

柔性染料敏化太阳能电池研究进展*

王岳, 吴季怀, 范乐庆, 兰章, 肖尧明, 李清华, 黄妙良

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362021)

摘要 从柔性基底的选择、低温法制备纳米晶 TiO_2 薄膜、柔性对电极等几个方面介绍了柔性 DSSC 的研究进展, 重点评述了纳米晶 TiO_2 薄膜低温制备技术, 如低温烧结法、微波烧结法、水热法、紫外光照射法和加压法等的特点, 并展望了柔性 DSSC 未来的研究方向。

关键词 柔性染料敏化太阳能电池 柔性基底 二氧化钛薄膜 柔性对电极

Research Progress in Flexible Dye-sensitized Solar Cells

WANG Yue, WU Jihuai, FAN Leqing, LAN Zhang, XIAO Yaoming,
LI Qinghua, HUANG Miaoliang

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021)

Abstract The recent progress in flexible dye sensitized solar cell is presented. The progresses in the low temperature preparation technology of nano-crystalline TiO_2 thin films, such as low temperature sintering, microwave sintering, hydrothermal method, UV irradiation method and the compression method, are introduced and discussed. The future research direction of the flexible DSSC is predicted.

Key words flexible dye sensitized solar cell, flexible substrate, TiO_2 thin film, counter electrode

0 引言

染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)自 1991 年问世以来, 经过多年的发展, 其光电转换效率已高达 11%^[1,2]。DSSC 主要由导电基底、纳米多孔氧化物薄膜、染料敏化剂、电解质和对电极构成。其基底多为导电玻璃, 而玻璃具有质量大、易破碎等缺点限制了 DSSC 商业上的开发应用。用柔性导电塑料薄膜代替导电玻璃组装成柔性 DSSC, 具有质量轻、挠性好、抗冲击强、成本低、可进行各种形状或表面设计等优点, 并且可采用成卷连续生产, 快速涂布等技术进行大面积生产, 降低生产成本, 使得这种电池具有更强的竞争力, 成为近年 DSSC 研究的新热点^[3-6], 图 1 是柔性 DSSC 的实样相片^[7]。柔性 DSSC 目前的光电转换效率可达 1%~7%^[3-5,8-12]。

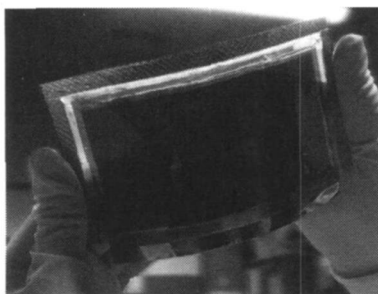


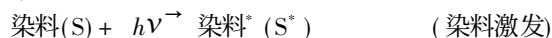
图 1 制备的柔性 DSSC 样品

Fig. 1 Example of flexible DSSC

本文简要概述了 DSSC 的基本结构和工作原理, 介绍了柔性 DSSC 电池各个组成部分的研究现状, 主要介绍柔性基底和柔性对电极的选择, 重点介绍纳米晶 TiO_2 薄膜的制备方法, 并对未来柔性 DSSC 的发展及应用进行了展望。

1 DSSC 的基本结构和工作原理

DSSC 主要由导电基底、纳米多孔氧化物薄膜、染料敏化剂、电解质和对电极等几部分构成。当 DSSC 的导电基底具有柔性时, 所组装的电池就是柔性 DSSC。其工作原理^[1,13-17]如图 2 所示, 电池依靠吸附在 TiO_2 纳米晶膜上的染料分子吸收太阳光能量, 使染料分子中的电子受激发跃迁到激发态, 激发态的电子将会快速注入到 TiO_2 导带中, 染料分子因失去电子变成氧化态, 注入到 TiO_2 导带中的电子在 TiO_2 膜中的传输非常迅速, 可以瞬间到达膜与导电基底的接触面, 并在导电基片上富集, 通过外电路流向对电极。处于氧化态的染料分子, 由电解质(电解质的选择随染料敏化剂的不同而不同, 主要由 I^- 和 I_3^- 组成)溶液中的电子供体(I^-)提供电子而回到基态, 染料分子得以再生。电解质溶液中的电子供体(还原剂)在提供电子以后, 形成 I_3^- 并扩散到对电极, 得到电子而还原。从而完成一个光电化学反应循环, 也使电池各组分都回到初始状态。具体过程可以用以下的式子表示^[18]:



