

染料敏化太阳电池的实验研究

方霞琴¹, 张 嘉², 丁 勇¹, 莫立娥¹, 肖尚锋¹, 戴松元^{1,3}

(1. 中国科学院等离子体物理研究所, 中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室, 合肥 230031

2. 中国科学院电工研究所, 北京 100190; 3. 华北电力大学可再生能源学院, 北京 102206)

摘 要: 通过优化纳米 TiO₂ 多孔薄膜的微结构, 改善多孔薄膜表面特性和光利用, 优选染料敏化剂, 拓宽光谱响应以提高电池的电流密度; 降低薄膜厚度、优化电解质组分以提高开路电压; 通过改善电子收集以提升电池的填充因子。通过改进制作工艺, 最终获得 11.12% 的染料敏化太阳电池(0.16cm²) 光电转换效率。

关键词: 染料敏化; 太阳电池; 优化; 效率

中图分类号: TM914

文献标识码: A

0 引 言

近年来, 染料敏化太阳电池(DSC)发展很快, 在材料、制备工艺和基础研究上不断更新^[1-9], 其基础性能的理论研究已取得较大突破, 目前实验室效率已突破 12%^[10]。从结构和工作原理来看, 工作机制和暗电流产生过程较复杂, 影响电池光伏性能的因素较多, 单一改善某一方面性能, 很难得到满意的结果。

纳米多孔薄膜电极、染料、电解质和对电极之间各部分的能级匹配与优化组合是影响 DSC 性能的关键所在^[11]。如何进一步提高 DSC 的光电转换效率和电池的稳定性是目前 DSC 研究的重要研究课题。由于有关 DSC 关键材料的优化和工艺技术方面的报道还较少, 仍存在较多有待完善之处, 因此染料敏化太阳电池的实验研究仍是未来电池工业化应用的前提。本文通过使用新型 TiO₂ 微球薄膜、结合对染料和电解质的优化, 获得了高光电转换效率的电池。

1 实 验

1.1 DSC 的制备

采用 sol-gel 法和水热法分别制得适合丝网印刷的纳米 TiO₂ 浆料和比表面积较大的亚微米球和

纳米颗粒按一定比例合并制得的混合浆料, 用丝网印刷技术将每种浆料均匀印刷在导电玻璃(镀有掺 F 的 SnO₂ 膜)的导电面上, 放入马弗炉中 510℃ 高温烧结, 得纳米 TiO₂ 多孔薄膜(薄膜的厚度可由浆料的粘稠度及丝网印刷的技术参数进行控制), 具体的制备过程详见文献[12]。将焙烧后的纳米 TiO₂ 多孔薄膜在染料溶液中浸泡 24h。喷涂 H₂PtCl₆ 溶液到导电玻璃上并于 420℃ 焙烧 20min 得到铂对电极, 然后用高分子密封膜将浸泡后的纳米薄膜电极与涂铂的对电极进行密封, 最后注入电解质, 密封成染料敏化太阳电池。染料和电解质的合成工艺可根据实际对比的目的而进行优化选择, 具体的合成过程参见文献[4,7]。

1.2 DSC 光伏性能的测试

采用 Ambios 公司生产的 XP-2TM 型轮廓仪对薄膜进行接触式扫描, 观察薄膜的表面形貌及其平整度, 并测出薄膜的平均厚度。TiO₂ 微米球的形貌和尺寸借助于场发射扫描电镜(FE-SEM, Sirion-200, FEI Corp, 荷兰)观察。通过标准光源(Oriel Solar 3A, AM1.5, 100mW/cm², Newport, 美国)和数字源表(Keithley 2420, USA), 由 Testpoint 伏安特性测试软件自动完成太阳电池光伏性能的测试和数据输出。光强(100mW/cm²)通过标准单晶硅电池(国防 3004 校准实验室, 编号:0035)来校准。

收稿日期: 2013-09-09

基金项目: 科技部国际科技合作课题(2010DFA64240); 国家重点基础研究发展(973)计划(2011CBA00700); 中国科学院仪器功能开发技术创新项目(yg2012067); 国家自然科学基金(21173228; 21173227)

通讯作者: 戴松元(1967—), 男, 博士、教授、973 首席科学家, 主要从事太阳电池材料、器件及应用方面的研究。sydai@nlepu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 多孔薄膜对 DSC 光伏性能的影响

