染料敏化纳米薄膜太阳电池实验研究*

戴松元节孔凡太胡林华史成武方霞琴潘旭王孔嘉

(中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031) (2004年4月21日收到,2004年11月5日收到修改稿)

染料敏化纳米薄膜太阳电池 DSCs 的性能主要是由纳米多孔 TiO₂ 薄膜、染料光敏化剂、电解质、反电极(光阴极)等几个主要部分决定的.通过优化 DSCs 各项关键技术和材料的性能,并通过小面积 DSCs 的系列实验和优化组合实验来检测各项参数对 DSCs 性能的影响,获得在光照 1 个太阳(AM1.5)下,光电转换效率达到 8.95%.这为进行产业化制备大面积 DSCs 打下了良好基础.

关键词:染料敏化,太阳电池,优化,效率 PACC:8630J,7360F,8100,8610K

1.引 言

染料敏化纳米薄膜太阳电池(DSCs)研究的成 功是人类利用太阳能的一个重要进展,其原理与自 然界中光合作用的原理十分相近,随着半导体光电 化学的发展和纳米技术的进步 .DSCs 的研究在 20 世纪90年代初取得了突破,1991年 Grätzel 研究小 组¹¹把平板电极改换成纳米多孔电极以后,电池的 光电转换效率达到 7.1% 为 DSCs 的研究开辟了新 天地 使人们看到其在实际应用中的前景 特别是为 未来工业化生产提供了新思路,目前实验室电池的 最高光电转换效率已达到 11.04%^[2], 与此同时,工 业化生产可行性研究也在同时进行,并取得了较好 的成绩.瑞士洛桑高等工业学院(EPFL)在小面积 (面积小于1 cm²) 电池上取得最好的成绩, 荷兰国家 能源研究所(ECN)在条状电池(2.5 cm²)上取得的最 高光电转换效率达到 8.2%[3].大面积电池的研制 和产业化一直是这种电池发展和研究的难点 澳大 利亚可持续发展能源公司(STA)在 2002 年 10 月建 成了 200 m² DSCs 演示屋顶 集中体现了未来工业化 的前景[4].日本、瑞士和美国等一些公司也相继加入 产业化研究的行列,我国的 DSCs 产业化研究方面, 在中国科学院和国家科学技术部的领导和资助下, 经过近两年努力 研究水平已与世界相近 在大面积

DSCs 上取得了突破,制备出 15 cm × 20 cm 电池组件,并组装成 1.8 m × 0.8 m 的电池板,为下一步工业化生产打下了良好的基础.

2.DSCs 的优化实验研究

DSCs 主要由纳米多孔 TiO₂ 薄膜、染料光敏化 剂、电解质、反电极(光阴极)和透明电极几部分组 成^[5-7],各部分的优化组合对 DSCs 性能的影响较 大.本文通过对各部分的优化组合实验研究,以获得 较高性能的 DSCs.

2.1. 纳米多孔 TiO₂ 薄膜的优化组合

目前用于 DSCs 中的纳米多孔 TiO₂ 薄膜基本上 采用溶胶-凝胶的方法制备 ,其中在制备过程中的许 多参数 ,如热处理温度、热处理时间和溶液的前驱体 状况等都会对 DSCs 性能带来较大的影响 ,有的文 献^[s-11]对此已作过报道 . 也有采用别的氧化物半导 体薄膜和利用其他氧化物半导体掺杂的 TiO₂ 半导 体薄膜作为染料敏化光阳极 ,或利用表面包覆等技 术来改善光阳极的表面性能¹²⁻¹⁵¹. 总之 ,通过 TiO₂ 薄膜的优化可以达到提高电池性能的目的 . 本文则 主要对其中部分参数作一些优化研究 .

2.1.1. 纳米 TiO₂ 微结构的优化

通过对纳米 TiO, 多孔薄膜中一些影响微结构

^{*}国家重点基础研究发展规划(批准号:G2000028206)资助的课题.

