

大面积染料敏化太阳电池的实验研究^{*}

翁 坚 肖尚锋 陈双宏 戴松元[†]

(中国科学院等离子体物理研究所, 太阳能材料与工程研究室, 合肥 230031)

(2006 年 10 月 6 日收到, 2006 年 10 月 27 日收到修改稿)

通过对大面积染料敏化太阳电池的实验研究, 探讨了串联电阻对大面积染料敏化太阳电池光伏特性的影响问题, 给出了解决这一问题的有效方法. 在此基础上制作的大面积条状电池(0.8 cm × 18 cm)光电转换效率达到 6.89%, 而由此条状电池并联组成的大面积电池(15 cm × 20 cm)的效率接近 6%. 使得大面积染料敏化太阳电池的研究工作取得突破性进展, 迈出了实用化的关键一步, 为其工业化生产及商业化应用提供了理论和实验依据.

关键词: 大面积, 染料敏化, 太阳电池, 串联电阻

PACC: 8630J, 8270G, 8610K

1. 引 言

染料敏化太阳电池(dye-sensitized solar cell, DSC)作为新型太阳电池, 自 Grätzel 教授 1991 年在实验室小面积($< 0.2 \text{ cm}^2$)取得 7.1% 的光电转换效率以来^[1-8], 引起了越来越多的科学家重视, 在 2004 年该电池效率提高到 11.04%^[9], 目前日本 Sharp 公司宣布达到 11.1%^[10]. 由于 DSC 潜在的应用前景, 吸引了众多商业公司和研究机构投入大量的力量, 并加大了具有实用化意义的大面积电池的研究, 如: 澳大利亚 STI 公司在 2002 年 10 月建成的 200 m² 的 DSC 显示屋顶, 集中体现了未来工业化的前景^[11]; 荷兰国家能源研究所(ECN)完成的 10 cm × 10 cm 电池的效率高达到 5.8% (平均 4.5%)^[12], 使人们对未来产业化 DSC 研究充满了信心. 近些年来, 随着国内在太阳电池方面的研究一步步的深入, 太阳电池广泛受到关注^[13-16]. 我们小组近几年也加大了大面积 DSC 的研究力度, 在大面积 DSC 机理和工艺制作上做了大量的实验和研究工作, 对其他一些技术也进行了深入的探讨和研究, 制备出的单片 DSC(15 cm × 20 cm)的光电转换效率稳定在 5% 以上^[17, 18], 并建成 500 W 示范电站. 本文重点探索了我们在大面积 DSC 的最新研究成果.

2. DSC 的结构及物理模型

DSC 是一种化学电池, DSC 主要由以下几部分组成: 透明导电玻璃(TCO)、纳米多孔二氧化钛薄膜、染料、电解质和对电极等, 如图 1 所示. 电池中电子的收集和传输主要由导电膜来完成, 与之对应的物理模型^[10]见图 2, 其中的 R_1 为电解液与对电极的界面电阻, R_2 为 TCO 以及外电路的电阻, R_3 为电解液扩散阻抗. 三者之和等效为电池的串联电阻 R_s ($R_s = R_1 + R_2 + R_3$). 其中的 R_2 对电池的性能影响较大, 减少其阻值可以有效地改善电池的性能.

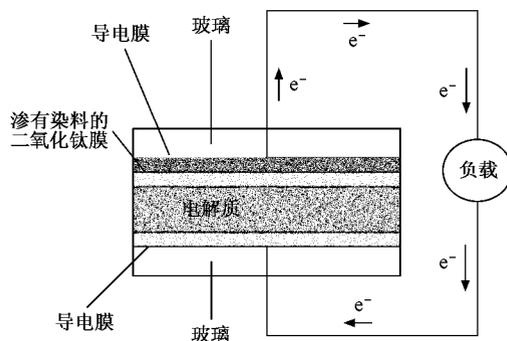


图 1 DSC 结构图

由于目前商业应用的导电玻璃表面方块电阻在 10Ω 以上, 其电阻对电池性能的影响较大, 在 DSC 实

^{*} 国家重点基础研究发展计划项目(批准号: 2006CB202600)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

