

高反射间隔层在单基板染料敏化太阳能电池中的应用

刘通发, 熊玉立, 荣耀光, 韩宏伟*

华中科技大学武汉光电国家实验室, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: hongwei.han@mail.hust.edu.cn

2016-08-25 收稿, 2016-11-15 修回, 2016-11-18 接受, 2017-01-21 网络版发表

国家自然科学基金(91433203, 61474049)、国家高技术研究发展计划(2015AA034601)和湖北省科技支撑计划(2013BAA090)资助

摘要 提高太阳能电池对入射光的吸收是增强光电流的重要方法. 本文将金红石二氧化钛@二氧化硅核壳复合纳米颗粒作为间隔层的基本组分, 并在浆料中加入聚苯乙烯微米球. 烧结后, 聚苯乙烯微米球分解在间隔层薄膜中留下微米孔, 一方面作为散射中心有效地提高了间隔层对可见光的反射, 另一方面作为电解质中氧化还原电对的快速扩散通道, 从而提高了单基板染料敏化太阳能电池的短路电流.

关键词 纳米薄膜, 间隔层, 反射

染料敏化太阳能电池(DSSCs)由于材料价格低、来源丰富、制备工艺简单, 在新兴光伏技术中备受关注, 其光电转换效率在1991年为7.1%^[1], 2013年提高至11.9%(N719作为敏化剂)^[2]. 然而, 这种DSSCs结构采用两块导电玻璃(FTO), 由于导电玻璃基底的价格昂贵, 占据整个电池器件的成本的一半以上, 不利于商业化生产中的成本控制; 并且由于双基板结构中两块导电玻璃采用密封胶固定, 层间距离在20 μm 左右, 该距离大于光阳极的最优厚度(10~16 μm)^[3], 不利于电解质中氧化还原电对的高效再生, 限制了电池的最终效率.

为了同时降低成本并减小碳和二氧化钛(TiO_2)之间的间距, Kay等人^[4]于1996年设计出利用一块导电玻璃制作DSSCs的新结构(图1(a)). 与传统的双基板结构相比, 单基板结构最大的优势就是将所有的材料通过可以大规模生产的印刷技术在一块导电玻璃上集成, 碳和 TiO_2 之间的间距可以通过间隔层薄膜厚度在大面积尺度上均匀精确地控制, 大幅度降低了氧化还原电对或空穴载流子的输运距离. 同时, 对电极采用廉价的石墨和炭黑取代昂贵的铂和金,

进一步降低了材料成本, 具有极大的商业化优势.

间隔层作为将碳和 TiO_2 绝缘开的重要部分, 对电池性能有着重要影响. 间隔层的核心作用是将光阳极和碳电极绝缘, 因此间隔层的材料组分的导带能级要高于 TiO_2 (通常在0.5 eV以上), 满足此要求的常用材料主要有二氧化锆、三氧化二铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)等. 另外, 为了获得较低的电解质扩散电阻, 间隔层通常采用具有一定孔隙率的多孔结构. 然而, 受限于电解质的扩散速率, 光阳极的最优厚度通常在10~16 μm . 常用敏化剂(如N719染料)吸附在最优厚度的 TiO_2 上时, 由于染料吸光系数低, 仍有部分光线未被吸收, 限制了光电流的提升^[1]. 为了增加太阳光的利用率, 一般有两种思路. 一是设计新的染料分子, 提高对光的捕获能力^[5~10]. 例如Cai等人^[8]设计了具有D- π -A分子构型的高摩尔吸收系数染料C220, 应用于全固态DSSCs, 获得了6.08%的光电转换效率. He等人^[9]通过对锌卟啉进行酪氨酸取代, 有效提高了对近红外光线的吸收, 电池性能也从0.13%提高到0.54%. Kuang等人^[10]通过在D102分子上增加一个香豆素基团, 拓展了 π 共轭尺寸, 增强了整个光谱的吸

引用格式: 刘通发, 熊玉立, 荣耀光, 等. 高反射间隔层在单基板染料敏化太阳能电池中的应用. 科学通报, 2017, 62: 1492–1499

Liu T F, Xiong Y L, Rong Y G, et al. Application of highly reflective spacer layer in monolithic dye-sensitized solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1492–1499, doi: 10.1360/N972016-00934