理想的多孔薄膜具有单晶纳米线的快速电子传输能力、光散射中心能有效地散射可见光(有利于光的捕获、对染料分子有良好的负载能力和对电子复合有良好抑制性等特点)。本实验室研究了不同结构的纳米线、纳米管、纳米棒及由纳米棒构成的不同亚微米球混合薄膜在 DSC 中的应用^[12,13]。研究发现,亚微米球对光的利用率高,但球与球之间、球与导电基底之间的接触较差,电子在球内能快速传输,而球之间形成了壁垒,限制了电子在薄膜内的传输,无法扬长避短。为解决该问题,引入纳米颗粒和球的复合薄膜。由于纳米颗粒能改善球与球之间的连接、球与导电基底的连接,增加接触面积和薄膜的比表面积,从而改善薄膜的电子传输路径,提高多孔薄膜的染料吸附量。

采用 TiCl₄ 为前驱体合成出比表面积较大、由纳米棒构成的亚微米球^[14]。在未添加任何表面活性剂的条件下,实验得到的亚微米球主要呈单分散分布,如图 1a 所示,直径为 300 ~ 500nm。图 1b 所示

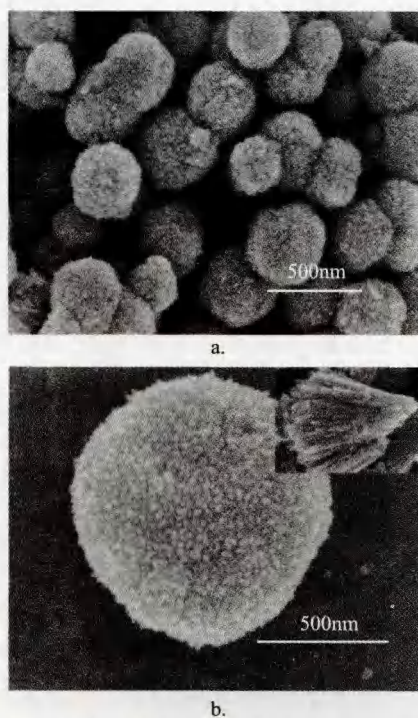


图 1 纳米棒构成的亚微米球的 FE-SEM 图

Fig. 1 The FE-SEM (a,b) images of sub-microspheres composed of nanorods

为单个微米球的形貌,纳米棒的直径为 5 ~ 10nm,纳米棒在表面也是紧密堆积,孔洞较小。

由纳米棒组成的亚微米球的染料吸附能力较低,其多孔薄膜不能吸附足够的染料分子,因此,将 TiO₂ 纳米颗粒和亚微米球复合。分别取一定量的 TiO₂ 纳米颗粒和亚微米球均匀混合(亚微米球分别占 TiO₂ 总质量的 0%、1%、5%、10%、20% 和 50%),制备不同比例的复合薄膜。基于不同亚微米球含量的复合薄膜的微观结构,多孔薄膜截面电镜照片如图 2 所示。图 2b 显示了 50% 亚微米球复合薄膜的截面形貌,亚微米球均匀分布在复合薄膜中,纳米颗粒和亚微米球紧密地连接在一起,亚微米球在复合薄膜中成离散、均匀的分布。不同比例亚微米球的浆料,经丝网印刷烧结后得到的多孔薄膜厚度为 $8.6 \pm 0.6 \mu\text{m}$,制成 DSCs。在一个太阳光强下 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 测量各 DSC 的 $I-V$ 特性参数如表 1 所示。

由表 1 可见,10% 亚微米球复合薄膜 DSC 短路电流密度 J_{sc} 最大(为 $14.43\text{mA}/\text{cm}^2$),比没有亚微米球的电流密度增加了 22%,最终获得了 7.82% 光电转换效率。亚微米球含量小于 10% 时, J_{sc} 值随亚微

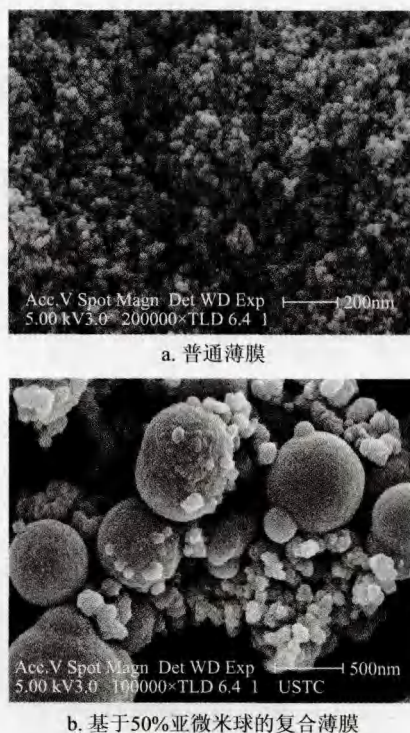


图 2 不同薄膜截面的 FE-SEM 图

Fig. 2 The FE-SEM images of cross-section of films based on the different splitting sub-microspheres content

