

文章编号: 1672-8785(2011)05-0038-04

一种柔性染料敏化太阳能电池的初步研究

陈世怡¹ 黄孜诚¹ 李 旭¹ 颜佳华¹

林健敏¹ 乔逸舟¹ 何 剑² 李建康¹

(1. 苏州科技学院数理学院, 江苏 苏州 215009;

2. 苏州大学江苏省薄膜材料重点实验室, 江苏 苏州 215006)

摘 要: 染料敏化太阳能电池 (DSSC) 与商用硅电池相比, 由于具有转化效率较高、制作成本低等一系列优点, 近年来已受到人们的广泛关注。简要介绍了 DSSC 太阳能电池的结构和基本原理, 重点分析了 DSSC 太阳能电池的关键组成和影响光电转化效率的因素。采用胶带涂覆法在柔性 ITO 衬底上制备了多孔纳米 TiO₂ 薄膜, 通过给其配置相应的染料和电解质组装成了柔性 DSSC 太阳能电池。经简单测试, 该太阳能电池的光电转化性能为: 开路电压 > 100 mV, 短路电流 > 1.2 mA。

关键词: 太阳能电池; 染料敏化; TiO₂ 薄膜

中图分类号: TK513 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2011.05.008

Preliminary Study of a Flexible Dye-sensitized Solar Cell

CHEN Shi-yi¹, HUANG Zi-cheng¹, LI Xu¹, YAN Jia-hua¹,

LIN Jian-min¹, QIAO Yi-zhou¹, HE Jian², LI Jian-kang¹

(1. School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

2. Department of Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Soochow University, Suzhou 215006, China)

Abstract: Compared with the commercial silicon solar cells, the Dye-sensitized Solar Cells (DSSC) have attracted more attention in recent years because of their advantages of high energy conversion efficiency and low fabrication cost. The structure and basic principle of a DSSC is presented in brief. The key components of a DSSC and the factors which have influence on its photoelectric conversion efficiency are analyzed. A porous nanostructure TiO₂ layer is fabricated on a flexible Indium Tin Oxide (ITO) substrate by using a coating method. Finally, a flexible DSSC solar cell is formed by combining the porous nanostructure TiO₂ layer with some corresponding dye and electrolyte. The test result shows that the solar cell has an open-circuit voltage higher than 100 mV and a short-circuit current greater than 1.2 mA.

Key words: solar cell; dye sensitization; TiO₂ thin film

0 引言

目前传统能源的匮乏及其带来的污染等问题, 已经引起了人们的高度关注。太阳能作为一

种用之不尽、取之不竭的环境友好型能源, 是最有前途的新能源之一。太阳能电池是一种利用光电效应或光化学效应将太阳能直接转化为电能的装置, 是太阳能利用的最有效形式。基于

收稿日期: 2011-03-09

基金项目: 江苏省高等学校大学生实践创新训练计划项目

作者简介: 陈世怡 (1990-), 女, 江苏人, 本科生, 主要研究方向为电子材料与器件。E-mail: Shiyichen@163.com

硅的传统太阳能电池的总能量转换效率已达到 24% 以上, 但其对材料的苛刻要求、复杂的制作工艺、昂贵的成本以及窄带隙半导体的严重光腐蚀现象限制了它的实际应用。1991 年, Gratzel 等人在《Nature》上报道了他们的突破性研究进展^[1-3]。他们采用纳米多孔 TiO_2 薄膜作为光阳极, 联吡啶钌配合物作为敏化剂, I^-/I_3^- 氧化还原电对作为电解质溶液, 在模拟太阳光照射下, 取得了 7.1% ~ 7.9% 的光电转换效率。这种电池被称为染料敏化太阳电池 (Dye-sensitized Solar Cell, DSSC)。DSSC 太阳能电池的优点十分突出^[4-6]: (1) 制作简单, 成本低; (2) 所使用的染料敏化剂可以在很低的光能量下达到饱和, 因此可在各种光照条件下使用; (3) 可以在很宽的温度范围内正常工作; (4) 可以制成透明的产品, 应用于门窗、屋顶以及汽车顶。因此它迅速成为世界各国的研究重点和热点, 取得了丰富的成果, 掀起了各国研究 DSSC 太阳能电池的热潮。