[†] E-mail : sydai@ipp.ac.cn

的参数,如纳米颗粒的形貌、大小和孔隙率等的优化 来提高薄膜的性能.通过对制备纳米 TiO₂ 多孔薄膜 的前驱体的参数控制,达到控制多孔薄膜中微结构 的变化.图1为不同 pH条件下获得的纳米 TiO₂ 颗 粒形貌像.从图1可以看出,TiO₂ 颗粒形貌差别较 大 酸性条件下形成的 TiO₂ 颗粒呈正方体,而碱性 条件下形成的 TiO₂ 颗粒呈长柱形.这会使电池的性 能产生比较明显的差异.表1给出的是利用图1中 两种 TiO₂ 制备的薄膜组装电池的主要性能参数,如



开路电压 V_{ac} 、短路电流密度 I_{sc} 、填充因子 F 和光电转换效率 η .由表 1 可以看出 ,就 TiO₂ 多孔薄膜的整体性能而言 ,TiO₂ 前驱体在碱性条件下制备要比在酸性条件下制备略好一些 ,其中电流密度的差别比较明显.

表 1 TiO₂ 前驱体 pH 值对 DSCs 性能的影响

pH	$V_{\rm oc}/{ m V}$	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	F	$\eta / \%$
1.0	0.70 ± 0.02	13.50 ± 0.18	0.63 ± 0.01	5.95 ± 0.12
12	0.73 ± 0.02	14.62 ± 0.21	0.65 ± 0.02	6.93 ± 0.16



图 1 不同 pH 条件下获得的纳米 TiO₂ 颗粒形貌像 (a) pH = 1.0, (b) pH = 12

2.1.2. 纳米 TiO₂ 多孔薄膜宏观量的优化

在影响电池性能宏观量参数中,TiO₂薄膜的厚 度、薄膜的结构和薄膜的表面处理对电池性能参数 影响最大.图 2 为不同薄膜结构获得的电池性能参 数.图 3 为不同薄膜厚度(*L*)获得的电池光电转换 效率.通过对电池表面的处理(如 TiCl₄处理),可以 改变薄膜表面的性能,从而提高电池的整体性能,表 2 列出了 TiCl₄处理前后电池性能参数的变化情况.



图 2 不同结构的薄膜与效率的关系 (a)为透明单层膜(3 μm)(b)为不透明单层膜(3μm)(c)为透明单层膜(9μm)(d)为 不透明单层膜(9μm)(e)为多层膜(9μm)



图 3 TiO₂ 多孔膜厚度 L 与光电转换效率 η 的关系

表 2 TiCl₄ 表面处理纳米多孔 TiO₂ 薄膜对电池性能的影响

	$V_{\rm oc}/{\rm V}$	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\!\cdot\!{\rm cm}^{-2}$	F	$\eta / \%$
TiCl ₄ 表面处理前	0.70 ± 0.02	13.83 ± 0.15	0.65 ± 0.01	6.26 ± 0.12
TiCl ₄ 表面处理后	0.71 ± 0.02	15.44 ± 0.2	0.64 ± 0.01	6.94 ± 0.15

DSCs 的光吸收可以通过 TiO₂ 薄膜内的多次散 射和折射得到提高.有效散射需要一定量的大颗粒, 同时大颗粒的加入会降低薄膜的比表面积 S_{BET},从 而减少染料的吸附量.要提高对染料的吸附量,亦即 提高光吸收和光利用率,就要优化 TiO₂ 颗粒尺寸. 根据实验测试,得到 TiO₂ 纳米多孔薄膜的颗粒粒径 *d*,S_{BET}和孔洞体积 V_{hole}等参数,再通过模型¹⁶¹计算 后可获得不同纳米 TiO₂ 颗粒对染料分子的吸附量, 计算结果列于表 3.