表 1 在 AM 1.5 光照下基于不同亚微米球含量 DSC 的 $I-V$ 性能参数

Table 1 $I-V$ characteristics of DSC with different components of microspheres

微米球含量/%	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$\eta/\%$
0	11.77	0.74	71.65	6.26
1	12.78	0.73	71.70	6.70
5	13.14	0.76	72.44	7.27
10	14.43	0.75	72.12	7.82
20	11.54	0.76	73.33	6.45
50	10.69	0.74	69.21	5.50

微米球含量的增大而增大,在亚微米球含量大于 10% 时,随亚微米球含量的增大而减小。与常规纳米薄膜相比,微米球复合薄膜具有高光散射性能,但其比表面相对较小。随着复合薄膜中微米球含量的增大,染料敏化剂的吸附量有一定程度的减小,造成电池的光电流减小。从研究结果可看出,相比于其他混合比例,10% 亚微米球复合薄膜具有很好的光散射能力,可作为多孔薄膜双层结构的染料负载层。基于 10% 亚微米球的复合薄膜,复合薄膜厚度对电池光伏性能的影响如表 2 所示。复合薄膜的最佳厚度比传统小颗粒薄膜薄很多,接近传统薄膜厚度的一半,有效减少了染料敏化剂的用量,降低成本。电池厚度减少, FF 提高,可有效改善电池的光伏性能。

表 2 亚微米球复合薄膜厚度对 DSC 光伏性能的影响

Table 2 The influence of microsphere film thickness on the $I-V$ characteristics of DSC

膜厚/ μm	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$\eta/\%$
5.3	9.96	0.81	72.12	5.85
7.2	12.46	0.76	71.90	6.83
9.6	14.39	0.74	71.47	7.65
12.0	14.61	0.72	69.99	7.37
17.3	14.70	0.70	70.03	7.22

2.2 染料光敏化剂对 DSC 光伏性能的影响

在 DSC 中可作为光敏化剂的染料种类很多,按其结构中是否含有金属原子或离子,可分为有机和无机两大类^[15-17]。无机类的染料敏化剂主要集中在钌、铱类的金属多吡啶配合物、金属卟啉、酞菁和无机量子点等;有机染料包括合成染料和天然染料。

与有机染料相比,无机金属配合物染料具有较高的热稳定性和化学稳定性,其中多吡啶钌染料具有非常高的化学稳定性,突出的氧化还原性质和良好的可见光谱响应特性,在 DSC 中应用最为广泛。这类染料通过羧基或膦酸基吸附在纳米 TiO_2 薄膜表面,使得处于激发态的染料能将其电子有效注入到纳米 TiO_2 导带中。羧酸多吡啶钌的吸附基团羧基是平面结构,电子可迅速注入 TiO_2 导带中^[18]。

本实验选择应用最广泛且稳定性较好的 N719 染料和近年来性能较突出的 C106 和 C101 具有高吸光系数的染料做敏化剂,考察不同染料对电池光伏性能的影响。图 3 为几种高效染料敏化太阳能电池的结构示意图。表 3 列出了这些染料的敏化太阳能电池的光伏性能数据。结果表明 C106 的性能最好。在进一步优化纳米薄膜电极及电解质和其他工艺参数的情况下,电池的光电转换效率将有更大的提高。

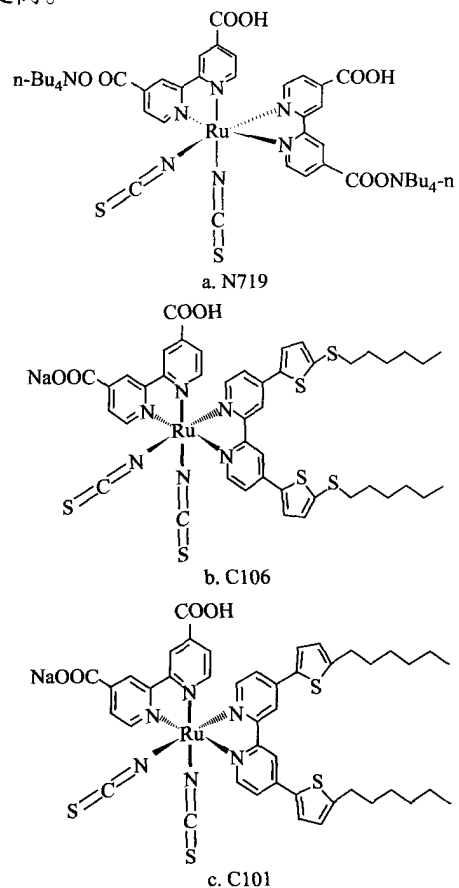


图 3 几种有代表性的多吡啶钌配合物的分子结构示意图
Fig. 3 Molecular structures of several typical polypyridyl ruthenium complexes