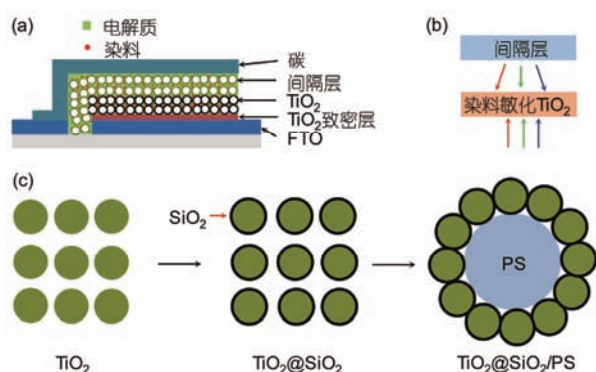


图1 (网络版彩色)(a) 单基板DSSCs结构示意图. (b) 间隔层反射可见光的原理图. (c) 高反射间隔层的合成路线图

Figure 1 (Color online) (a) Illustration of monolithic DSSCs. (b) Spacer reflecting visible light. (c) Synthesis route of highly reflective spacer

收能力, 并进一步将乙基替换为辛基, 增强吸光能力, 使用离子液体电解质, 效率达到7.2%. 虽然新的染料分子在一定程度上增强了对近红外光的吸收, 但没有获得理想的光电转换效率(PCE). 另外一种方法就是增加反射层, 将未被利用的光子反射以供 TiO_2 上的染料二次吸收. 例如, Guldin等人^[11]在介孔 TiO_2 上覆盖一个多层 TiO_2 光子晶体, 使未被利用的光线反射回来后被重新利用. Huang等人^[12]设计了次微米 TiO_2 球等, 由于 TiO_2 表面能吸附染料, 降低了对光的散射. 另外, 大颗粒的 TiO_2 失去了纳米颗粒的尺寸效应, 造成烧结性能差、机械性能不足, 使电子传输受到限制. 在单基板DSSCs中, 为了提高对太阳光的吸收, Kay和Grätzel^[4]将金红石 TiO_2 和氧化锆混合制备间隔层, 具有反射可见光的能力; 然而, 金红石 TiO_2 的导带比锐钛矿 TiO_2 低, 会引起介孔 TiO_2 中的电子传输到间隔层中的金红石 TiO_2 并到达碳对电极, 引起复合. Wang等人^[13]和Han等人^[14]将90和40 nm氧化锆混合制备间隔层, 但氧化锆和 TiO_2 一样, 浸入到染料溶液中时会吸附染料, 降低对光的散射能力, 不利于效率的提升, 且氧化锆的粒径较大时不利于实现低温下颗粒之间的烧结.

为了提高单基板DSSCs对光的吸收, 本文设计了一种具备高反射能力、次微米孔径的间隔层(图1(b)), 不仅具有较高的光散射能力, 且具有较高的孔隙率, 有利于电解质在介孔内的扩散. 此间隔层采用次微米聚苯乙烯(PS)球作为造孔剂与浆料混合, 高温分解后留下次微米孔洞. 间隔层组分采用 SiO_2 包覆金红石 TiO_2 , 金红石具有较高的折射率, 有利于对光

的反射; 表面组分 SiO_2 属于酸性氧化物, 染料难以吸附, 减小了对光的吸收, 进一步提高了对光的反射能力. 此间隔层应用在单基板DSSCs中, 效率由3.95%提升至4.61%.

1 实验

(i) 合成PS次微米球^[15]. 将含有200 g蒸馏水的圆底烧瓶放在油浴锅中, 加热至70℃, 温度稳定后, 加入0.04 g苯乙烯磺酸钠和0.175 g碳酸氢钠. 10 min后, 倒入25 g PS单体. 1 h后, 加入含有0.175 g过硫酸钾的25 g水溶液, 通入氮气, 保持24 h.

(ii) 合成金红石相 TiO_2 . 配1 mol/L盐酸水溶液225 g, 冷冻至0℃. 将四氯化钛冷冻至-3℃. 取20 mL四氯化钛倒入500 mL单口烧瓶中, 磁力搅拌, 边加入冷冻过的盐酸溶液, 边搅拌. 30 min后, 油浴加热至80℃, 保持15 h, 期间一直搅拌^[16]. 静置1 d后, 小心用吸管取走上层透明水溶液, 将下层沉淀先用去离子水洗涤3遍, 再用无水乙醇洗涤3遍, 待用.