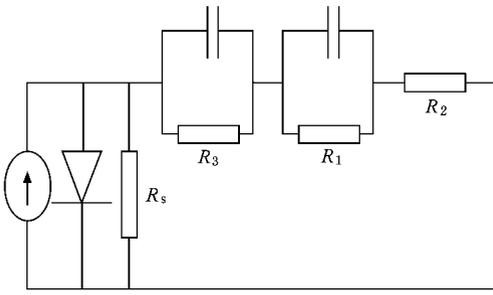
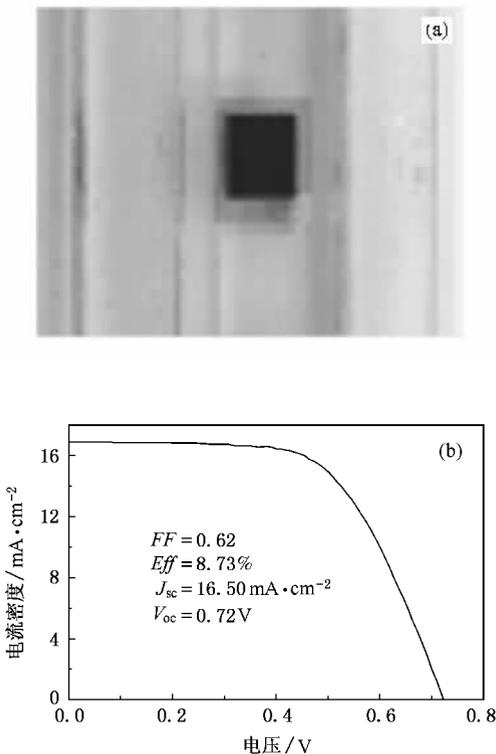


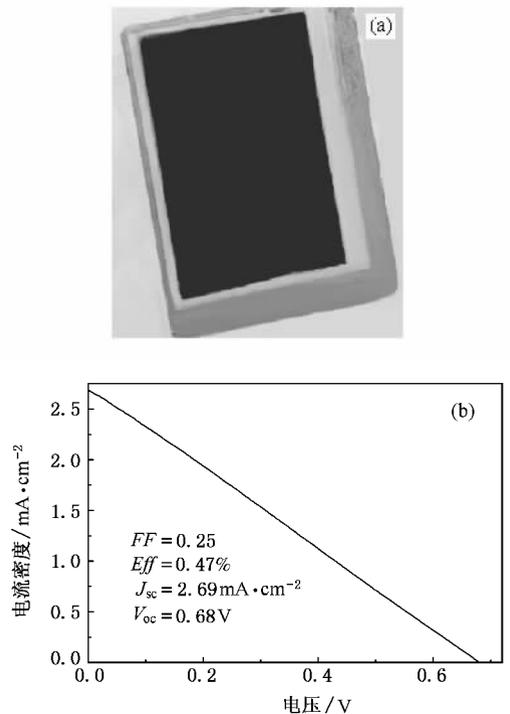
图2 DSC 电路物理模型图

验研究中,一般制作小面积电池,如目前较常用的 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的小面积电池,如图 3(a)所示,并通过伏安特性测试获得电池的性能参数.在 AM1.5 Air Mass 1.5 的英文缩写,AM1.5 是指温度为 25°C 时,太阳电池获得的总辐照度为 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 时(地球表面上的太阳辐射光谱)的条件下,其填充因子(工作曲线中可获得最大功率点上的电流电压乘积 $(I_{\text{opt}} V_{\text{opt}})$ 与 $I_{\text{sc}} V_{\text{oc}}$ 之比,它体现电池的输出功率随负载的变动特性) $>2\%$ 以上,光电转换效率达到 8.7% ,如图 3(b)所示.