* 国家高技术研究发展计划资助(2009A A 03Z2470974); 国家自然科学基金(50842027)

王岳: 男, 1983 年生, 硕士研究生。吴季怀: 男, 教授 E-mail: jhwu@hqu.edu.cn

TiO₂ 为颗粒状, 晶化良好, 并且呈现多孔结构。

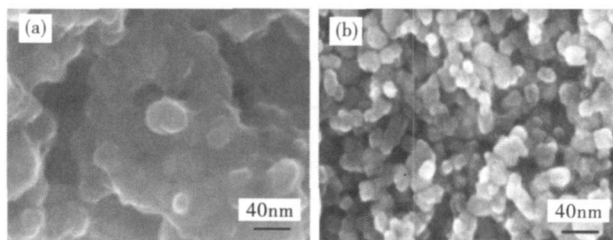


图4 TiO₂ 薄膜在水热前(a)和水热后(b)的 SEM 图

Fig. 4 SEM photographs of the TiO₂ thin films before (a) and after (b) the hydrothermal treatment

Li 等^[28] 在常压下用 100 °C 水蒸气热处理 TiO₂ 薄膜, 电池的效率也可达到 1.9%。常压下水蒸气热处理是低温制备 TiO₂ 薄膜的一种简便方法, 反应在常压下 100 °C 非密闭体系中进行, 这种方法有利于制备大面积的电池和大规模生产。

3.4 紫外光照射法

由于低温下制备的 TiO₂ 中有机物较多, 这势必影响电池的性能。在紫外光下, TiO₂ 具有催化降解有机物的性能, 从而利用紫外光照射法可去除 TiO₂ 薄膜中的有机物。

Zhang 等^[29] 以 P25、TTIP 和无水乙醇为原料制备 TiO₂ 薄膜, 经过紫外光处理后, 发现有机物含量降低, 电池的效率达到 4.00%。陶杰等^[30] 以一定浓度的 HNO₃ 溶液、P25、蒸馏水和聚乙二醇(PEG)为原料制备 TiO₂ 薄膜, 经过 150 °C 低温处理和紫外光照射后, 电池的效率达到 1.28%。我们课题组结合紫外光照射法和低温处理法, 组装出 3.4% 的柔性 DSSC^[23]。

紫外光照射法方法简单, 操作方便, 耗时短, 并且对除去 TiO₂ 薄膜中的残存有机物、提高电池的效率有一定的作用, 因此组装的 DSSC 的效率一般较高, 在制备低温 TiO₂ 薄膜时有很好的应用前景。

3.5 加压法

为了解决低温条件下二氧化钛薄膜与柔性基体粘着力差以及二氧化钛颗粒之间的接触不紧密、电子传导能力差的问题, 研究者们采用加压法制备低温 TiO₂ 薄膜^[12, 31-34]。

Hagfeldt 等^[31-33] 首先把加压法引入低温制备纳米二氧化钛薄膜, 电池的效率达到 3%。M Michael 等^[34] 充分利用高温条件下制备 TiO₂ 薄膜的颗粒接触紧密的优势, 将经过高温烧结过的多孔 TiO₂ 薄膜从镀金的玻璃上迅速地转移到已涂有 TiO₂ 粘结层的柔性基底上, 然后施加一定的压力制得 TiO₂ 薄膜, 电池的效率达到 5.8%。Takeshi 等^[12] 对制备的 TiO₂ 薄膜施加 100 MPa 的压力, 电池的效率达到 7.1%。另外, 在 TiO₂ 浆体涂于柔性基底之前对柔性基底进行 UV-O₃ 处理, 组装电池的效率由 7.1% 提高到 7.4%, 但电池的稳定性不好。

加压法增加了 TiO₂ 薄膜与基底之间的结合作用, 从而提高了电池的效率。而且相对其它方法, 使用压力法制备的 TiO₂ 薄膜所组装的 DSSC 的效率相对较高, 具有较好的应用前景。