(iii) 制备 $\text{TiO}_2@SiO_2$ 及浆料. 将正硅酸四乙酯(TEOS)倒入无水乙醇中, 磁力搅拌10 min, 混合均匀. 加入 TiO_2 纳米颗粒, 继续搅拌20 min, 分散均匀. 水浴升温至50℃, 逐滴滴入氨水, 随着氨水的加入, 增加搅拌速度, 以不溅起液滴为准, 保温10 h. 加料摩尔比为TEOS:乙醇:水:氨水=1:100:400:20^[17], SiO_2 与 TiO_2 的质量比为0.2:1. 自然冷却至室温后, 分别用去离子水和无水乙醇各洗3遍. 随后, 按质量比加入无水乙醇, 搅拌1 min, 超声探头处理2 min(工作4 s、暂停4 s)后再搅拌1 min; 加入松油醇, 搅拌1 min, 超声处理2 min, 搅拌1 min; 加入乙基纤维素的乙醇溶液, 搅拌1 min, 超声处理2 min, 重复操作2次. 最后加入PS次微米球, 用行星式球磨机球磨24 h, 即得丝网印刷用间隔层浆料.

(iv) 溶胶-水热结合法制备 TiO_2 纳米颗粒. 为降低水解速率, 在冰浴中将冰乙酸(6 mL)改性过的钛酸异丙酯(58.6 g)缓慢加入硝酸(2 mL)和去离子水(300 mL)组成的混合溶液. 使用“T”形搅拌泵持续搅拌, 滴加完后反应1 h, 逐步加热至78℃, 胶溶40 min, 得到淡蓝色溶胶, 冷却至室温. 将得到的半透明胶体加入600 mL高温高压钛反应釜, 250℃下搅拌, 水热反应48 h后, 用去离子水及无水乙醇各洗涤3次, 得到 TiO_2 纳米颗粒, 沉淀干燥后得到纳米颗粒粉末^[18].

(v) 制备TiO₂及碳浆料. 取6 g干燥的TiO₂纳米颗粒粉末与3 g乙基纤维素加入30 mL α -松油醇中, 在行星式球磨机中以350 r/min的速度连续球磨1 d后取出, 即得TiO₂浆料. ZrO₂浆料采用类似方法配制. 将6.5 g石墨与2 g炭黑混合, 加入1.2 g ZrO₂后, 分散在20 g松油醇中, 球磨24 h, 即得碳浆料.

(vi) 单基板染料敏化太阳能电池的组装. 利用红外激光束将导电玻璃蚀刻成间距为1 mm的2个电极, 两电极间电阻值大于20 M Ω . 首先, 将导电玻璃依次置于含有清洗剂的水溶液、去离子水、无水乙醇中超声清洗15 min, 取出后立刻用高纯氦气吹干保存. 致密层采用高温喷雾热解法, 首先将导电玻璃基底加热至450℃, 以空气作为载气, 使用喷雾器将致密层前驱液(9.7 g二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯的异丙醇溶液加入100 mL乙醇中混合均匀制得)喷向导电玻璃, 高温分解得到TiO₂致密层, 保温30 min. 自然冷却至室温, 用丝网印刷机将TiO₂浆料印刷在TiO₂致密层上. 静置150 min待其表面平整后, 在70℃热台上烘干; 随后在钛基热台或马弗炉里升温至550℃烧结1 h.

TiO₂@SiO₂-PS间隔层浆料印刷在TiO₂上. 静置30 min后, 70℃烘干, 升温至500℃将TiO₂@SiO₂-PS膜烧结. 冷却至室温后, 将碳浆料印刷在间隔层上. 静置30 min后70℃烘干, 升温至400℃保温30 min烧结碳膜. 0.23 g N719染料溶解在乙腈和叔丁醇的混合溶液中(体积比1:1), 配制成浓度大约为0.3 mmol/L的染料溶液. TSC介孔薄膜在400℃烧结之后自然冷却至80℃, 将其缓慢浸入装有N719染料溶液的染缸中, 常温下在黑暗干燥器中浸泡24 h后取出, 用无水乙腈洗涤3次, 确保将以物理吸附形式存在的染料分子从TSC薄膜中洗出, 50℃烘干.

一定量1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPPI)溶解在乙腈中, 依次配制成浓度为0.05~1.20 mol/L的DMPPI乙腈溶液, 然后加入相当于乙腈质量20%的聚氧化乙烯(PEO)和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)混合聚合物(质量比为2:3); 混合溶液在70℃下搅拌24 h, 得到均匀的不含碘聚合物凝胶电解质IFGE^[19]. 将制备好的新鲜电解质滴在吸附染料后的TSC薄膜上, 放置于真空室中, 待电解质充分渗入TSC薄膜内部后取出.

(vii) 测试分析. 间隔层反射光谱测试: 将间隔层薄膜印刷在导电玻璃上, 500℃烧结0.5 h, 扫描波

长范围350~800 nm, 步长为2 nm, 并用150 mm积分球测量.