表 3 不同纳米 TiO2 薄膜对染料吸附量的计算结果

d/nm	$S_{\rm BET}/{ m m}^2\cdot{ m g}^{-1}$	$V_{\rm hole}/{\rm mL}\!\cdot{\rm g}^{-1}$	吸附分子数/10 ¹⁶ ·m ⁻²
12	97	0.374	7.423
15	86	0.308	6.834
16	78	0.341	6.275
20	70	0.278	5.244

在纳米 TiO₂ 薄膜中掺入大颗粒的纳米 TiO₂ 粒 子,使光线在纳米 TiO₂ 薄膜内多次散射,光在薄膜 内的传输途径增加,增强了光的再次吸收,提高了对 光的利用率.从表 4 列出的 DSCs 实验结果可以看 出,掺入不同粒径的大颗粒 TiO₂ 会对 DSCs 性能带 来影响,当掺入的大颗粒粒径在 300 nm 左右时效果 最佳,DSCs 短路电流和效率都明显高于另外两种.

表 5 给出了 d = 300 nm 的 TiO₂ 颗粒不同掺入量 对 DSCs 性能参数的影响. 掺入量为 25% 的电池性 能要好于其他几种. 从实验结果来看 ,多孔膜的 S_{RFT} 也存在一个最佳值问题 不一定是越大越好.加入一定比例的大颗粒 TiO₂,虽然会降低多孔薄膜的 S_{BET},但会增加纳米薄膜对太阳光的利用率,同样也可以改善电池的性能.

表 4 大颗粒 TiO, 粒径对 DSCs 性能参数的影响

d/nm	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	$V_{\rm oc}/{ m V}$	F	$\eta / \%$
200	12.68 ± 0.21	0.75 ± 0.02	0.70 ± 0.02	6.66 ± 0.12
300	14.06 ± 0.25	0.74 ± 0.02	0.69 ± 0.01	7.18 ± 0.17
400	12.34 ± 0.18	0.76 ± 0.02	0.71 ± 0.02	6.66 ± 0.16

表 5 大颗粒在多孔 TiO2 薄膜中的比例对 DSCs 性能参数的影响

TiO ₂ 含量/%	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	$V_{\rm oc}/{ m V}$	F	$\eta / \%$
10	12.12 ± 0.19	0.75 ± 0.02	0.67 ± 0.02	6.09 ± 0.10
15	12.45 ± 0.20	0.75 ± 0.02	0.65 ± 0.01	6.07 ± 0.06
25	12.66 ± 0.16	0.76 ± 0.02	0.66 ± 0.02	6.35 ± 0.08
35	11.53 ± 0.17	0.74 ± 0.02	0.62 ± 0.01	5.29 ± 0.06

2.2. 染料光敏化剂的优化组合

在 DSCs 中,可以作为染料光敏化剂的染料种类 很多,现应用于 DSCs 的染料敏化剂主要有两类:一 类是无机染料,另一类是有机染料.无机染料主要是 羧酸多吡啶钌、磷酸多吡啶钌、多核联吡啶钌等钌的 配合物染料¹⁷³.其主要特点是具有非常高的化学稳 定性和较好的光谱性能.图 4 列出了几种比较有代





Z-907



图 4 几种典型的钌配合物染料结构图

表性的无机染料的分子结构图.其中以 N3,N719染料最为常用,它们同属于羧酸多吡啶钌染料.

羧酸多吡啶钌染料有着良好的吸附基团(羧 基),可以和纳米 TiO,表面很好键合,从而使得电子 的注入效率最高.其缺点是在 pH≥5 的水溶液中容 易从 TiO, 表面脱附. 1993 年, Nazeeruddin 等合成了 形如 $\operatorname{Ru}_{L_2} X_2$ (L = 2 '2-bipyridine 4 ,4 '-dicarboxylate acid X = Cl Br CN NCS 的系列染料敏化剂¹⁸.并用其中的 N719 染料作为敏化剂 报道了光电能量转 换效率达 10%, 1997 年 Nazeeruddin 等^[19]研制出了被 称为"黑染料(black dve)"的 N749 染料 结构为: (Bu₄N), Ru(H_{4-n}-tetpy)(NCS),(tetpy:三联吡啶三羧 酸 n = 1 - 3)] 以其作为染料敏化剂 在 2001 年获 得光电转换效率为 10.4%. 最近 Wang 等^[20,21]开发 了一种新型的两亲性羧酸多吡啶钌染料,使得染料 在纳米半导体表面的吸附性能有了较大幅度的提 高 增强 DSCs 的稳定性,磷酸多吡啶钌的最大特点 是在较高的 pH 值下,也不易从纳米 TiO, 表面脱附. Péchy 等^[22]研究表明:磷酸作为吸附基团的染料即 使暴露于 pH = 0-9 的水中,也不会脱附,但磷酸多 吡啶钌的最大缺点是分子中磷酸基团不能和多吡啶 平面很好共轭 电子激发态寿命较短 不利于电子的 注入