图3 小面积 DSC($5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$)及其伏安曲线图

3. 大面积 DSC 结构设计

在 DSC 实用化研究中发现,随着电池面积的不断增大,电池的填充因子迅速减小,电池光电转换效率变小,无法达到实用化的要求.在小面积 DSC 中我们可以获得较理想的伏安特性曲线和参数,如开路电压 V_{oc} ,短路电流密度 J_{sc} ,填充因子 FF 和光电效率 η 等,填充因子可以达到 60% 以上.随着电池面积逐渐增大,如图 4(a),电池的面积达到 $60\text{ mm} \times 80\text{ mm}$,电池的伏安特性发生了明显的变化,几乎成为一条直线,如图 4(b).其中,与小电池相比,填充因子 FF 和光电转换效率 η 大大减小.从 DSC 物理模型可以看出,其主要原因是 TCO 表面电阻的影响,即电子传输路程太长,从而导致电子在传输过程中的损耗增大,体现为图 2 中的 R_2 增大.因此,要想在大面积电池中获得好的电池伏安特性曲线,获得更高的电池效率,必须减少电池中电子在 TCO 玻璃表面传输的损失.

图4 简单大面积 DSC($60\text{ mm} \times 80\text{ mm}$)及其伏安曲线

借鉴硅太阳能电池的实验经验,如果把图 4 所示大面积电池改为条状电池,就可以减少电子的传输距离,电池性能得到较大的改善.再通过印刷低电阻的栅电极,减小电子传输路径的电阻,使得电池的

性能接近小面积电池的性能。考虑大面积 DSC 的实用化,在优化设计的基础上,可以采用两种途径来减少电池内部电阻。一种是通过增加内部耐腐蚀电极的连接,把上述条状 DSC 串联成大面积实用化电池(如图 5 所示),另一种是通过印刷低电阻的栅网电极,同时对电极进行保护(利用高分子材料或玻璃,或陶瓷等覆盖电极表面)制备成内部并联的大面积 DSC(如图 6 所示)。二者都可以获得较为理想的电池伏安特性曲线。

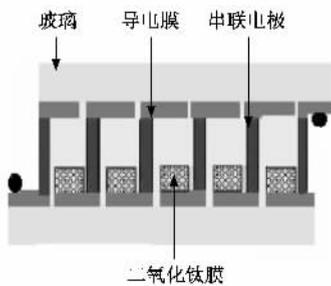


图 5 串联电池结构示意图

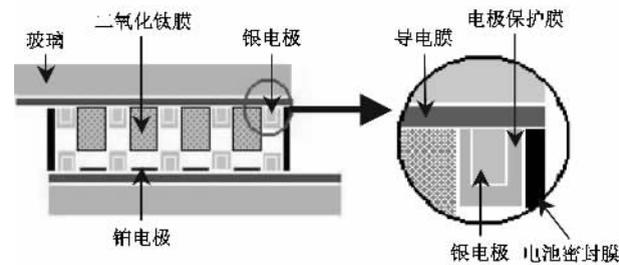


图 6 并联电池结构示意图

4. 结果与讨论

DSC 的测试条件:室内 25℃ 条件下进行,测试标准光源为氙灯(300SQ,中国科学院长春光机所制造,光斑面积 30 cm × 30 cm,光强不均匀性 < 3%, AM1.5, 100 mW/cm²). 光强采用标准单晶硅电池(国防 3004 校准实验室,编号:0035)校准。测试源采用数字源表(Keithley 2420, USA),由 Testpoint 伏安特性测试软件完成测试和数据输出。电池 R_{h} 的测试采用 IM6e(Zahner, Germany)电化学工作站测量。

在实验和测试过程中,考虑到 DSC 中电解质对电极性能的影响,特别是内部串联电池中,由于电极是直接和电池中的电解质接触,虽然采用了目前较为耐腐蚀的电极材料,如钛等,但由于大多数耐腐蚀

电极材料的电阻较大,同时在长期运行中电极稳定性等问题,在经过一系列的尝试和实验后,如澳大利亚 STI 公司 2003 年利用该设计建立的 200 m² 屋顶示范系统,确认在进一步解决电极电阻和稳定性之前,该设计很难达到未来实用化的目标。

