异质结界面修饰对 TiO₂/P3HT 杂化太阳电池光电性能的增强作用裴娟^a 郝彦忠^{*,a} 吕海军^b 孙宝^a李英品^a 王尚鑫^a^(a) 河北科技大学理学院 石家庄 050018^(b) 河北科技大学化学与制药工程学院 石家庄 050018

摘要 采用水热法在 F-SnO₂(FTO)导电玻璃上制备了一维 TiO₂ 纳米棒阵列, 将一种两亲有机三苯胺染料 M 分子吸附在其表面, 进而旋涂有机聚合物聚 3-己基噻吩 P3HT, 构建结构为 FTO/TiO₂/M/P3HT/PEDOT:PSS/Au 的杂化太阳电池。瞬态光电流谱反映在杂化电极中存在 pn 异质结。接触角测试表明 TiO₂ 表面吸附有机 M 分子后, 亲水性表面转变为疏水性表面, 利于与聚合物 P3HT 的进一步接触; 稳态荧光发射光谱表明经修饰的杂化电极的荧光发射强度降低, 由荧光衰减曲线拟合得到的荧光寿命降低, 说明在 TiO₂ 与 P3HT 之间存在有效的电荷转移, 电荷复合被抑制。电化学阻抗分析表明界面修饰后电子复合电阻和电子寿命增大。电池的特性参数均比界面修饰前有所提高, 光电转换效率为 1.61%。另外, 对该电池的工作机理、电荷传输过程进行了初步探讨。

关键词 杂化太阳电池; 界面修饰; 激子分离效率; 电荷复合; 光电性能

Improving the Photovoltaic Performance of TiO₂/P3HT Hybrid Solar Cell by Interfacial ModificationPei, Juan^a Hao, Yanzhong^{*,a} Lv, Haijun^b Sun, Bao^aLi, Yingpin^a Wang, Shangxin^a^(a) College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018^(b) School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018

Abstract In this paper, highly ordered and vertically oriented one-dimensional TiO₂ nanorod arrays were prepared firstly on F-SnO₂ (FTO) conductive glass by hydrothermal method, then an amphiphilic organic triphenylamine-type dye 2-(5-(4-(diphenylamino)benzylidene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)acetic acid (M for short) was adsorbed on its surface. After spin-coating organic polymer poly(3-hexylthiophene) (P3HT for short), we fabricated the modified hybrid solar cell device with the structure of FTO/TiO₂/M/P3HT/PEDOT:PSS/Au. The transient photocurrent of the electrodes reflects the pn heterojunction is existent indeed in the hybrid electrode. The contact angle changes from 13.9° for pure TiO₂ to 112.6° for M-modified sample. This hydrophobic surface facilitates TiO₂ further contacting with polymer P3HT. The steady state photoluminescence (PL) emission spectra shows stronger quenching of PL intensity, and PL lifetime fitted from the PL decay curves decreased for the M-modified hybrid film. These conclusions imply the effective charge transfer between P3HT and TiO₂, which could suppress the charge recombination. Electrochemical impedance analysis showed that the electron recombination resistance and electron lifetime were increased after interfacial modification. The photovoltaic performance of the modified hybrid cell along with the unmodified one was tested. The open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current (J_{sc}), fill factor (FF) are increased for the modified device, and resulting the power conversion efficiency (η) of 1.61%. In addition, the mechanism of the cell and the charge transfer process were investigated preliminarily. The interfacial modifier might be functioned as a “bridge” to transfer electrons to inorganic semiconductor, and transfer holes to polymer also. The modifier could possibly mediate charge transfer in one direction from P3HT to TiO₂ for electron accepting and result in more efficient charge separation due to the cascaded energy levels. This work may provide a useful method for increasing the performance of hybrid solar cells by interface modification.

Keywords hybrid solar cell; heterojunction interface modification; exciton dissociation efficiency; charge recombination; photovoltaic performance

* E-mail: yzhao@hebestu.edu.cn; Tel.: 0311-81669957

Received November 14, 2014; published November 18, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21173065), Natural Science Foundation of Hebei Province of China (Nos. B2014208062, B2014208066, B2014208121), Science and Technology Project of Hebei Province, China (No. 13214413), the Doctoral Starting up Foundation (Nos. QD201050, 010087) of Hebei University of Science and Technology, China.