多核联吡啶钌的优点是可以通过选择不同的配

体,逐渐改变染料分子的基态和激发态的性质,从而 能使其吸收光谱与太阳光谱更好地匹配,增加对自 然光的吸收效率.多核联吡啶钌的缺点是在单核多 吡啶钌染料光吸收效率极低的长波区域,多核联吡 啶钌的天线效应并不能增加它的光吸收效率.而且, 此类染料由于分子体积较大,比单核染料分子更难 进入纳米 TiO₂ 的空穴中,单位面积上吸附的染料分 子数减少,从而限制了光吸收效率^[23].

纯有机染料的种类繁多,特点是成本较低、吸光 系数高、便于进行结构设计.由纯有机染料敏化的 DSCs的光电转换效率目前还较低,且染料的长期稳 定性也是个值得进一步探讨的问题,纯有机染料敏 化剂还很难与羧酸联吡啶钌类染料敏化剂相媲美. 目前在 DSCs 中有应用报道的有机染料有香豆 素^[24—26]、胡萝卜素^[27]、部花菁^[28]、卟啉^[29]、叶绿素^[30] 等天然的或者合成的染料.图 5 所示为几种香豆素 染料的分子结构图.应用香豆素染料作敏化剂,已经 获得了与 N719 染料接近的光电转换效率(7.7%), 代表了有机染料敏化的 DSCs 的新成果^[25].

迄今为止,很多研究小组已对染料的性能进行 了优化研究^[31-33],通过实验发现,染料光敏化剂在 DSCs 的应用中性能优越的是 N719,同时染料的纯 度、染料吸附量和染料吸附方式对电池性能还有一 定的影响.表6给出了染料 N719 纯化前后的电池性



能参数.从表6可以看出,染料纯化后电池性能得到 了很大的改善.表7给出了染料N719和N749及混合 使用的电池性能参数对比,虽然N749的可见光吸收 光谱比N719吸收光谱要宽,但电池性能并没有提高.

表 6 染料 N719 纯度对电池性能的影响

	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	$V_{ m oc}/{ m V}$	F	η /%
纯化前	10.12 ± 0.22	0.69 ± 0.02	0.66 ± 0.02	4.61 ± 0.1
纯化后	15.33 ± 0.25	0.72 ± 0.02	0.62 ± 0.01	6.84 ± 0.2

表 7 不同染料对电池性能的影响

	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	$V_{\rm oc}/{ m V}$	F	$\eta / \%$
N719	16.65 ± 0.26	0.70 ± 0.02	0.62 ± 0.16	7.23 ± 0.12
N749	14.93 ± 0.22	0.67 ± 0.02	0.60 ± 0.1	6.00 ± 0.1
N749/N719 = 1:1	16.12 ± 0.24	0.64 ± 0.02	0.56±0.13	5.77±0.15