1 DSSC 太阳能电池的基本原理

DSSC 太阳能电池主要由染料敏化半导体膜 (光阳极)、镀铂对电极 (光阴极) 和氧化还原电解质等几部分构成^[7], 如图 1 所示。

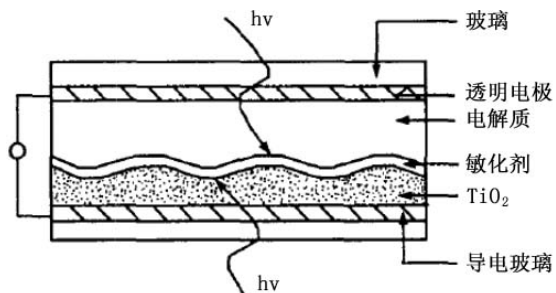


图 1 DSSC 太阳能电池的结构示意图

DSSC 太阳能电池的原理是, 光照在染料分子上, 染料分子受到光子激发; 由于能级匹配, 从光子获得能量的电子被注入到 TiO_2 导带上, 然后经外电路到达对电极, 并与氧化还原电对进行电子交换; 最后依靠氧化还原电对在氧化态染料和对电极之间完成电子效换, 从而实现整个光电循环^[8-10]。对整个体系来说, 各组成部

分间的能级匹配非常重要。从整个过程看来, 光就如同一个电子泵, 将染料基态能级中的电子由低能态泵至高能级激发态, 然后经能级梯度差流回到基态, 使电子激发的势能转换为电能。总的工作过程可以分为以下 5 步^[11]: (1) 染料受光激发由基态跃迁到激发态; (2) 激发态染料分子将电子注入到半导体的导带中; (3) 导带中的电子在纳米晶网络中传输到后接触面后流入外电路; (4) I^- 离子还原氧化态染料, 使染料再生; (5) I_3^- 离子扩散到对电极 (CE) 上, 得到电子再生, 至此完成电子输运的一个循环过程。

2 DSSC 太阳能电池的关键组成和影响因素

2.1 氧化物半导体薄膜

DSSC 太阳能电池的核心部分是纳米多孔半导体氧化物薄膜电极 (光阳极)^[12-14]。对于半导体氧化物的选择, 适宜的有 ZnO 、 Nb_2O_5 和 TiO_2 等氧化物半导体。这些氧化物半导体可以与敏化染料分子中的羧基形成酯键, 有利于光诱导电子转移。其中, TiO_2 是一种廉价、无毒、稳定且抗腐蚀性能良好的半导体材料, 它的吸收范围在紫外区, 因此须进行敏化处理^[15]。为了提高光捕获效率和量子效率, 可以使 TiO_2 半导体纳米化、多孔化、薄膜化。这样的 TiO_2 结构具有高比表面积, 可以吸附更多的单层染料分子。只有紧密吸附在半导体表面的单层染料分子才能产生有效的敏化效率。

2.2 敏化染料

由于电池中的载流子最初来源于染料, 它对光吸收的强弱程度会直接影响电池的光电性能, 所以染料是决定电池转换效率的重要因素之一^[16]。整个光电转换的性能取决于染料能级与 TiO_2 能级的匹配情况以及它对太阳光谱的响应能力。目前, 最有效的敏化染料是钌有机配合物。该配合物中的羧基可以使染料分子与 TiO_2 半导体颗粒牢固结合, 同时在钌配合物分子的最低空轨道 $\text{M}0$ 与 TiO_2 膜的 $3d$ 轨道波函数之间形成有效的电子耦合。这些特性可使光生载流子被容易地注入 TiO_2 导带。但是在实际过程中, 有一部分电子到达 TiO_2 导带后并没有转移

到外电路,而是跃迁回来了。其中,一部分回到染料敏化剂上,另一部分则被电解质吸收了,这两部分回流的电子之和形成了暗电流。2008年, Bach 等人^[17]设计了一种用于染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池上的三明治结构的 TiO_2 薄膜电极。该电极在导电玻璃和纳米晶 TiO_2 层之间通过溶胶-凝胶法加入了一层致密 TiO_2 层,有效减少了暗电流的产生,并获得了较高的光电转换效率。