项目受国家自然科学基金(No. 21173065), 河北省自然科学基金(Nos. B2014208062, B2014208066, B2014208121), 河北省科技计划项目(No. 13214413), 河北科技大学博士启动基金(Nos. QD201050, 010087)资助。

1 引言

目前,人类正面临着能源日益短缺和环境不断恶化的问题,迫使人们去寻找新的可再生能源.其中,太阳能具有无污染、资源分布广、使用寿命长、安全可靠等优点而备受人们关注.对太阳能利用的重要方式之一就是研制太阳能电池,以实现由太阳能到电能的转化^[1].

在众多类型的太阳能电池中,基于有机半导体和无机半导体的有机/无机杂化太阳能电池(hybrid solar cell, 简称为 HSC)综合了两者的优点,具有广阔的应用前景^[2-4].从原理上讲,光子激子只有迁移到有机-无机材料的异质结界面才可发生分离,而激子的扩散长度非常有限(~ 10 nm),因此要尽量保证有机、无机两相材料的良好性接触,使光子激子能够到达界面而有效分离成自由电荷^[5].目前,可以采取改性处理无机半导体表面^[6-8]、引入有机染料分子^[9-12]、化学键合^[13-15]等方法来改善有机和无机材料的接触,弥补二者在物理性质上的差异.

三苯胺类有机染料分子是目前研究较多的一类染料,应用在染料敏化太阳能电池中已经表现出良好的光电性能.三苯胺基团具有较强的给电子能力,较好的空穴传输特性;并且此类分子结构上一端是具有亲水性的羧基基团,另外一端是具有疏水性的苯环.因此,若将此两亲三苯胺类有机染料分子作为修饰层应用于杂化太阳能电池,应该会起到改善两相材料界面接触的作用.本文即是将一种有机三苯胺染料分子 2-(5-(4-(diphenylamino)benzylidene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)acetic acid (简称为 M)引入 TiO_2 纳米棒/P3HT(聚 3-己基噻吩)杂化太阳能电池体系(电池结构示意图见图 1),通过其对异质结界面的修饰,来改善有机、无机材料的接触性能,影响电荷产生、传输等过程,进而来改进太阳能电池的性能.

图 1 杂化太阳能电池结构示意图

Figure 1 Illustration of the hybrid solar cell device architecture

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米棒电极的表征

图 2 是制备的 TiO_2 纳米棒阵列的 SEM 图像.可以看出,在 FTO 导电玻璃上均匀整齐地生长了一层 TiO_2 纳米棒.将局部放大后(图 2b),发现纳米棒顶端呈方形,不圆润;棒与棒之间存在的间隙可以为后续聚合物

的渗透提供空间.样品截面图显示纳米棒的长度约为 $2.5\ \mu\text{m}$ (图 2c).

图 2 水热法制备的 TiO_2 纳米棒阵列的 SEM 图像(a、b 俯视图; c 侧视图)

Figure 2 Top-view (a, b) and cross-sectional view (c) SEM images of TiO_2 nanorod array by hydrothermal method

图 3 是 TiO_2 纳米棒电极的 XRD 图.除了 FTO 基底产生的衍射峰外,其余衍射峰位与金红石型 TiO_2 相一致(PDF No.21-1276). 36.2° 和 62.9° 的衍射峰分别归属于 TiO_2 的(101)和(002)晶面,(002)衍射峰的强度大且尖锐,说明 TiO_2 结晶良好并且是沿着 c 轴方向定向生长的^[16].

图 3 TiO_2 纳米棒阵列的 XRD 谱图(■表示 SnO_2 衍射峰)

Figure 3 XRD of TiO_2 nanorod array (■ refers to diffraction peaks of SnO_2)