2.3. 电解质的优化组合

在电解质中 溶剂是一个关键的因素 性能优良 而稳定的溶剂是电池实用化必不可少的条件, DSCs 中的溶剂除了应具备介电常数大、黏度小的条件外, 与 I, 的相互作用也是必须考虑的.由于 I, 本身的性 质 溶剂与 I, 的相互作用以 Lewis 酸碱作用(EPD-EPA 和色散力为主, EPD-EPA 作用的大小以溶剂的 给电子数 N。 值来衡量, 而色散力的大小可以用折 光率 n 来表示.由于两者都涉及溶剂分子的可极化 度 α ,所以在大多数情况下 N_a 和 n 的变化趋势是 一致的 ,即 N。 越大 n 也越大[34]. 适当增大溶剂与 I, 的相互作用可以有效地抑制暗电流而提高光电压, 如溶剂与 I, 的作用过强, 就意味着溶剂的极化度很 大 那么溶剂分子本身就有可能由于易被激发而变 得不稳定,从而影响电池寿命,同时还需要考虑的是 电解质体系与染料的可溶性,通过总体性能的考虑 和评价,目前腈类溶剂依然是液体电解质中性能最 好的.我们通常采用腈类物质作为电解质的溶剂,主 要是因为它的介电常数较大、黏度较小、N。值适中. 另外 腈基本身的键能很大,相对稳定性较好,现在 常用的腈类溶剂有乙腈、戊腈、甲氧基丙腈、戊二腈 等.表 8 为使用不同电解质溶剂获得的 DSCs 性能参 数 从实验电池的总体测试性能来看 ,乙腈、戊腈和 甲氧基丙腈的性能要优越一些.

在液体电解质中,碘盐阳离子也是影响电池效率的重要因素之一.阳离子在 TiO₂ 表面的吸附可以改变 TiO₂ 的表面能级,从而影响电子从染料激发态

表 8 不同电解质溶剂获得的 DSCs 性能参数对比

	$J_{\rm sc}/{ m mA}\cdot{ m cm}^{-2}$	$V_{\rm oc}/{ m V}$	F	$\eta / \%$
乙腈	12.6 ± 0.1	0.67 ± 0.01	0.66 ± 0.01	7.1 ± 0.1
3-甲氧基丙腈	12.4 ± 0.1	0.70 ± 0.01	0.63 ± 0.01	7.0 ± 0.1
戊腈	13.2 ± 0.02	0.68 ± 0.01	0.60 ± 0.02	6.9 ± 0.2
γ-丁内酯	11.7 ± 0.01	0.70 ± 0.01	0.63 ± 0.03	6.6 ± 0.2
间甲基苯腈	12.9 ± 0.2	0.67 ± 0.01	0.52 ± 0.02	5.8 ± 0.2
二甲基戊二腈	10.4 ± 0.1	0.67 ± 0.01	0.60 ± 0.01	5.4 ± 0.1
戊二腈	9.2 ± 0.1	0.70 ± 0.01	0.66 ± 0.02	4.9 ± 0.1
戊腈 γ-丁内酯 间甲基苯腈 二甲基戊二腈 戊二腈	13.2 ± 0.02 11.7 ± 0.01 12.9 ± 0.2 10.4 ± 0.1 9.2 ± 0.1	0.68 ± 0.01 0.70 ± 0.01 0.67 ± 0.01 0.67 ± 0.01 0.70 ± 0.01	0.60 ± 0.02 0.63 ± 0.03 0.52 ± 0.02 0.60 ± 0.01 0.66 ± 0.02	$6.9 \pm 0.$ $6.6 \pm 0.$ $5.8 \pm 0.$ $5.4 \pm 0.$ $4.9 \pm 0.$

注:电解质中其他组分为 0.1 mol·dm⁻³ I₂ ,0.5 mol·dm⁻³ HMII,

0.5 mol·dm⁻³ TBP 0.1 mol·dm⁻³ LiI. 光强为 78 mW·cm⁻².

到 TiO₂ 的传输.另外,阳离子还可以通过在 TiO₂ 表面的吸附改变 I⁻ 的氧化还原机制,加速上述反应. 所以,适当地选择阳离子的种类及浓度,可以有效地 改善电池的性能.实验证明,电解质中的碘盐以烷基 咪唑碘盐为最佳,可以获得较高的填充因子和光电 转换效率.常用的烷基咪唑碘盐主要是1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPII)1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII) 和1-甲基-3-己基咪唑碘(HMII),这些相同浓度的碘 盐溶液中的 I_3^-/I^- 的氧化还原性能以及它们对 DSCs 性能的影响,未见有很明显的区别,见图 6 和表 9).