2.3 电解质体系

电解质也是 DSSC 太阳能电池的一个重要组成部分。它可使氧化态染料分子及时还原再生,使对电极获得电子而使自身得以还原,此外还可实现电池内部导通,组成完整回路^[18-20]。目前看来,含有 I^-/I_3^- 氧化还原电对的电解质仍是最高效的电解质体系。电解质分为室温离子液电解质、准固态电解质和固态电解质。它们各自都有优势,也有不足,但从实用方面考虑,电解质必须具有电导率高、稳定、易于封装等特点。

2.4 对电极

在对电极中,氧化还原电对是通过获得电子而得以再生的。但这一反应的电势通常较高,当采用铂作为对电极时,可以大大降低其反应的活化能^[21]。当采用铂修饰以后,开路电压可增大几倍,电流也可大幅提高。具有催化性的其它材料如高活性碳膜、镍等均可以用作对电极,但铂金的效果最好。由于反应只发生在对电极表面几个分子层的范围内,采用几个纳米厚的铂层就可以达到催化效果。

3 柔性 DSSC 太阳能电池研究初探

3.1 柔性光阳极的制备

将从市场上购买的柔性 ITO 衬底 ($20\Omega/\text{cm}$, 透过率大于 70%) 裁剪成 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ 大小的方块,用去离子水对其进行冲洗,再分别用无水乙醇和去离子水对其进行 20 min 的超声清洗,最后将清洗后的柔性 ITO 衬底放入真空干燥箱烘干。

取 3 g P25 TiO_2 粉末和 20 ml 乙酸放入烧杯,在磁力搅拌机上搅拌 24h,得到纳米 TiO_2 浆料。

取 100 ml 去离子水放置在冰箱中直至其完全结冰。然后加入 0.6 ml TiCl_4 ,使其缓慢水解直至冰块完全解冻(此过程大约需要 3 h)。在解冻后的 TiCl_4 水溶液中加入清洗过的柔性 ITO 衬底,使衬底的导电面向上,然后将其加热到 70°C 水解 30min。将水解完的柔性 ITO 衬底取出,使其导电面向上,用透明胶带盖住其电极的四边,并在中间形成一个约 $40 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 深的沟槽。然后在沟槽中滴加 TiO_2 浆料,并用玻璃棒徐徐滚动,使其涂敷均匀。待 TiO_2 薄膜自然晾干后,撕去胶带即可。

3.2 染料和电解质溶液的配制

用量筒量取 20 ml 乙腈(分析纯)和 20 ml 叔丁醇(分析纯)加入到 100 ml 烧杯中,并用分析天平称取 23.574 mg 染料(N719,苏州中晟化工有限公司生产)加入上述溶剂中,在常温下搅拌 24h,即可得到 40 ml 浓度为 0.5 mM 的染料溶液。

以 1-丙基-3-甲基咪唑碘离子液体作为溶剂,加入 0.5 M 的 I_2 和 0.45 M 的 N-甲基苯并咪唑,在常温下搅拌 10 h,即可得到离子液体电解质。

3.3 电池组装

将已涂覆了 TiO_2 薄膜的柔性 ITO 衬底放入染料溶液中,浸泡 24 h。待染料的吸附敏化完成后,将涂有碳粉的对电极盖在上面,注入离子液体电解质,并用塑料薄膜封口机对四周加热完成封装。

3.4 性能测试

图 2 所示为我们在柔性 ITO 衬底表面上制备的 TiO_2 薄膜。图 3 为在自然光照射下,对组



图 2 柔性 ITO 衬底上制备的 TiO_2 薄膜



图 3 样品测试照片

装的柔性太阳能电池样品进行开路电压和短路电流测试的照片。可以看出, 该样品组件具有光伏效应, 开路电压 $> 100 \text{ mV}$, 短路电流 $> 1.2 \text{ mA}$ 。

4 结论

经过十多年的研究, DSSC 太阳能电池已经有了很大的发展, 其最大优势在于可利用廉价的原材料和简单的制备工艺实现高效、稳定的光电转换, 具有非常好的应用前景。本文采用胶带涂覆法在柔性 ITO 衬底上制备了纳米 TiO_2 薄膜, 并将其组装成了柔性 DSSC 太阳能电池。经简单测试, 其开路电压 $> 100 \text{ mV}$, 短路电流 $> 1.2 \text{ mA}$, 说明该电池具有光伏效应。此项工作为柔性 DSSC 太阳能电池的进一步研究和开发奠定了一些基础。