2.2 瞬态光电流谱

图 4 为 TiO_2 、 TiO_2/M 和 $\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ 电极在不同波长光照射下所得到的瞬态光电流谱图.由图 4a 可知,在 $0.2\ \text{V}$ 电压下, TiO_2 电极在 $330\sim 430\ \text{nm}$ 的光照范围内产生阳极光电流,并且 $390\ \text{nm}$ 处的电流数值最大,说明 TiO_2 为 n 型半导体.吸附 M 分子后(图 4b), TiO_2/M 电极在 $0.2\ \text{V}$ 电压下同样产生阳极光电流,说明有机 M 分子也具有 n 型半导体的性质;并且光响应范围拓宽至 $600\ \text{nm}$ 左右.对于杂化膜电极(图 4c),在 $-0.2\ \text{V}$ 电压下测试其光电流,整体上可以分成两部分: $330\sim 410\ \text{nm}$ 产生阳极光电流,对应于 TiO_2 的光响应; $420\sim 650\ \text{nm}$ 出现明显的阴极光电流,是有机 M 分子和聚合物 P3HT 的复合电效应,说明 P3HT 是 p 型半导体.为了进一步研究杂化膜中涉及到的界面性质,以 $\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ 为工作电极,在 $490\ \text{nm}$ 单色光照射下对该电极进行电流-电势线性扫描(见图 4c 中插图).可知,在负电势下杂化膜电极可以产生阴极光电流,而在正电势下则产生阳极光电流,曲线的走势表现出典型的 p-n 结整流特性.由此可以判定,在 p 型 P3HT 与 n 型 TiO_2 和 M 分子的界面

处均可形成 pn 异质结^[17], 可以为光生激子顺利分离为自由电荷提供可能.

图4 电极的瞬态光电流谱图

(a) TiO_2 电极, 光照波长 330~430 nm, 电压 0.2 V; (b) TiO_2/M 电极, 光照波长 330~590 nm, 电压 0.2 V; (c) $\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ 电极, 光照波长 330~650 nm, 电压 -0.2 V. 光照间隔均为 10 nm. (c) 中插图图 $\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ 杂化电极的电流-电势线性扫描图

Figure 4 Transient photocurrent of the prepared electrodes
(a) TiO_2 electrode, illuminated from 330 to 430 nm, potential of 0.2 V; (b) TiO_2/M electrode, illuminated from 330 to 590 nm, potential of 0.2 V; (c) $\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ electrode, illuminated from 330 to 650 nm, potential of -0.2 V. All the illuminated interval is 10 nm. The insert in (c) is the liner-scan image of the hybrid $\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ electrode

2.3 界面修饰作用研究

在 TiO_2 与 P3HT 之间存在 pn 异质结, 那么有机 M 分子的存在有什么作用呢? 通过下面的接触角测试、稳态/瞬态荧光光谱测试和能级结构来说明这个问题.

2.3.1 电极表面接触角测试

对所制备的 FTO/TiO_2 和 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{M}$ 电极进行表面接触角测试, 见图 5. TiO_2 表面接触角为 13.9° (图 5a),

说明 TiO_2 表面具有亲水性, 而这种亲水性表面不利于与后续疏水型有机聚合物(如 P3HT)的接触. TiO_2 表面吸附有机三苯胺分子 M 后, 表面性质发生了很大变化, 接触角变为 112.6° (图 5b), 说明修饰后的电极表面为疏水性的, 这主要是由于有机三苯胺分子中的疏水基团(苯环)远离 TiO_2 表面的缘故^[18]. 疏水性基团与聚合物的噻吩环存在 $\pi-\pi$ 相互作用, 利于与聚合物接触, 从而利于光生激子在异质结界面的分离^[19].

图5 FTO/TiO_2 (a) 和 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{M}$ (b) 电极表面接触角图像(插图中为电极照片)

Figure 5 Images with water contact angles onto FTO/TiO_2 (a) and $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{M}$ (b) surfaces (the inset show the photographs of electrodes)

2.3.2 稳态/瞬态荧光光谱测试

物体经过较短波长的光照, 把能量储存起来, 然后缓慢放出较长波长的光, 放出的光叫荧光. 荧光光谱(荧光的能量-波长关系图)可以反映物质释放光的能量大小. 图 6 为空白 $\text{FTO}/\text{P3HT}$ 、 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ 、 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ 电极的荧光发射光谱. 三电极的荧光发射主要来源于 P3HT, 它们具有相似的光谱特征. TiO_2 与 P3HT 之间发生的快速的电荷传输过程, 使聚合

图6 $\text{FTO}/\text{P3HT}$ 、 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ 和 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ 电极的稳态荧光发射光谱

Figure 6 Steady state PL emission spectra of electrodes $\text{FTO}/\text{P3HT}$, $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ and $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$

物的荧光淬灭, 发射强度降低; 引入有机 M 分子后, 荧光强度进一步降低, 说明在此三元杂化膜中电荷发生了更为有效的分离和转移^[20], 电荷复合从某种程度上可以得到抑制, 这对提高电池的开路电压和短路电流是有利的^[21].