目前研究最多的仍是采用内部并联的设计模式。在该设计中,电极材料可以采用前期研究较多的银、铝等硅电池中常用的电极材料。该电极材料的电阻非常小,材料与导电玻璃之间的接触性也较好,具有较高的稳定性。通过前期的实验研究,已证实该种设计的可行性。该设计中的关键是电极的保护材料和保护材料的稳定性。目前保护材料应用最多的是高分子材料:如易于应用的各种胶粘剂和易于成型的高分子薄膜材料^[19],以及可以烧结固化的玻璃材料或陶瓷材料^[20]。

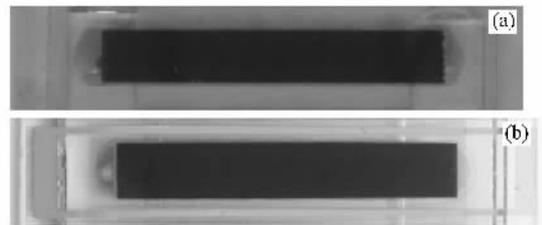


图 7 条状电池(8 mm × 50 mm)

本论文研究主要集中讨论各种设计参数对内部并联的大面积 DSC 性能的影响。在借鉴硅太阳电池成熟设计思路的基础上,把图 4 所示大面积 DSC 制作成由如图 7(a)所示(8 mm × 50 mm)的条状电池组成。由此减少了电子传输距离,从而减少了电子到达收集电极距离,改善电池的伏安特性。在优化栅网电极性能的基础上,栅网电极与电池的距离是一个比较关键的条件。表 1 给出了单边栅网电极与电池距离对电池性能的影响,以及相应电池参数的变化,可以看出距离越近,性能越好,但受到工艺技术的限制,太近会对工艺技术产生影响。

表 1 栅网电极与电池距离对性能参数的影响

距离/mm	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	FF	P_{m}/W	$\eta/\%$	R_{h}/Ω
1.0	0.695	10.764	0.539	0.015	4.026	1.243
2.5	0.694	10.833	0.521	0.014	3.916	2.037
4.0	0.693	10.833	0.512	0.014	3.839	2.495
5.5	0.690	10.833	0.510	0.014	3.809	2.927
7.0	0.687	10.833	0.475	0.013	3.537	3.586

由表 1 我们可以看出,随着栅网电极离电池越

来越近,电子在导电膜上的传输距离的减小,电池的 R_h 也呈减小趋势,填充因子和光电转换效率等参数随之增大.证明减小电子传输的距离,可以有效的减少电池的 R_2 ,改善电池特性.

表 2 为电池为银电极时, R_2 及电池性能的变化.由表 2 可知,增加银电极后,电池性能显著提高.短路电流密度 J_{sc} 显著增大,原因是电流在传输中损耗大为减小的缘故.填充因子 FF 增大一倍以上,电池效率明显提高,也是相同的原因.特别是在增加了双边银电极的 DSC(图 7(b)),其 FF 接近了小面积 DSC 的水平.由此证明设计合理的大面积染料敏化太阳能电池,完全可以实现效率最优化.

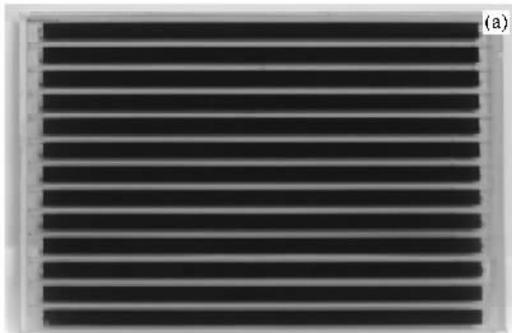


表 2 增加银电极前后的 R_h 及相关参数

电池编号	R_h/Ω	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	P_m/mW	$\eta/\%$
A1	7.234	0.733	2.434	0.252	1.623	0.452
A2	1.273	0.726	12.643	0.541	17.910	4.974

注:A1 无银电极;A2 有银电极

通过对 DSC 结构及电极材料的改进,可使有效面积为 $0.8\text{ cm} \times 18\text{ cm}$ 的单条电池效率增大到 6.89%,而由 13 块条状电池组成的如图 8(a)所示的 $15\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 大面积 DSC,有效面积为 187.2 cm^2 时,光电转换效率达到了 5.7%,如图 8(b)所示.虽然大面积 DSC 的转化效率较小面积($\leq 0.5\text{ cm}^2$)DSC 还有一定差距,但已接近商业化的阶段.