图 6 烷基咪唑碘盐稳态伏安特性曲线

表 9 不同烷基咪唑碘盐(0.6 mol·dm⁻³)对 DSCs 性能的影响

烷基咪唑 盐碘	$V_{\rm oc}/{ m V}$	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	F	$\eta / \%$
MPII	0.72 ± 0.02	13.31 ± 0.20	0.64 ± 0.02	6.23 ± 0.10
HMII	0.73 ± 0.02	13.74 ± 0.18	0.65 ± 0.01	6.48 ± 0.15
DMPII	0.72 ± 0.02	13.80 ± 0.15	0.65 ± 0.01	6.48 ± 0.16

此外,在电解质溶液中适当地添加阳离子 Li⁺, 可以明显地增大光电流,如图 7 所示.

电解质中的其他成分,如添加剂叔丁基吡啶



图 7 加入 Li⁺ 前后的短路电流比较

(TBP)能够吸附在 TiO₂ 表面未完全配位的 T(Ⅳ)原 子上,减少 I₃⁻和 TiO₂ 导带电子的复合概率,从而提 高 DSCs 的性能(见表 10).

表 10 TBP 浓度对 DSCs 性能的影响

	TBP 浓度/	V / V	$I_{\rm c}$ /m $\Lambda_{\rm c}$ om $^{-2}$	F	~ 10%-
_	$mol \cdot dm^{-3}$	V _{oc} /V	$J_{\rm sc}$ / mA ⁺ cm	r	11.40
	0.00	0.55 ± 0.02	13.77 ± 0.2	0.56 ± 0.02	4.24 ± 0.1
	0.25	0.67 ± 0.02	13.75 ± 0.16	0.65 ± 0.01	5.57 ± 0.2
	0.50	0.72 ± 0.02	13.80 ± 0.24	0.65 ± 0.015	6.48 ± 0.25
	0.75	0.71 ± 0.02	13.77 ± 0.21	0.63 ± 0.02	6.44 ± 0.15
	1.00	0.70 ± 0.02	13.72 ± 0.16	0.60 ± 0.02	6.42 ± 0.21

2.4. 反电极的优化组合

反电极也称为光阴极,由透明导电氟掺杂 SnO₂ (SnO₂:F)膜构成,主要用于收集电子.反电极除了起 光阴极作用以外,另一个重要作用是催化作用,加速 I_3^-/I^- 以及阴极电子之间电子交换速度,这就需要在 反电极上镀一层 Pf(约 5—10 μ g/cm²). Pt 可以大大 提高 I_3^-/I^- 以及阴极电子之间的电子交换反应,另 外厚的 Pt 层还起着光反射作用.

可以通过多种途径获得 Pt 反电极,如采用电子 束蒸发、直流磁控溅射以及热解等方法,直接在导电 SnO₂ 膜上获得;也可以通过制作浆料,采用丝网印 刷的方法获得均匀的催化 Pt 层;还可以通过纳米自 组装技术也可以获得结构更为均匀的纳米 Pt 催化 层.用不同方法获得的 Pt 反电极,都能起到催化作 用,但性能略有区别.图 8 为反电极经过热解法镀 Pt 处理前后电极电阻的情况.从图 8 可以明显看出:键 Pt 后电极的电阻明显减少,而没有镀 Pt 的电极的电 阻相当大.图 9 为通过丝网印刷的方法获得反电极 的循环伏安特性,其交换电流密度达到 25 mA/cm², 满足 DSCs 的要求.



图 8 镀 Pt 对反电极性能的影响



图 9 丝网印刷 Pt 反电极的循环伏安特性测试

没有 Pt 层的透明电极(采用透明导电玻璃 (TCO)制作)的电荷传输电阻(R_{CT})非常大,它对防 止电池短路起着至关重要的作用.若把 Pt 电极在空 气中放置几天后,则发现电阻率从 2 $\Omega \cdot cm^2$ 升至 $100 \Omega \cdot cm^2$,电极电阻率明显增大的原因在于 Pt 层 被空气污染,而这种现象在电池中却不易发生.