为了进一步探求界面修饰前后的光致电荷转移过程, 我们通过瞬态荧光光谱测试得到三种电极的荧光衰减曲线(图 7). 可以看出, TiO_2 或是 TiO_2/M 的存在, 使杂化膜的荧光衰减比纯 P3HT 更快. 荧光衰减曲线经指数拟合可得荧光寿命 τ , 亦呈现减小的趋势(FTO/P3HT、FTO/ TiO_2 /P3HT、FTO/ TiO_2 /M/P3HT 电极的荧光寿命分别为 500 ps、467 ps 和 416 ps). 荧光寿命越低, 说明 P3HT 与 TiO_2 之间的电荷转移越有效^[20]. 这与荧光发射光谱得到的结论相一致.

图 7 FTO/P3HT、FTO/ TiO_2 /P3HT 和 FTO/ TiO_2 /M/P3HT 电极的荧光衰减曲线(激发波长 372 nm; 实线为衰减曲线的指数拟合结果). 插图为三元杂化电极中各材料的能级位置示意图

Figure 7 Fluorescence decay of electrodes FTO/P3HT, FTO/ TiO_2 /P3HT and FTO/ TiO_2 /M/P3HT (excited at 372 nm; the solid lines are the double-exponential fits of the PL decay curves). The insert is the energy level diagram of the corresponding materials used in the hybrid film

2.3.3 能级结构

为了阐述该三元杂化体系 $\text{TiO}_2/\text{M}/\text{P3HT}$ 的工作机理, 图 7(插图)给出了物质的能级示意图. 光照下, 有机 M 分子在 LUMO(最低空轨道)和 HOMO(最高占据轨道)能级分别产生光生电子和空穴, P3HT 中产生光生激子. 经 M/P3HT 异质结分离产生的电子“跳跃”到能级位置稍低的 M 分子的 LUMO 能级, 结合其电子传向能级位置更低的 TiO_2 中, 被电极收集后流向外电路. 同时, M 分子中产生的空穴又可以传输到 P3HT, 再结合 P3HT 中的空穴一起传输到对电极. 这样, 电子和空穴实现了分别传输, 可以降低电荷复合的几率, 提高电池性能. 可以看出, 有机 M 分子好像“桥梁”一样, 既可以向无机相传输电子, 又可以向有机聚合物传输空穴; 从能级上看是合理的, P3HT/M/ TiO_2 电极中各物质能级逐级降低, 便于电子向一个方向流动到 FTO 而被收集; 另外, M 分子的引入, 使异质结界面的种类从修饰前仅有的 P3HT/ TiO_2 一种增加为 P3HT/ TiO_2 、P3HT/M 和 M/ TiO_2 三种, 某种程度上增加了异质结的界面面积.

2.4 电池性能测试与结果分析

对各电极组成的杂化太阳电池进行 I - V 性能测试, 见图 8, 各性能参数见表 1. 空白 FTO/ TiO_2 /P3HT 电池(device A)的开路电压(V_{oc})为 330 mV, 短路电流密度(J_{sc})为 $1.65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子 FF 为 0.39, 电池效率 η 为 0.20%. 异质结界面经有机 M 分子修饰后, FTO/ TiO_2 /M/P3HT 电池(device B)各性能参数均得到提高: V_{oc} 为 609 mV, J_{sc} 为 $4.81 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF 为 0.55, 电池效率提高到 1.61%, 是未修饰的电池效率的 8 倍. 我们将主要从电压和电流两个方面来分析这一变化.

图 8 光照下不同杂化太阳电池的 I - V 曲线(device A 指 FTO/ TiO_2 /P3HT 杂化电池; device B 指 FTO/ TiO_2 /M/P3HT 杂化电池. dark current 指暗态条件下的电流)

Figure 8 I - V curves of different HSCs (device A: FTO/ TiO_2 /P3HT HSC; device B: FTO/ TiO_2 /M/P3HT HSC. “dark current” indicates current under dark condition)

表 1 不同杂化太阳电池的性能参数^a

Table 1 Photovoltaic properties of different HSCs^a

Cell device ^b	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/mV	FF	$\eta/\%$
A	1.65	330	0.39	0.20
B	4.81	609	0.55	1.61

^a all devices were under AM 1.5 simulated illumination ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

^b Device A: FTO/ TiO_2 /P3HT HSC; device B: FTO/ TiO_2 /M/P3HT HSC.