参考文献

- [1] Gratzel M. Solar Energy Conversion by Dye-sensitized Photo-voltaic Cells [J]. *Inorg Chem*, 2005, **44**(20): 6841–6851.
- [2] O' Regan B, Gratzel M. Low-cost High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO_2 Films [J]. *Nature*, 1991, **353**: 737–740.
- [3] 黄昀昉, 吴季怀. 高效染料纳米晶太阳能电池 [J]. *材料导报*, 2000, **14**(8): 57–60.
- [4] 孔凡太, 戴松元. 染料敏化太阳电池研究进展 [J]. *化学进展*, 2006, **18**(11): 140–145.
- [5] 王孔嘉, 戴松元. 染料敏化太阳电池及其进展 [J]. *物理*, 2007, **36**(11): 853–856.
- [6] Bach U, Lupo D, Comte P, et al. Solid-state Dye-sensitized Mesoporous TiO_2 Solar Cells with High Photon-to-electron Conversion Efficiency [J]. *Nature*, 1998, **395**: 583–585.
- [7] Flan-Tai Kong, Song-Yuan Dai, Kong-Jia Wang. Review of Recent Progress in Dye Sensitized Solar Cells [J]. *Advances in Optoelectronics*, 2007, **10**: 1–13.

- [8] Zhang D S, Yoshida T, Yoshida T, et al. Hydrothermal Preparation of Porous Nano-crystalline TiO_2 Electrodes for Flexible Solar Cells [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2004, **164**(1–3): 159–166.
- [9] Pichot F, Pitts J R, Gregg B A, et al. Low-temperature Sintering of TiO_2 Colloids: Application to Flexible Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(2): 5626–5630.
- [10] Li C Y, Lin Y, Li X Y, et al. Nanocrystalline TiO_2 Thin Film Electrodes Prepared by Common Pressure Hydrothermal Method at Low Temperature [J]. *Chinese Sci Bull*, 2005, **50**(4): 1449–1455.
- [11] Zhang D S, Yoshida T, Oekermann T, et al. Room-temperature Synthesis of Porous Nanoparticulate TiO_2 Films for Flexible Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Adv Funct Mater*, 2006, **16**(2): 1228–1232.
- [12] Roh S, Mane R S, Sun-Ki Min, et al. Achievement of 4.51 Conversion Efficiency Using ZnO Recombination Barrier Layer in TiO_2 Based Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**(25): 253–255.
- [13] Kakiuchi K, Hosono E, Fujihara S. Enhanced Photo-electrochemical Performance of ZnO Electrodes Sensitized with N-719 [J]. *J Photochem Photobiol A*, 2006, **179**(1–2): 81–86.
- [14] Saito M. Large Photocurrent Generation in Dye-sensitized ZnO Solar Cells [J]. *Energy Environ Sci*, 2008, **1**: 280–283.
- [15] Zhao Y, Sheng X L, Zhai J, et al. TiO_2 Porous Electrodes with Hierarchical Branched Inner Channels for Charge Transport in Viscous Electrolytes [J]. *Chem Phys Lett*, 2007, **8**(6): 856–860.
- [16] Nogueira A F, Longo C, De Paoli M A. Polymers in Dye Sensitized Solar Cells: Overview and Perspectives [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, **248**(13–14): 1455–1458.
- [17] Bach Y, Cao Y M, Zhang J, et al. High-Performance Dye Sensitized Solar Cells Based on Solvent Free Electrolytes Produced From Eutectic Melts [J]. *Nature Materials*, 2008, **7**(8): 626–630.
- [18] Mikoshiba S, Sumino H. Highly Efficient Photo-electrochemical Cell with Novel Polymer Gel Electrolytes [Z]. Muchen: European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2000.
- [19] Usui H, Matsui H. Improved Dye-sensitized Solar Cells Using Ionic Nanocomposite Gel Electrolytes [J]. *Photochem Photobiology A*, 2004, **164**(3): 97–102.
- [20] Kawano R, Matsui H, Matsuyama C, et al. High Performance Dye-sensitized Solar Cells Using Ionic Liquids as Their Electrolytes [J]. *Photochem Photobiology A*, 2004, **164**(1): 87–92.
- [21] 范乐庆, 吴季怀, 黄昀昉, 等. 阴极修饰对染料敏化 TiO_2 太阳能电池性能的改进 [J]. *电子元件与材料*, 2003, **22**(5): 1–5.