表 3 不同染料的 DSC 光伏性能比较

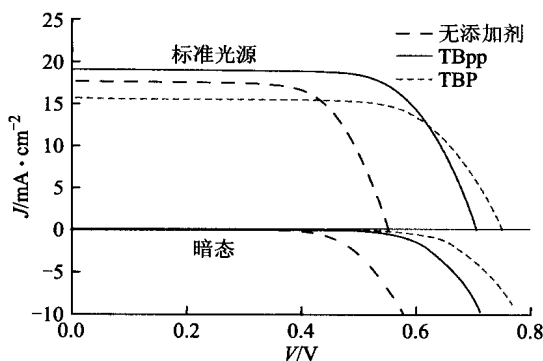
Table 3 I - V characteristics of DSC with different dyes

	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$\eta/\%$
N719	14.63	0.76	72.23	7.92
C106	17.16	0.75	68.05	8.76
C101	15.07	0.75	72.72	8.22

2.3 电解质组份的优化对电池性能的影响

在电解质体系中, 添加剂对电解质性能的作用十分关键, 文献[19]报道, 一个直径为 18nm 的粒子约能吸附 600 个染料分子到表面。因此合成能有效抑制电子复合的界面。本文尝试采用两种不同类型的添加剂(吡啶衍生物及磷酸酯)对电解质进行优化, 对比这两种不同类型添加剂对电池性能的影响。吡啶衍生物 TBPI 加入电解质既可提供碘离子, 又可作为界面修饰分子修饰 TiO_2 表面。实验发现, TBPI 作为碘源可为电解质提供足够的碘离子, 其电解质具有良好的电导率, 较宽的电化学窗口, 电解液层的离子传输不会受到限制符合电池的工作要求。与常规添加剂(如 TBP 等)相比, TBPI 分子体积较大, 对 TiO_2 表面的覆盖不完全, 导致电池效率的提升不明显。

为了使 TiO_2 表面得到更好的覆盖, 从而有效抑制暗电流, 采用 TBpp(磷酸三丁酯)作为暗电流抑制剂。图 4 为标准光源($\text{AM}1.5, 100\text{mW}/\text{cm}^2$)下和暗态下测量的 TBpp 和 TBP(叔丁基吡啶)的 I - V 图。TBpp 电解质添加剂加入后 TBpp 在 TiO_2 表面能够裂解产生含有烷基长链的小分子^[20]。TBpp 裂解后的分子碎片吸附在 TiO_2 表面作为隔绝层和防水层,



实线: 标准光源光强 AM 1.5 下测量; 虚线: 暗态下测量

图 4 无添加剂、含 TBpp 和 TBP 的 J - V 曲线图Fig. 4 J - V curves of DSCs based on the electrolyte with TBpp and TBP

有效防止水与吸附在 TiO_2 表面的染料接触而引起染料解吸附。同时, 这些小分子碎片在 N719 分子间的空白处吸附也增加了 N719 分子之间形成氢键的空间位阻, 抑制染料分子的团聚。TBpp 和 N719 的这种相互作用随温度的升高变得更加强烈^[21]。因此采用 TBpp 作为添加剂能够有效地提升电池的效率, 改善电池的影响因子。

2.4 关键材料的综合优化

通过对 DSC 中各关键材料的优化和组合, 合理控制电池制备工艺过程, 可获得较高的光电转换效率, 图 5 为综合以上各项技术以及电池制备工艺的优势获得 DSC 的伏安特性曲线, 其光电转换效率可达 11.12%。

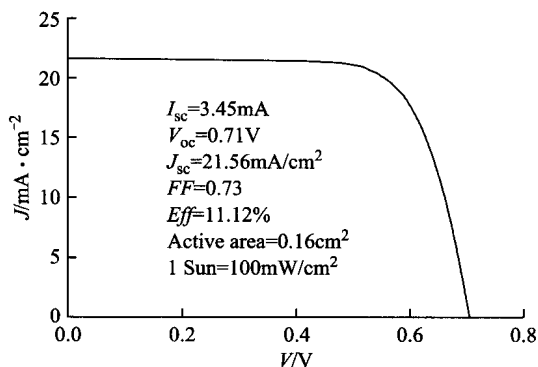


图 5 电池的伏安特性曲线图

Fig. 5 J - V curve of DSC

4 结论

DSC 中纳米 TiO_2 多孔薄膜、染料光敏化剂、电解质、对电极等电池关键材料对电池性能影响较大。采用纳米微球复合薄膜能够改善电池的光伏性能, 有效降低染料敏化剂的用量。与常规的 N719 多吡啶染料相比, 具有高吸光系数 C106 和 C101 染料敏化剂能够明显提高电池的 J_{sc} 。通过优化电解质组成、改进工艺过程, 实验获得 11.12% 高效电池, 将对未来 DSC 工业化生产具有良好的促进作用。