由暗电流曲线(图 8)可知, 经修饰的杂化电池(device B)的暗电流较低, 这与前文论述的有机 M 分子密切连接了 TiO_2 与 P3HT、降低了电荷复合的结果相一致, 因此电池电压有了明显的提高. 通过比较电池的入射单色光光电转换效率(IPCE)曲线(图 9), 发现界面修饰前后电池的 IPCE 曲线宽度相同, 表明其光响应范围相同; 修饰后电池的各波长单色光下的电流强度均比未修饰的大, 这与杂化膜的光吸收趋势相吻合(图 9 insert), 最终导致电池的光电流有所增加.

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)是测试电流对小振幅正弦波电压响应的一种稳态方法, 已经被广泛用于染料敏化太阳电池中电子和离子传导的动力学测试^[22]. 这里, 我们亦采用这种测试手段来研究杂化太阳电池中界面电子复合、电子寿命的变化. 图 10a 是界面修饰前后两杂化太阳电池器件

图9 不同杂化电池的 IPCE 曲线(插图为杂化膜的吸收曲线)
Figure 9 IPCE spectra of different HSCs (The insert is the absorption spectra of hybrid films FTO/TiO₂/P3HT and FTO/TiO₂/M/P3HT)

(device A、B)在 -0.60 V 偏压且黑暗状态下的 Nyquist 谱图, 插图中是对应的等效电路. 与文献报道相似^[20], 该 Nyquist 谱图由两个半圆组成: 左侧高频半圆不是很明显, 与电极界面处的电荷传输过程相关(对应于等效电路中的电阻-电容对 R_1-C_1); 右侧低频半圆是我们所关心的部分, 与 TiO₂/P3HT 界面处的电荷复合过程相关(对应于等效电路中的电阻-电容对 R_2-C_2). 图 10b 是两电池在不同偏压下拟合得到的复合电阻, 具有指数特征, 并且在相同偏压下经界面修饰的电池(device B)比未经修饰的电池(device A)表现出更大的复合电阻, 说明 TiO₂/P3HT 界面处电荷复合得到抑制. 图 10c 是在不同偏压下计算得到的电子寿命 τ , 与复合电阻的变化有相同的趋势(器件 B 的电子寿命有所延长), 这也主要归因于 TiO₂/P3HT 界面处电子复合程度的降低.

3 结论

本文成功地将有机 M 分子应用于修饰 TiO₂/P3HT 杂化太阳能电池的异质结界面, 构建了结构为 FTO/TiO₂/M/P3HT/PEDOT:PSS/Au 的杂化太阳能电池. 瞬态光电流谱反映电极的光响应范围有所拓宽, 而且在杂化电极中存在 pn 异质结. 接触角测试表明, M 分子吸附在 TiO₂ 上后, 将亲水性表面转变为疏水性表面, 从而利于与 P3HT 的进一步接触, 增大激子在异质结界面的分离效率; 荧光分析印证, 修饰后电极的荧光淬灭程度最大, 荧光发射强度最低, 表明杂化电极中在 P3HT 与 TiO₂ 之间存在有效的电荷转移, 从而降低了电荷复合的几率. 电化学阻抗分析表明界面修饰后电子复合电阻和电子寿命有所增大. 界面修饰后电池的各项性能参数均得到提高, 光电效率为 1.61%. 然而, 与传统太阳能电池相比, 该电池效率仍然很低, 我们可以通过改进电池的制作工艺、进一步寻求结构更优、能级更为匹配的界面修饰材料等方面来优化电池的性能.