单基板DSSC电流-电压(*J-V*)曲线测试: 测试前使用NREL公司的标准硅电池对太阳光模拟器进行校准, 使得光强为1个标准太阳光(AM 1.5G, 100 mW/cm²), 将中间镂空、直径为4 mm的金属模具(mask)盖在电池的入射光面上, 使电池的光照面积为0.13 cm².

2 结果与讨论

2.1 高反射间隔层的合成及形貌表征

间隔层的合成路线如图1(c)所示, 因为金红石相TiO₂折射率(2.75)比锐钛矿相(2.55)高, 具有更高的散射光线能力. 从图2(a)可以看出, 采用本文所用水热法合成的TiO₂由金红石相和锐钛矿相共同组成, 金红石相占比78.5%, 是主要晶相, 锐钛矿相占21.5%. 金红石相与标准卡片(PDF#78-1509)相符, 是一种四方相, 空间群属于 $P4_2/mnm(136)$, 晶格常数为 $a=4.5933$ Å, $b=4.5933$ Å, $c=2.958$ Å. TiO₂的X射线衍射(XRD)衍射峰结果表明, 晶粒尺寸在纳米尺度. 利用Jade软件计算得到, $2\theta=27.37^\circ$, 36.05° 和 54.26° 对应的晶轴尺寸分别为12, 16和10 nm. 包覆SiO₂后, 由于表面SiO₂的阻挡作用, 衍射峰的强度明显变弱, 但是金红石相TiO₂的4个较强的特征衍射峰仍然清晰可辨. TiO₂不能作为有效的间隔层来使用^[20], 但图2(b), (c)的元素分析和透射电子显微镜(TEM)图证实了TiO₂表面有一层SiO₂, 说明表面被SiO₂有效均匀包覆, 这是间隔层具有绝缘性的前提. 另外, 由于SiO₂是酸性氧化物, 染料的羧基难以吸附在SiO₂表面, 避免了间隔层对染料的吸附, 从而减弱了间隔层对可见光的吸收.

为了增强对可见光的散射, 本文使用了对可见光散射能力较强的直径为400 nm的PS球, 扫描电子显微镜(SEM)图如图3(i)所示, 直径标准差在5%以内, 说明均匀性较好. 为了确定最优的PS添加量, 分别制备了TiO₂@SiO₂:PS(质量比)=1:0, 1:0.2, 1:0.4和1:0.6的浆料, 分别记为TiO₂@SiO₂-PS-1-0, TiO₂@SiO₂-PS-1-0.2, TiO₂@SiO₂-PS-1-0.4和TiO₂@SiO₂-PS-1-0.6.

为了进一步揭示添加不同PS次微米球含量的间隔层微观特征, 使用高分辨SEM进行测量, 结果如图3(a)~(h)所示. 未添加PS时, 薄膜出现少量裂纹, 高分辨图像中进一步观察到纳米颗粒出现部分团聚