[参考文献]

- [1] O'Regan Brian C, Grätzel Michael. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353(6346): 737—738.
- [2] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009, 408—453.
- [3] Hu Linhua, Dai Songyuan, Weng Jian, et al.

- Microstructure design of nanoporous TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cell modules [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(2): 358—362.
- [4] Bai Yu, Cao Yiming, Grätzel Michael, 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.
- [5] Green Martin A, Emery Keith, Hishikawa Yoshihiro, et al. Solar cell efficiency tables (version 39) [J]. *Progress in Photovoltaics*, 2012, 20(1): 12—20.
- [6] 杨燕珍, 桃李, 吴玉程, 等. 苯并噻唑及其碘盐在染料敏化太阳电池中的应用[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(1): 1—4.
- [7] Wang Meng, Pan Xu, Fang Xiaqin, et al. A new type of electrolyte with a light-trapping scheme for high-efficiency quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(48): 5526—5530.
- [8] 王贵强, 嵇淑萍. 染料敏化太阳电池 Pt/MC 对电极的制备及性能[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(5): 811—815.
- [9] 戴松元, 孔凡太, 方霞琴, 等. 染料敏化纳米薄膜太阳电池实验研究[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1919—1926.
- [10] Yella Aswani, Lee Hsuanwei, Grätzel Michael, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency[J]. *Science*, 2011, 334(6060): 629—633.
- [11] 方霞琴, 戴松元, 王孔嘉, 等. 小面积染料敏化纳米薄膜太阳电池的优化研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(10): 973—978.
- [12] Sheng Jiang, Hu Linhua, Dai Songyuan, et al. Formation of single-crystalline rutile TiO₂ splitting microspheres for dye-sensitized solar cells [J]. *Solar Energy*, 2011, 85(1): 2697—2703.
- [13] Huang Fuzhi, Chen Dehong, Cheng Yibing, et al. Dual-function scattering layer of submicrometer-sized mesoporous TiO₂ beads for high-efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(8): 1301—1305.
- [14] Kim Yongjoo, Lee Miheon, Kim Harkjin, et al. Formation of highly efficient dye-sensitized solar cells by hierarchical pore generation with nanoporous TiO₂ spheres [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(36): 3668—3673.
- [15] 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): 1409—1424.
- [16] Wang Peng, Klein Cédric, Grätzel Michael, et al. A high molar extinction coefficient sensitizer for stable dyesensitized solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(3): 808—809.
- [17] 赵 静, 李 媛, 赵 颖, 等. 一维纳米 TiO₂ 的水热法制备及其在 DSCs 电池中的应用[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(3): 312—317.
- [18] 孔凡太, 戴松元, 王孔嘉. 染料敏化纳米薄膜太阳电池中的染料敏化剂[J]. *化学通报*, 2005, 68(5): 338—345.
- [19] O'Regan Brian C, Durrant James R. Kinetic and energetic paradigms for dye-sensitized solar cells: Moving from the ideal to the real [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(11): 1799—1808.
- [20] 蔡墨朗. 基于染料敏化太阳电池用界面修饰分子设计、合成和性能研究[D]. 合肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2013.
- [21] Rusu Camelia N, Yates John T. Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on TiO₂ [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(51): 12292—12298.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

Fang Xiaqin¹, Zhang Jia², Ding Yong¹, Mo Li'e¹, Xiao Shangfeng¹, Dai Songyuan^{1,3}

(1. Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The key materials for dye sensitized solar cells were compared and investigated through the experimental. The microstructure of TiO₂ porous films was optimized to improve the light harvesting. The dye was optimized to expand the spectroscopy response and therefore to enhance the photocurrent density. The open circuit voltage was increased by decreasing the film thickness and optimizing the electrolyte components. The fill factor was increased by improving the electron collecting. As a result, a power conversion efficiency of 11.12% was obtained.

Keywords: dye-sensitized; solar cell; optimization; efficiency