图10 (a)界面修饰前后两杂化太阳能电池的 Nyquist 图(暗态, 偏压 -0.60 V), 实线表示按照插图所示的等效电路拟合的结果; 两电池在不同偏压下电子复合电阻 R (b)和电子寿命 τ (c)的拟合曲线
Figure 10 (a) Nyquist plots of HSCs (device A: FTO/TiO₂/P3HT; device B: FTO/TiO₂/M/P3HT) at the bias of -0.60 V in the dark. The solid lines are the fitting results according to the equivalent circuit shown in the inset; (b) recombination resistance (R) and (c) electron lifetime (τ) in the two devices measured at different biases obtained from impedance measurements in dark

4 实验部分

4.1 TiO₂ 纳米棒阵列的制备及有机 M 分子在其表面的吸附

参考文献[16]在 FTO 导电玻璃上制备 TiO₂ 纳米棒阵列. 按照去离子水与浓盐酸 1:1 的体积比配成盐酸溶液, 搅拌下将 2 mL 钛酸四丁酯缓慢滴加到上述 120 mL 盐酸溶液中, 室温下搅拌 5 min. 搅拌过程中有少量白色絮状沉淀产生. 然后将此混合物倒入反应釜中. 在釜中放置一洗净的 FTO 导电玻璃, 靠着反应釜的内壁,

并且导电面向下,以防水热产生的大量沉淀落在导电面上.反应釜放在不锈钢套中,并密封好放置于烘箱中,150 °C 水热反应 20 h.反应完后,温度降至室温,取出 FTO 导电玻璃,用去离子水和乙醇冲洗数次.最后在空气中,450 °C 煅烧 1 h 即得 FTO/TiO₂ 纳米棒阵列电极.

有机染料 M 分子的合成参考文献[18].将 M 配制成浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙腈溶液,将上述制备的 TiO₂ 纳米电极浸泡其中过夜,即得吸附有 M 分子的 FTO/TiO₂/M 电极.研究表明,染料分子是通过羧基吸附在 TiO₂ 表面的.由于苯环与苯环之间的 π - π 相互作用,不可避免地会存在一些物理吸附的分子,可以通过用纯溶剂冲洗减少其物理吸附.

4.2 杂化太阳电池的组装

将有机聚合物 P3HT 溶解在氯苯中,配成浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液.在匀胶机上,将此溶液滴在 FTO/TiO₂/M 电极表面,低速 500 r/min 下旋转 5 s,高速 3000 r/min 下旋转 50 s,均匀地将 P3HT 旋涂在 FTO/TiO₂/M 表面上以制得 FTO/TiO₂/M/P3HT 电极,旋涂完毕后在烘箱中于 60 °C 下烘干.

空穴传输层由 PEDOT:PSS 构成.因其水溶液与 P3HT 膜的亲和性不佳,所以按照体积比 1:100 的比例将表面活性剂 ZF-300 与 PEDOT:PSS 水溶液混合,再均匀旋涂在 FTO/TiO₂/M/P3HT 电极上,旋涂完毕后于烘箱中 80 °C 烘干,即得 FTO/TiO₂/M/P3HT/PEDOT:PSS 电极,呈现出蓝色镜面状光滑表面.

在 $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 真空度下在上述 FTO/TiO₂/M/P3HT/PEDOT:PSS 电极表面热蒸镀金属 Au,完成有机-无机杂化太阳电池的制作,电池结构为 FTO/TiO₂/M/P3HT/PEDOT:PSS/Au.为方便比较,亦按照上述方法制作了未修饰界面的空白杂化太阳电池,电池结构为 FTO/TiO₂/P3HT/PEDOT:PSS/Au.

4.3 样品表征及光电性能测试

采用 S-4800-I 场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察样品的形貌.采用 D8-advance X-ray 衍射仪(德国 Bruker 公司)检测样品的晶型.光电化学实验采用带石英窗口的三电极电解池,以制备的 FTO/TiO₂、FTO/TiO₂/M 和 FTO/TiO₂/M/P3HT 电极作为工作电极,以饱和甘汞电极 SCE 作为参比电极,以 Pt 电极作为对电极, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KSCN 水溶液为支持电解质.以 500 W 氙灯为光源,通过单色仪(WDG30)照射在工作电极上,采用美国 PerkinElmer 公司的 Galvanostat Model 263A 型恒电位仪测量上述三电极的光电流.在室温下,用 JC2000C 型接触角测定仪对 FTO/TiO₂ 和 FTO/TiO₂/M 两电极表面进行接触角测试.向膜表面小心滴下 $\sim 3.0 \mu\text{L}$ 水滴,接触角测试精密度为 $\pm 0.5^\circ$.室温下,采用爱丁堡 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪,以 450 W 氙灯作光源,用 372 nm 激发光测试 FTO/P3HT、FTO/TiO₂/