制备 TiO₂ 薄膜的方法各有优缺点, 有时要结合两种或者两种以上的方法一起使用。电泳沉积法^[35]、化学气相沉积法^[36] 和喷溅沉积法^[37] 等也可用于低温制备 TiO₂ 薄膜, 但不是通用方法, 文献报道较少。

4 柔性对电极

目前, 柔性 DSSC 的对电极主要是用表面涂有铟锡氧化物导电层的聚酯为基底, 通过溅射在基底表面沉积少量的铂制备的^[4, 38]。虽然铂对提高电池的效率有一定的作用, 但是由于铂是贵金属, 增加了柔性 DSSC 的成本, 所以研究者们开始考虑用价格低廉、性能较高的碳^[39] 或者高分子聚合物^[40] 作为柔性 DSSC 的对电极。

最近, 胡志强等^[39] 报道了以炭黑和氯化聚乙酸乙烯酯为原料, 采用丝网印刷法制备了柔性 DSSC 的碳对电极, 且发现掺杂少量石墨粉能提高碳对电极的导电性, 电池效率达到 0.458%。Lee 等^[40] 也报道了用 PProDOT-Et₂ 取代铂作为柔性 DSSC 的对电极。结果表明, 柔性 DSSC 的效率达到 5.2%, 略高于以铂为对电极的 5.11%; PProDOT-Et₂ 高的比表面积和良好的催化活性有利于 I₃⁻ 的还原, 从而有利于电池性能的提高。

未来柔性对电极必然向价格低廉、性能较高的碳或者高分子导电聚合物对电极的方向发展。

5 展望

展望未来的柔性染料敏化太阳能电池, 可以从以下几个方面进行突破。

(1) 采用一些新技术, 如微波辐射法、紫外光照射法等, 制备高效有序 TiO₂ 薄膜应用到未来的柔性 DSSC 中, 从而提高电池的效率。

(2) 柔性基底材料的选择还有很大的发展空间。如果能在柔性基底材料上取得突破, 解决耐高温的问题, 柔性 DSSC 的应用将在不久的将来。

(3) 继续开发价格低廉、导电性能良好的高分子导电聚合物取代贵金属铂作对电极应用于柔性 DSSC 中。

虽然目前制备的柔性 DSSC 的光电转换效率普遍低于以导电玻璃为基底的 DSSC, 但是我们相信经过大家的不懈努力, 柔性 DSSC 的光电转换效率可以得到进一步的提高。在不久的将来, 柔性 DSSC 的应用前景也一定会相当广阔。

参考文献

- 1 Ó Regan B, Gätzel M. Low-cost high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films [J]. Nature, 1991, 353: 737
- 2 Gätzel M. Solar energy conversion by dye sensitized photovoltaic cells [J]. Inorg Chem, 2005, 44: 6841
- 3 Kado T, Yamaguchi M, Yamada Y, et al. Low temperature preparation of nanoporous TiO₂ layers for plastic dye sensitized solar cells [J]. Chem Lett, 2003, 32: 1056
- 4 Longo C, Freitas J, DePauli M A. Performance and stability