2.5. 透明电极的优化组合

在 DSCs 中,透明电极 TCO,既要保证电池电流 的收集,又要保证可见光透射,这是一种矛盾的关 系.目前商业导电玻璃中导电薄膜主要有 SnO₂:F、 氧化铟锡(TTO)薄膜和掺杂的 ZnO 薄膜等,可见光 透过率在 70%—90%左右,方块电阻在 8—25 Ω.在 DSCs 的制备中,由于需要经过 400—600 ℃的烧结过 程,而 TTO 在 300 ℃以上其电阻率会迅速增加,以致 于无法满足 DSCs 的性能要求.目前 DSCs 中常用的 是以 SnO₂:F 为导电膜的导电玻璃.为了获得最佳电 池性能,就必须兼顾到透明电极的透光率和表面电 阻两项参数,对此作出一个折衷的选择.同时,也可 以采用提高导电玻璃表面绒度的方法来提高透光 率,这一点已在非晶硅太阳电池中得到验证.从表 11 可以看出, 导电玻璃表面电阻对电池性能有一定 的影响, 在同样条件下, 表面电阻小可见光透过率就低. 就总体性能而言, 表面方块电阻在 15 Ω 的导电 玻璃有较好的性能.

SnO_2 :F方块电阻/Ω	平均透光率/%	$V_{\rm oc}/{ m V}$	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	F	η /%	
30	78	0.69 ± 0.01	14.3 ± 0.1	0.61 ± 0.01	6.0 ± 0.25	
15	75.5	0.71 ± 0.01	14.9 ± 0.1	0.66 ± 0.01	7.04 ± 0.21	
8	72.6	0.70 ± 0.01	14.5 ± 0.02	0.675 ± 0.02	6.85 ± 0.18	

注 实验使用的导电玻璃为 LOF 公司产品 , 电池的正负电极均采用相同的导电玻璃.

3. 总 结

通过对 DSCs 中各个关键技术的优化和组合,可 以获得较高的光电转换效率.图 10 为我们综合了以 上各项技术的优势获得的 DSCs 伏安特性曲线(电池 有效面积为 0.21 cm²),电池光电转换效率接近 9%.

在 DSCs 中,纳米多孔 TiO₂ 薄膜、染料光敏化 剂、电解质、反电极和透明电极这些部分相互关联, 各部分的优化组合是影响 DSCs 性能的关键所在.在 现有的技术和研究基础上,实际的光电转换效率还 没有超过 12%,这与 DSCs 光电转换效率的理论计 算值(27%)相差较远.相信在今后的实验中,除了对 关键技术作进一步的优化组合外,还需提高部分材 料的性能,这也是未来取得突破的关键.



图 10 电池伏安特性曲线 曲线 *a* :光强 96.1% ,光电转换效率 8.95% ;曲线 *b* :光强 58.5% ,光电转换效率 9.18% ;曲线 *c* :光强 49.8% ; 曲线 *d* :光强 9.1% ;曲线 *e* :光强 1.3% .光强以一个太 (AM1.5)为单位

- [1] O'Regan B , Grätzel M 1991 Nature 353 737
- [2] Grätzel M 2003 J. Photochem. Photobio. C 4 45
- [3] Sommeling P M, Späth M, Smit H J P et al 2004 J. Photochem. Photobio. A 164 137
- [4] Robert F 2003 Science 300 1219
- [5] Dai SY, Wang KJ, Wu Q C et al 1997 Acta Energiae Sol. Sin.
 18 228 (in Chinese)[戴松元、王孔嘉、邬钦崇等 1997 太阳能 学报 18 228]
- [6] Dai SY, Wu QC, Wang KJ et al 1996 Acta Energiae Sol. Sin.
 17 220 (in Chinese)[戴松元、邬钦崇、王孔嘉等 1996 太阳能 学报 17 220]
- [7] Li X P, Zhang Z C, Li W Y et al 2002 Acta Energiae Sol. Sin. 23
 281(in Chinese)[李学萍、张正诚、李维盈等 2002 太阳能学报
 23 281]
- [8] Wang R B, Dai S Y, Wang K J 2002 J. Funct. Mater. **3** 296(in Chinese)[王瑞斌、戴松元、王孔嘉 2002 功能材料 **3** 296]