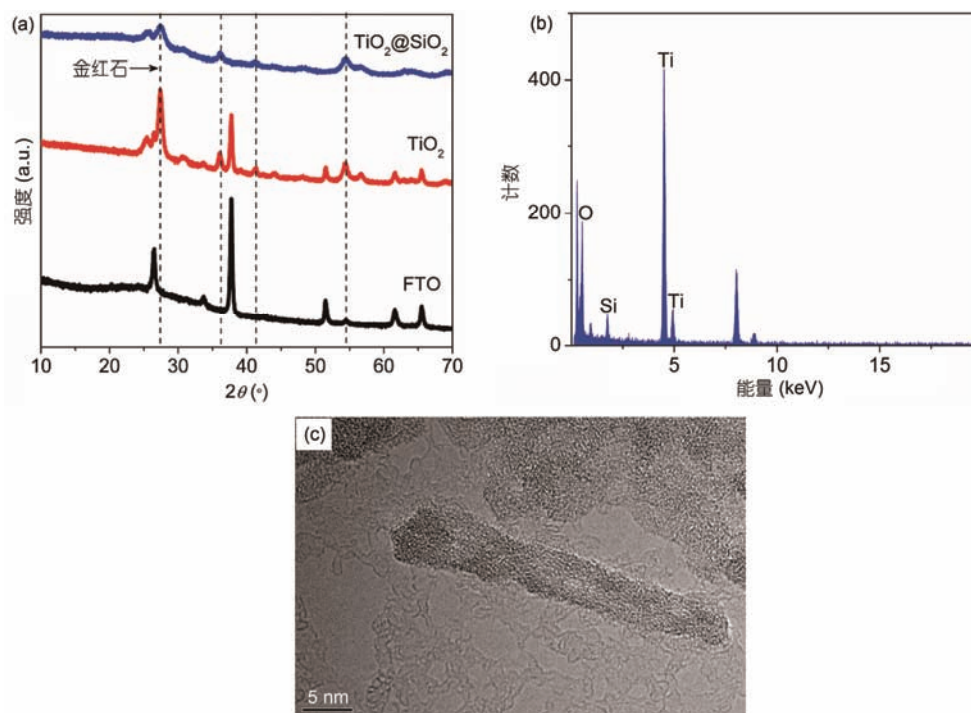


图2 (网络版彩色)间隔层颗粒的XRD图谱(a)、元素组成(b)及TEM图(c)

Figure 2 (Color online) XRD (a), element constituent (b) and TEM image (c) of synthesized spacer nanoparticles

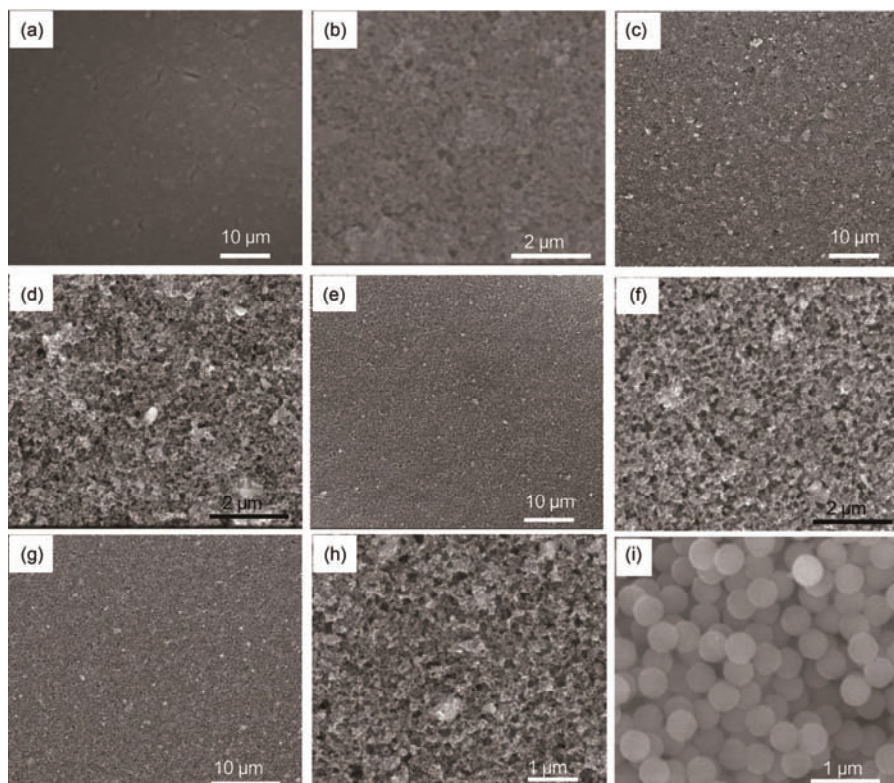


图3 添加不同比例PS球的间隔层表面形貌SEM图. (a), (d) 1:0, (b), (e) 1:0.2, (c), (f) 1:0.4, (g), (h) 1:0.6, (i) PS次微米球

Figure 3 SEM images of spacers with different ratios of $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ and PS. (a), (d) 1:0, (b), (e) 1:0.2, (c), (f) 1:0.4, (g), (h) 1:0.6, (i) PS sub-micrometer spheres

现象,同时也可以观察到由于乙基纤维素高温分解后留下的介孔结构.当以1:0.2的质量比加入PS球并混合均匀时,PS球在500℃热分解,留下微米孔洞,图3(e)中清晰可见.同时,薄膜表面没有观察到裂纹,这可能是由于PS球作为有机物,具有柔性,可以吸收烘干和升温过程产生的应力,将裂纹消除.增加用量至1:0.4后,孔洞的密度增加,薄膜均匀性保持不变.然而,当增加至1:0.6,则看不到清晰的圆形孔洞,这是由PS量过多、高温热分解后造成薄膜坍塌导致.

传统的氧化锆间隔层会吸附染料,造成反射能力下降,如图4(a), (b)所示.虽然吸附染料前反射白光,但吸附染料后颜色加深,反光能力减小.而本实验设计的间隔层不仅能使下层的TiO₂介孔薄膜顺利地吸附染料,而且间隔层本身丝毫看不到染料的颜色,仍然呈现反射可见光的能力(图4(c)).实验验证了SiO₂不能吸附染料,间接验证了SiO₂包覆TiO₂的可靠性,使内部的TiO₂与染料充分分离开来,失去了吸附染料的机会,从而使间隔层不会吸附染料,提高了对可见光的反射能力.