P3HT 和 FTO/TiO₂/M/P3HT 三电极的荧光光谱.通过 SOL300-23A 太阳光模拟器进行杂化太阳电池的 I - V 性能测试,Keithley 2400 数字源表记录测试结果.模拟太阳光强度用标准 Si 电池校准为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.测定电池的入射单色光光电转换效率时,入射光经过 PQMIII-ADX 型光栅光谱仪(美国 PHAROS 公司)得到单色光源.测试时,一定波长间隔的单色光照射于电池的光阳极(TiO₂ 电极),得到电池的 IPCE 曲线.测试系统由标准 Si 电池校正.

致谢

感谢中科院化学所对样品接触角的测试.感谢北京大学测试中心对电极稳态/瞬态荧光光谱的测试.

References

- [1] Green, M. A. *Physica E* **2002**, *14*, 11.
- [2] Hao, Y.-Z.; Fan, L.-X.; Sun, B.; Sun, S.; Pei, J. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 114. (郝彦忠, 范龙雪, 孙宝, 孙硕, 裴娟, 化学学报, **2014**, *72*, 114.)
- [3] Zhou, Y. F.; Eck, M.; Krüger, M. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1851.
- [4] Hao, Y.-Z.; Cao, Y.-H.; Sun, B.; Zhang, Y.-H.; Li, Y.-P.; Xu, D.-S.; Li, X.-L. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1139. (郝彦忠, 曹寅虎, 孙宝, 张彦辉, 李英品, 徐东升, 李香玲, 化学学报, **2012**, *70*, 1139.)
- [5] Pei, J.; Hao, Y.-Z.; Sun, B.; Li, Y.-P.; Fan, L.-X.; Sun, S.; Wang, S.-X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 397. (裴娟, 郝彦忠, 孙宝, 李英品, 范龙雪, 孙硕, 王尚鑫, 物理化学学报, **2014**, *30*, 397.)
- [6] Liu, J. C.; Wang, W. L.; Yu, H. Z.; Wu, Z. L.; Peng, J. B.; Cao, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1403.
- [7] Park, I.; Lim, Y.; Noh, S.; Lee, D.; Meister, M.; Amsden, J. J.; Laquai, F.; Lee, C.; Yoon, D. Y. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 424.
- [8] Celik, D.; Krueger, M.; Veit, C.; Schleiermacher, H. F.; Zimmermann, B.; Allard, S.; Dumsch, I.; Scherf, U.; Rauscher, F.; Niyamakom, P. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *98*, 433.
- [9] Goh, C.; Scully, S. R.; McGehee, M. D. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 114503.
- [10] Zhang, W.; Zhu, R.; Liu, B.; Ramakrishna, S. *Appl. Energy* **2012**, *90*, 305.
- [11] Liao, W. P.; Hsu, S. C.; Lin, W. H.; Wu, J. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15938.
- [12] Wang, M. Q.; Wang, X. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 766.
- [13] Liu, J. S.; Tanaka, T.; Sivula, K.; Alivisatos, A. P.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6550.
- [14] Querner, C.; Benedetto, A.; Demadrille, R.; Rannou, P.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4817.
- [15] Bhongale, C. J.; Thelakkat, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 817.
- [16] Li, Y.-P.; Hao, Y.-Z.; Sun, S.; Sun, B.; Pei, J.; Zhang, Y.-H.; Xu, D.-S.; Liu, L. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1541.
- [17] Hao, Y.-Z.; Luo, C.; Sun, B.; Sun, S.; Li, Y.-P.; Shen, S.-G.; Xu, D.-S. *Sci. China Chem.* **2013**, *56*, 755.
- [18] Liang, M.; Xu, W.; Cai, F.-S.; Chen, P.-Q.; Peng, B.; Chen, J.; Li, Z.-M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4465.
- [19] Freitas, F. S.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nogueira, A. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11990.
- [20] Zhong, M.; Yang, D.; Zhang, J.; Shi, J. Y.; Wang, X. L.; Li, C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *96*, 160.
- [21] Liang, Y. L.; Peng, B.; Chen, J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10992.
- [22] Wang, Q.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14945.

(Cheng, F.)