- of TiO_2 /dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2003, 159: 33
- 5 马廷丽. 新型有机太阳能电池塑料薄膜化的研究进展[J]. *化学进展*, 2006, 18(2): 176
 - 6 李成玉, 林原, 李学萍, 等. 热液法低温制备纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极[J]. *科学通报*, 2005, 50(6): 527
 - 7 Uchida S, Tomiha M, Takizawa H. Microwave sintering of nano TiO_2 for flexible dye sensitized solar cells [J]. *Electrochemical Soc*, 2004, 206: 206
 - 8 高岩, 胡志强, 李国, 等. 低温制备柔性染料敏化太阳能电池 TiO_2 薄膜电极[J]. *电子元件与材料*, 2007, 26(7): 4
 - 9 张凤, 陶杰, 陶海军, 等. 柔性 TiO_2 纳米管薄膜电极的制备及其光电性能[J]. *影像科学与光化学*, 2008, 26(3): 224
 - 10 Zhang D S, Downing J A, Knorr F J, et al. Room temperature preparation of nanocrystalline TiO_2 films and the influence of surface properties on dye sensitized solar energy conversion[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21890
 - 11 Nemoto J, Sakata M, Hoshi T, et al. All plastic dye sensitized solar cell using a polysaccharide film containing excess redox electrolyte solution [J]. *J Electroanal Chem*, 2007, 599: 23
 - 12 Takeshi Y, Nobuyuki T, et al. Highly efficient plastic substrate dye sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO_2 photoelectrodes[J]. *Chem Commun*, 2007, 45: 4767
 - 13 Smestad G P, Gretel M. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye sensitized nanocrystalline energy converter [J]. *J Chem Education*, 1998, 75: 752
 - 14 Cherepy N J, Smestad G P, Grätzel M. Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye sensitized TiO_2 nanocrystalline electrode [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 9342
 - 15 Nazeetuddin M K, Grätzel M. Conversion of light to electricity by cis X_2 bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge transfer sensitizers ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- and SCN^-) on nanocrystalline mononano-crystalline titanium dioxide electrodes[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6382
 - 16 吴季怀, 郝三存, 林建明, 等. 染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池研究进展[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2003, 24(4): 335
 - 17 孔凡太, 戴松元. 染料敏化太阳能电池研究进展[J]. *化学进展*, 2006, 18(11): 1409
 - 18 黄昉昉, 吴季怀. 高效染料纳米晶太阳能电池[J]. *材料导报*, 2000, 14(8): 57
 - 19 Ito S, Han L C, Rothenberger G, et al. High efficiency (7.2%) flexible dye sensitized solar cells with Ti metal substrate for nanocrystalline TiO_2 photoanode [J]. *Chem Commun*, 2006, 38: 4004
 - 20 陶杰, 汤育欣, 等. 以不锈钢为基底的柔性染料敏化太阳能电池及其制备方法: 中国, 200810242949[P]. 2009-06-03
 - 21 Zhang D S, Yoshida T, Yoshida T, et al. Hydrothermal preparation of porous nanocrystalline TiO_2 electrodes for flexible solar cells [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2004, 164: 159
 - 22 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: 5626
 - 23 肖尧明, 吴季怀, 李清华, 等. 柔性染料敏化太阳能电池光阳极的制备及其应用[J]. *科学通报*, 2009, 54(16): 2425
 - 24 Uchida S, Tomiha M, Takizawa H, et al. Flexible dye sensitized solar cells by 28GHz microwave irradiation [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2004, 164: 93
 - 25 Hart J N, Menzies D, Cheng Y B, et al. Microwave processing of TiO_2 blocking layers for dye sensitized solar cells [J]. *J Sol Gel Sci Techn*, 2006, 40: 45
 - 26 Hart J N, Menzies D, Cheng Y B, et al. A comparison of microwave and conventional heat treatments of nanocrystalline TiO_2 [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2007, 91: 6
 - 27 沐俊应, 徐娟, 等. 柔性染料敏化太阳能电池 TiO_2 薄膜的低温制备技术[J]. *化工新型材料*, 2007, 35(3): 31
 - 28 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: 1449
 - 29 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: 1228
 - 30 张凤, 陶杰, 董祥. 紫外处理低温烧结柔性 TiO_2 薄膜电极的性能研究[J]. *太阳能学报*, 2009, 30(2): 145
 - 31 Lindstrom H, Holmberg A, Magnusson E, et al. A new method to make dye sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 145: 107
 - 32 Lindstrom H, Holmberg A, Lindquist S E, et al. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates [J]. *Nano Lett*, 2001, 1: 97
 - 33 Boschloo G, Lindstrom H, Magnusson E, et al. Optimization of dye sensitized solar cells prepared by compression method [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2002, 148: 11
 - 34 Dürr M, Schmid A, Obermaier M, et al. Low-temperature fabrication of dye sensitized solar cells by transfer of composite porous layers [J]. *Nature Mater*, 2005, 4: 607
 - 35 Yum J H, Kim S S, Kim D Y, et al. Electrophoretically deposited TiO_2 photoelectrodes for use in flexible dye sensitized solar cells [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2005, 173: 1

(下转第140页)