2.2 高反射间隔层的反射率表征

采用紫外可见光谱对添加不同比例的PS小球的间隔层进行了反射率测试,为了对比,还增加了常用间隔层氧化锆的反射率(薄膜厚度均为4 μm),如图5所示.从图中可以清楚地看出,氧化锆的反射率在350~800 nm波长范围内随波长增加线性下降,与之前的测试结果一致,在350 nm处具有最高反射率,约为50%.而本实验设计的间隔层在同样厚度时,反射率明显比传统间隔层高出许多,主要得益于金红石

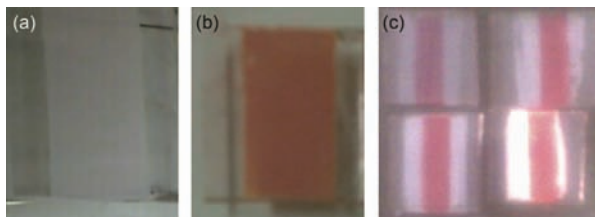


图4 (网络版彩色)间隔层吸附染料前后对比图片,染料为N719.传统氧化锆间隔层吸附染料前(a)和吸附染料后(b);(c)本实验设计的间隔层吸附染料后.间隔层下印刷了TiO₂薄膜,以验证染料能否顺利通过间隔层吸附到下面的活性层

Figure 4 (Color online) Photographs of spacers before and after absorbing N719 dyes. Conventional spacer before (a) and after (b) absorbing dyes. (c) The designed spacer after absorbing dyes. The TiO₂ film underneath the spacer film is used to test whether dyes can go through the spacer to anchor onto the active layer

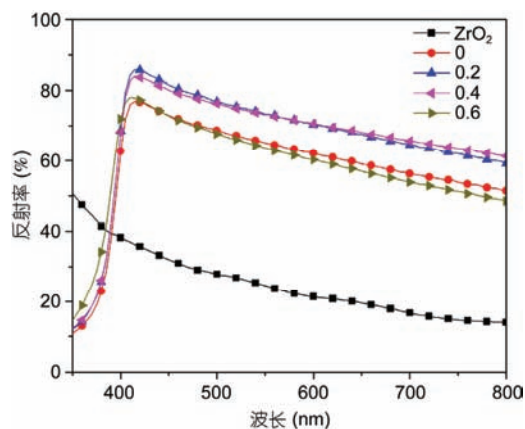


图5 (网络版彩色)不同间隔层的可见光反射谱,薄膜厚度均为4 μm
Figure 5 (Color online) UV-visible reflectance spectra of different spacers. Thickness: 4 μm

相TiO₂的高折射率,表面酸性氧化物的包覆改性,以及与次微米孔的结合.整体上看,TiO₂@SiO₂-PS间隔层随着波长增加呈现先增加后线性减小的趋势,大约在410 nm处达到最大值,且下降速率与氧化锆间隔层相当,表现为几条反射曲线在410~800 nm波长范围内几乎平行.不含PS小球的间隔层在410 nm处的反射率为76%,明显比之前使用的氧化锆的反射率要高(410 nm处的反射率为37%).当PS含量为1:0.2和1:0.4时,与不加PS球相比,反射率得到提升,410 nm处的反射率约为85%.相对于比例为1:0.2的间隔层,比例为1:0.4的间隔层在近红外波段的反射率略高.

2.3 基于高反射间隔层的光伏性能优化

为了验证间隔层的性能,将其应用于单基板DSSCs中,并使用真空法填充无碘聚合物电解质,在AM 1.5G下测试其电流-电压特性,结果如图6所示,光伏参数列于表1中.从图中可知,在没有间隔层的情况下,即碳层和TiO₂层直接接触时,开路电压(J_{sc})只有552 mV,短路电流(V_{oc})为6.83 mA/cm²,填充因子(FF)为0.63, PCE为2.38%.使用4 μm厚的氧化锆作为间隔层后, J_{sc} 迅速提升至737 mV, V_{oc} 为8.10 mA/cm², FF提升至0.66,相应地, PCE提升至3.95%.使用本实验设计的间隔层后,效率得到总体提升,电压随PS球添加量的增加而下降.这归因于PS球增加时,薄膜变脆,机械性能下降,碳层与TiO₂层接触的几率增加;另外由于引入次微米孔, FF整体上升.具体来说,使用不添加PS球的TiO₂@SiO₂作为间隔层

