ\text{C}$ (b), Cu/FTO (c), PY-Pt/FTO (d), and SD-Pt/FTO (e)

图3 对电极 PY-Pt/FTO 和 SD-Pt/FTO 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线
Fig.3 Cyclic voltammetry (CV) of counter electrodes PY-Pt/FTO and SD-Pt/FTO in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution
sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

滞留,再加上受热分解时的烧结和团聚作用, Pt 颗粒(SEM 中白色斑点)分布很不均匀, 粒径大小不一, 最大的直径约有 $1 \mu\text{m}$ 左右, 如图 2d 圈中的部分所示。

图 3 显示对电极 PY-Pt/FTO 和 SD-Pt/FTO 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中循环伏安曲线。由图可知, 两条循环伏安曲线的在氧化-还原电位上没有差异, 都体现了 Pt 电极在硫酸溶液中的特点: $-0.2 - 0.1 \text{ V}$ 为氢的吸脱附区, $0.1 - 0.5 \text{ V}$ 为双电层区, 而铂的表面氧化物(Pt-O)的形成和还原则出现在 $0.5 - 1.2 \text{ V}$ 之间^[21-22]。由于 Pt 催化剂颗粒分散性的差异, SD-Pt/FTO 对电极比 PY-Pt/FTO 对电极具有更大的电化学活性面积, 因而, 具有更大的双电层充放电电流和氧化还原电流。

通过图 2 和图 3 的对比, 可以看出, 相对 PY 法, SD 法能够制备出颗粒度小, 且分散均匀、大小均一, 具有更大活性面积的 Pt 对电极, 这对 I_3^-/I^- 电对的高效催化还原和 DSSC 性能提高非常有益。

图 4 为采用不同对电极所组装的 DSSC 的伏安特性曲线, 电池性能参数如表 1 所示。对于一个电化学器件, 电流的增大总是以降低电压为代价的, 因为, 当电流流过时, 各种极化阻力都会增强。填充因子其实就是反映各种极化(活性极化、电阻极化、浓度极化等)对电流改变的响应特性, 填充因子当然是越大越好。但对一个电池系统, 能量转化效率是更为重要的指标。相对以 PY-Pt/FTO 为对电极的 DSSC 6.16% 光电转化效率(η), 以 SD-Pt/FTO 为对电极的 DSSC 的光电转化效率高达 7.18%, 相当于提高了

图4 对电极分别为 PY-Pt/FTO 和 SD-Pt/FTO 染料敏化太阳能电池(DSSC)的 $J-V$ 曲线
Fig.4 $J-V$ curves of dye-sensitized solar cells (DSSC) with counter electrodes PY-Pt/FTO and SD-Pt/FTO

表 1 不同对电极组装的 DSSC 的性能参数

Table 1 Performance characteristics of DSSC with different counter electrodes

Counter electrode	J ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{oc}/V	FF	η (%)	Pt loading ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$) ^a
PY-Pt/FTO	11.3	0.83	0.65	6.16	65
SD-Pt/FTO	17.1	0.75	0.60	7.18	70

^aThe Pt loading on FTO was obtained by weighing method.

V_{oc} : open circuit voltage; FF: fill factor

16.5%。由以上数据可知, 在几乎不增加对电极成本(Pt 的负载量)的情况下, 通过溅射-置换法可改善对电极上 Pt 颗粒的分散性, 提高了 Pt 对 I_3^-/I^- 的还原反应的催化活性, 从而进一步提高了 DSSC 的光电转化效率, 而这也将在下面的实验中得到进一步的证明。

图 5 为分别采用 PY-Pt/FTO 对电极和 SD-Pt/FTO

图5 分别采用两种不同对电极的 DSSC 在光照条件下 (AM1.5) 的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectra for DSSC under illumination (AM1.5) using different counter electrodes

FTO 对电极的 DSSC 在光照条件下(AM1.5)的电化学阻抗图谱. 测试频率范围为 10^5 – 10 Hz, 正弦扰幅为 ± 5 mV. 从图中可以看出: 采用 SD-Pt/FTO 和 PY-Pt/FTO 为对电极的 DSSC 的欧姆电阻(R_s)(半圆左端与实轴的交点)分别为 48.0 和 52.5 Ω ; 与此同时, 表征电极/电解质界面电荷传递阻力的半圆半径(R_{ct}), SD-Pt/FTO 和 PY-Pt/FTO 为对电极的 DSSC 的 R_{ct} 分别为 2.8 和 6.0 Ω . 图 5 表明, 采用 SD-Pt/FTO 为对电极的 DSSC 比以 PY-Pt/FTO 为对电极的 DSSC, 其 R_s 和 R_{ct} 双双下降, SD-Pt/FTO 对电极对 I/I_3 的还原反应催化性能的改善, 最终导致 DSSC 光电转化效率的提高.