- 生长实验研究[C] // 第二届多功能材料与结构国际会议论文集. 青岛, 2009: 1213
- 14 魏奎先, 马文会, 戴永年, 等. 冶金级硅真空蒸馏除磷研究[J]. 中山大学学报, 2007, 46(21): 70
 - 15 石湘波, 许志强, 施正荣, 等. 铸造多晶硅的吸杂[J]. 江南大学学报, 2006, 5(6): 750
 - 16 王书荣, 陈庭金, 刘祖明, 等. 多晶硅太阳能电池的吸杂实验研究[J]. 云南师范大学学报, 2001, 21(6): 43
 - 17 Boudaden J, Momma R, Loghmarti M, et al. Comparison of phosphorus gettering for different multicrystalline silicon[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2002, 72: 381
 - 18 Haarahiltunen A, Talvitie H, Savin H, et al. Modeling boron diffusion gettering of iron in silicon solar[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(2): 1902
 - 19 朱琳. 多孔硅对多晶硅太阳能电池中缺陷和杂质的吸除效应[J]. 太阳能学报, 2004, 25(4): 61
 - 20 Vinod P N. Porous silicon and aluminum co gettering experiment in p-type multicrystalline silicon substrate[J]. Sci Techn Adv Mater, 2007, 8: 231
 - 21 赵秀玲, 赵龙, 傅洪波, 等. 太阳能电池用直拉硅片中磷铝吸杂的应用研究[C] // 第八届全国光伏会议暨中日光伏论坛论文集. 深圳, 2004: 3
 - 22 赵秀玲. 磷铝吸杂及 HIT 晶硅太阳能电池高转换效率机理研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2005: 47
 - 23 夏玉山, 陈一, 宗祥福. 软损伤吸杂作用机构的分析[J]. 固体电子学研究进展, 2000, 20(2): 223
 - 24 Kuznicki Z T, Sidibe S, Morel J. Aluminum BSF profile realized by diffusion implantation and thermal annealing[C] // The 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 1997: 213
 - 25 Mahfoud K, Pivac B, Muller J C. P/ Al co gettering effectiveness in various polycrystalline silicon[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 1997, 46: 123
 - 26 Strehlke S, Bastide S. Optimization of porous silicon reflectance for silicon photovoltaic cells[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 1999, 58: 399
 - 27 程璇. 化学刻蚀法制备多孔硅的表面形貌研究[J]. 材料科学与程, 1999, 17(3): 27
 - 28 Adamian Z N, Aroutiounian V M. Investigations of solar cells with porous silicon as anti reflection layer[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2000, 64: 347
 - 29 Perichaud I, Floret F, Martinuzzi S. Limiting factors of phosphorus external gettering efficiency in multicrystalline silicon[C] // The Photovoltaic Specialists Conference. Louisville, KY, 1993: 243
 - 30 Hartley O N, Russell R, Heasman K C, et al. Investigation of thin aluminium films on the rear of monocrystalline silicon solar cells for back surface field formation[C] // The 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. New Orleans, 2002: 417
 - 31 Drabczyk K, Panek P, Lipinski M. The influence of porous silicon on junction formation in silicon solar cells[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2003, 76: 545
 - 32 陈金学, 席珍强, 吴冬冬, 等. 变温磷吸杂对多晶硅性能的影响[J]. 太阳能学报, 2007, 28(2): 160
 - 33 石湘波, 施正荣. 铝吸杂对多晶硅太阳能电池的影响[J]. 江南大学学报, 2006, 5(2): 252
 - 34 郭宽新. 冶金法制备的多晶硅热处理与性能研究[D]. 昆明: 云南大学, 2009: 43
 - 35 陈金学. 晶体硅太阳能电池材料的磷吸杂研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 21

(责任编辑 林 芳)

(上接第 134 页)

- 36 Miyasaka T, Kijitori Y, et al. Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 164: 189
- 37 Halme J, Saarinen J, Lund P. Spray deposition and compression of TiO₂ nanoparticle films for dye sensitized solar cells on plastic substrates[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2006, 90: 887

- 38 Haque S A, Palomares E, Upadhyaya H M, et al. Flexible dye sensitized nanocrystalline semiconductor solar cell[J]. Chem Commun, 2003, 24: 3008
- 39 李璞, 胡志强, 苏岩, 等. 丝网印刷法制备柔性染料敏化太阳能电池碳对电极[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(4): 274
- 40 Lee K M, Hsu C Y, et al. Highly porous PProDOT-Et₂ film as counter electrode for plastic dye sensitized solar cells[J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11: 3375

(责任编辑 林 芳)