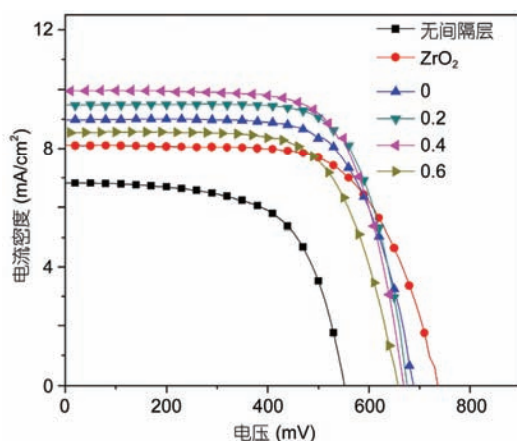


图6 (网络版彩色)不同间隔层时单基板DSSCs的光伏特性曲线
Figure 6 (Color online) J - V curves of monolithic DSSC with different spacers

后, V_{OC} 为8.98 mA/cm², J_{SC} 为688 mV, FF为0.69, PCE为4.28%. 添加PS的比例为1:0.2和1:0.4时, V_{OC} 得到

明显提升, PCE提高至4.6%. 但是当添加PS的比例提升至1:0.6时, PCE下降至3.79%, 这主要是由 V_{OC} 和 J_{SC} 的双重下降引起的.

3 结论

本文设计并制备了具备高散射能力的间隔层, 使用次微米孔作为散射中心, 一方面可以增强反射能力, 另一方面保证了间隔层具有足够的孔隙率使电解质得以顺利输运. 在纳米颗粒表面涂覆酸性氧化物, 消除间隔层对染料的吸附, 减少对可见光的吸收, 从而保持原有的高反射能力, 显著改善间隔层吸附染料后对可见光的反射能力. 优化后的间隔层在700 nm的反射率达到65.6%, 而之前使用的氧化锆在同样厚度下, 反射率只有16.7%, 使得单基板DSSC的效率得到改善. 基于无碘聚合物电解质的单基板DSSC效率由3.95%提升至4.61%.

表1 使用不同间隔层时单基板染料敏化太阳能电池的光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic parameters of monolithic DSSC with different spacers

间隔层	反射率(%, 700 nm处)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF	PCE(%)
无间隔层	—	6.83	552	0.63	2.38
氧化锆	16.7	8.10	737	0.66	3.95
TiO ₂ @SiO ₂ -PS-1-0	56.3	8.98	688	0.69	4.28
TiO ₂ @SiO ₂ -PS-1-0.2	64.5	9.47	676	0.72	4.60
TiO ₂ @SiO ₂ -PS-1-0.4	65.6	9.95	669	0.69	4.61
TiO ₂ @SiO ₂ -PS-1-0.6	53.9	8.55	657	0.68	3.79

参考文献

- O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- Chung I, Lee B, He J, et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, 2012, 485: 486–489
- Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, et al. Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 1381–1389
- Kay A, Grätzel M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1996, 44: 99–117
- Gao F, Wang Y, Shi D, et al. Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10720–10728
- Ito S, Miura H, Uchida S, et al. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chem Commun*, 2008, 8: 5194–5196
- Nazeeruddin M K, Peitzelch P, Renouard T, et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 1613–1624
- Cai N, Moon S J, Cevy-Ha L, et al. An organic D-pi-A dye for record efficiency solid-state sensitized heterojunction solar cells. *Nano Lett*, 2011, 11: 1452–1456