3 结 论

(1) 采用溅射-置换法制备了 DSSC 的对电极. 形貌表征结果显示, 相比热解法, 采用溅射-置换法所获得的 SD-Pt/FTO 对电极上 Pt 颗粒粒度小, 且分散均匀、大小均一, 具有更大的电化学活性面积, 对 I/I_3 电对的高效催化还原和 DSSC 性能提高非常有益.

(2) 相对以 PY-Pt/FTO 为对电极的 DSSC 6.16% 光电转化效率, 以 SD-Pt/FTO 为对电极的 DSSC 的光电转化效率达 7.18%, 提高了 16.5%.

(3) 采用 SD-Pt/FTO 为对电极的 DSSC 比以 PY-Pt/FTO 为对电极的 DSSC, 其 R_s 和 R_{ct} 双双下降, SD-Pt/FTO 对电极对 I/I_3 的还原反应催化性能的改善, 最终导致 DSSC 光电转化效率的提高.

References

- O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature*, **1991**, *353*: 737
- Grätzel, M. *Nature*, **2001**, *414*: 338
- Yang, S. M.; Kou, H. Z.; Wang, L.; Wang, H. J.; Fu, W. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, *25*: 1219 [杨术明, 寇慧芝, 汪玲, 王红军, 付文红. 物理化学学报, **2009**, *25*: 1219]
- Papageorgiou, N. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*: 1421
- Takurou, N.; Murakami, S. I.; Wang, Q.; Nazeeruddin, M. K.; Bessho, T.; Cesar, I.; Liska, P.; Robin, H. B.; Pascal, C.; Péter, P.; Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*: A2255
- Imoto, K.; Takahashi, K.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Nakamura, J. I.; Murata, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2003**, *79*: 459
- Hino, T.; Ogawa, Y.; Kuramoto, N. *Carbon*, **2006**, *44*: 880
- Suzuki, K.; Yamaguchi, M.; Kumagai, M.; Yanagida, S. *Chem. Lett.*, **2003**, *32*: 28
- Saito, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Chem. Lett.*, **2002**, *31*: 1060
- Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2004**, *164*: 153
- Lee, K. M.; Chen, P. Y.; Hsu, C. Y.; Huang, J. H.; Ho, W. H.; Chen, H. C.; Ho, K. C. *J. Power Sources*, **2009**, *188*: 313
- Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*: 6382
- Li, P. J.; Wu, J. H.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Lan, Z.; Li, Q. H. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*: 4161
- Wang, G. Q.; Lin, R. F.; Lin, Y.; Li, X. P.; Zhou, X. W.; Xiao, X. R. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*: 5546
- Kim, S. S.; Nah, Y. C.; Noh, Y. Y.; Jo, J.; Kim, D. Y. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*: 3814
- Yoon, C. H.; Vittal, R.; Lee, J.; Chae, W. S.; Kim, K. J. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*: 2890
- Chen, C. M.; Chen, C. H.; Wei, T. C. *Electrochim. Acta*, **2009**, *55*: 1687
- Dong, Y. S.; Zhao, W. J.; Li, Y. R.; Li, G. Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*: 5057
- Tang, Y. X.; Tao, J.; Zhang, Y. Y.; Wu, T.; Tao, H. J.; Bao, Z. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 2191 [汤育欣, 陶杰, 张焱焱, 吴涛, 陶海军, 包祖国. 物理化学学报, **2008**, *24*: 2191]
- Liu, Y. X.; Zhao, L. *Vacuum*, **2003**, *4*: 16 [刘翔宇, 赵来. 真空, **2003**, *4*: 16]
- Choi, S. M.; Kim, J. H.; Jung, J. Y.; Yoon, E. Y.; Kim, W. B. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*: 5804
- Paoletti, C.; Cemmia, A.; Giorgi, L.; Giorgi, R.; Pilloni, L.; Serra, E.; Pasquali, M. *J. Power Sources*, **2008**, *183*: 84