- [9] Wang R B, Dai S Y, Wang K J 2001 J. Graduate School CAS 18 28 (in Chinese)[王瑞斌、戴松元、王孔嘉 2001 中国科学院研 究生院学报 18 28]
- [10] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2003 Acta Phys. Sin. 52 2135 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2003 物理学报 52 2135]
- [11] Dai S Y , Wang K J 2003 Chin. Phys. Lett. 20 953
- [12] Palomares E , Clifford J N , Haque S A et al 2003 J. Am. Chem. Soc. 125 475
- [13] Diamant Y, Chen S G, Melamed O et al 2003 J. Phys. Chem. B 107 1977
- [14] Bedja I, Hotchandani S, Kamat P V 1994 J. Phys. Chem. 98 4133
- [15] Katoh R , Furube A , Hara K et al 2002 J. Phys. Chem. B 106 12957
- [16] Wang R B 2001 M. S. Thesis (Hefei: Institute of Plasma Physics, CAS) (in Chinese) [王瑞斌 2001 硕士学位论文(合肥:中国科)

学院等离子体物理研究所)]

- [17] Hou Y J 1997 Ph. D. Thesis (Beijing: Institute of Photographic Chemistry, CAS)(in Chinese)[侯原军 1997 博士学位论文(北 京:中国科学院感光化学研究所)]
- [18] Nazeeruddin M K , Kay A , Rodicio I et al 1993 J. Am. Chem. Soc. 115 6382
- [19] Nazeeruddin M K, Péchy P, Renouard T et al 2001 J. Am. Chem. Soc. 123 1613
- [20] Wang P, Zakeeruddin S M, Exnar I et al 2002 J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2972
- [21] Wang P, Zakeeruddin S M, Moser J E et al 2003 Nat. Mater. 2 402
- [22] Péchy P, Rotzinger P, Nazeeruddin M K et al 1995 J. Chem. Soc. Chem. Commun. 65
- [23] Kubo W , Kambe S , Nakade S et al 2003 J. Phys. Chem. B 107 4374
- [24] Kohjiro H , Kazuliro S , Yasuyo O et al 2001 J. Chem. Soc.

Chem. Commun. 569

- [25] Hara K, Tachibana Y, Ohga Y et al 2003 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 77 89
- [26] Hara K , Kurashige M , Dan-oh Y et al 2003 New J. Chem. 27 783
- [27] Frand G , Bard A J , Kispert L D 2000 J. Photochem. Photobio. A 130 49
- [28] Tingli M, Inoue K, Noma H et al 2002 J. Photochem. Photobio. A 152 207
- [29] Cherian S, Wamser C C 2000 J. Phys. Chem. B 104 3624
- [30] Kay A, Grätzel M 1993 J. Phys. Chem. 97 6272
- [31] Xie P H , Zhang L Q , Hou Y J et al 2000 Chin . J. Chem . 18 152
- [32] Xie P H, Wei T X, Hou Y J et al 2000 Inorg. Chim. Acta 308 73
- [33] Hou Y J, Xie P H, Wu K W et al 2001 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 70 131
- [34] Hara K, Horiguchi T, Kinoshita T et al 2001 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 70 151

Investigation on the dye-sensitized solar cell*

Dai Song-Yuan[†] Kong Fan-Tai Hu Lin-Hua Shi Cheng-Wu Fang Xia-Qin Pan Xu Wang Kong-Jia (Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 21 April 2004; revised manuscript received 5 November 2004)

Abstract

The key technologies in dye-sensitized solar cell, including nanoporous TiO_2 film, dye-sensitizer, electrolyte, platinum catalysis, and TCO glass, have been investigated, and we also optimized the different technologies with assemblying the small area dye-sensitized solar cells. About 9% photo-electric conversion efficiency has been demostrated in our lab under AM1.5 solar simulator. Our results show that there would be a possibility for commercial production based on our technologies.

Keywords : dye-sensitized , solar cell , optimum , efficiency PACC : 8630J , 7360F , 8100 , 8610K

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028206).

[†]E-mail: sydai@ipp.ac.cn