- 9 He J, Benko G B, Korodi F, et al. Modified phthalocyanines for efficient near-ir sensitization of nanostructured TiO₂ electrode. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4922–4932
- 10 Kuang D, Uchida S, Humphry-Baker R, et al. Organic dye-sensitized ionic liquid based solar cells: Remarkable enhancement in performance through molecular design of indoline sensitizers. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1923–1927
- 11 Guldin S, Huttner S, Kolle M, et al. Dye-sensitized solar cell based on a three-dimensional photonic crystal. *Nano Lett*, 2010, 10: 2303–2309
- 12 Huang F, Chen D, Zhang X L, et al. Dual-function scattering layer of submicrometer-sized mesoporous TiO₂ beads for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1301–1305
- 13 Wang H, Liu G, Li X, et al. Highly efficient poly(3-hexylthiophene) based monolithic dye-sensitized solar cells with carbon counter electrode. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2025–2029
- 14 Han H, Bach U, Cheng Y B, et al. A design for monolithic all-solid-state dye-sensitized solar cells with a platinized carbon counterelectrode. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 103102
- 15 Choi B H K, Kim M H, Im S H, et al. Fabrication of ordered nanostructured arrays using poly(dimethylsiloxane) replica molds based on three-dimensional colloidal crystals. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1594–1600
- 16 Lee J H, Yang Y S. Effect of HCl concentration and reaction time on the change in the crystalline state of TiO₂ prepared from aqueous TiCl₄ solution by precipitation. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25: 3573–3578
- 17 El-Toni A M, Yin S, Sato T. Control of silica shell thickness and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 300: 123–130
- 18 Yang Y, Ri K, Mei A, et al. The size effect of TiO₂ nanoparticles on a printable mesoscopic perovskite solar cell. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 9103–9107
- 19 Rong Y, Li X, Liu G, et al. Monolithic quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on iodine-free polymer gel electrolyte. *J Power Sources*, 2013, 235: 243–250
- 20 Thompson S J, Duffy N W, Bach U, et al. On the role of the spacer layer in monolithic dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 2365–2369

Summary for “高反射间隔层在单基板染料敏化太阳能电池中的应用”

Application of highly reflective spacer layer in monolithic dye-sensitized solar cells

LIU TongFa, XIONG YuLi, RONG YaoGuang & HAN HongWei*

Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

* Corresponding author, E-mail: hongwei.han@mail.hust.edu.cn

Monolithic dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on TiO_2 /spacer/carbon triple mesoporous films are low-cost, ease of fabrication with screen printing technology, possessing great potential to produce electricity from sunlight. The power conversion efficiency is still low compared to commercial photovoltaic technology. For DSSCs with platinum coated FTO or gold as counter electrode, the mirror like surface of counter electrode can reflect visible light back to be re-absorbed by dye-sensitized TiO_2 film. However, for monolithic DSSCs, there is no reflection layer. To enhance absorbance of incident photons is an important way to improve photocurrent of monolithic DSSCs. Spacer film can be used as scattering layer to reflect visible light. However, spacer usually absorbs large amount of dyes due to large surface area and surface basic sites. Here, we report highly reflective spacer with no dyes anchoring onto surfaces of spacer. The scattering centers are sub-micrometer voids created by decomposing sub-micrometer polystyrene (PS) spheres. The building blocks are composed of rutile TiO_2 @ SiO_2 . Rutile TiO_2 was selected due to its large refractive index. SiO_2 was coated on surface of rutile TiO_2 to avoid dye adsorption. Moreover, the sub-micrometer voids provide fast transporting channels for redox species. To fabricate spacer paste that can be used with screen printing method to produce film, rutile TiO_2 @ SiO_2 nanoparticles and PS spheres with diameter of 400 nm were first synthesized separately and then, they were mixed homogeneously by ball milling with addition of ethyl cellulose binder and organic dispersant medium (α -terpineol). Rutile TiO_2 was obtained by reaction of TiCl_4 in HCl aqueous solution at 80°C and sub-micrometer PS spheres were synthesized with emulsion polymerization of styrene monomer at 70°C . Rutile TiO_2 @ SiO_2 core@shell nanoparticles were obtained by hydrolysis of tetraethyl silicate on the surface of rutile TiO_2 . The UV-visible reflection spectra of sintered spacer film at 500°C showed that the spacer film with ratio (rutile TiO_2 @ SiO_2 to polystyrene) of 1:0.2 or 1:0.4 have maximum reflectivity in the visible range. However, the conventional ZrO_2 spacer film with the same thickness has much weaker reflectivity. The dye absorption test of bilayer film with spacer lying top of TiO_2 film reveals that the dye molecules can easily go through spacer film to absorb onto surface of mesoporous TiO_2 film while the spacer film on the top keeps white color unchanged. Scanning electron images of spacer film also showed that sub-micrometer voids distributed uniformly in the film and the diameter of voids is similar to that of PS spheres. These sub-micrometer voids in spacer film can provide fast transporting channels for redox species, facilitating dye regeneration. By replacing the conventional ZrO_2 spacer with the advanced spacer, photocurrent density of monolithic DSSCs was increased by 25%. As a result, the power conversion efficiency has been improved to 4.61% from 3.95% with non-volatile iodine-free polymer gel electrolyte. These results endow spacer a new ability in the device and provide another guideline to enhance photocurrent of monolithic dye-sensitized solar cells. The design of spacer in this work may find other applications in the area of optics, catalyst, etc.

nano films, spacer, reflection

doi: 10.1360/N972016-00934