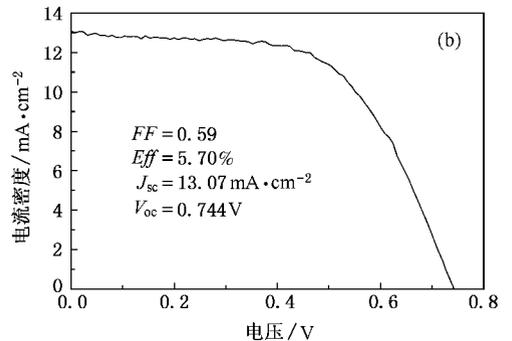


图 8 大面积 DSC 结构($15\text{ cm} \times 20\text{ cm}$)及伏安曲线

5. 结 论

通过长期的实验研究,发现在大面积 DSC 的制作过程中,当 TCO 电阻一定的情况下,通过优化电流传输距离及电极材料,来提高电池效率是一种有

效的办法.根据不同的电池面积、不同的导电膜电阻,我们可以通过设计不同的电池结构,选择不同的电极材料,优化电流的传输距离和降低传输路径的电阻,使得大面积高效 DSC 的制作成为可能.可以确信,在不远的将来,染料敏化太阳电池将会为人类提供清洁的能量.

- [1] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I *et al* 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382
- [3] Grätzel M 2001 *Nature* **414** 338
- [4] Nazeeruddin M K, Angelis F D, Fantacci S *et al* 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 16835
- [5] Hagfeldt A, Grätzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49
- [6] Han L, Chiba Y, Islam A *et al* 2006 *IPS-16 Uppsala Sweden*
- [7] Chiba Y, Islam A, Watanabe Y *et al* 2006 *Japan. J. Appl. Phys.* **45** 638
- [8] Green M A, Emery K, Kinget D L *et al* 2002 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **10** 355
- [9] Grätzel M 2004 *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **164** 3
- [10] Chiba Y, Islam A, Han L Y 2006 *Japan J. Appl. Phys.* **45** 638
- [11] Robert F 2003 *Science* **300** 1219
- [12] Späth M, Roosmalen J V, Sommeling P *et al* 2003 *3rd WCPEC*, Osaka Japan
- [13] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1899 (in Chinese)[张晓丹、赵颖、高艳涛等 2005 物理学报 **54** 1899]
- [14] Hu Z H, Liao X B, Diao H W *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2302 (in Chinese)[胡志华、廖显伯、刁宏伟等 2005 物理学报 **54** 2302]
- [15] Tian R Y, Yang R Q, Peng J B *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1032

- [16] Xu Y , Diao H W , Hao H Y *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 2397
- [17] Dai S Y , Wang K G , Weng J *et al* 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **85** 447
- [18] Hu L H , Dai S Y , Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
- [19] Xu W W , Dai S Y , Fang X Q *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜炜、戴松元、方霞琴等 2005 物理学报 **54** 5943]
- [20] Sastrawan R , Beier J , Belledin U *et al* 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 1680

Research on the dye-sensitized solar cell module^{*}

Weng Jian Xiao Shang-Feng Chen Shuang-Hong Dai Song-Yuan[†]

(*Division of Solar Energy Materials and Engineering , Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China*)

(Received 6 October 2006 ; revised manuscript received 27 October 2006)

Abstract

We have investigated experimentally the effect of series resistance to the dye-sensitized solar cell , and found a very effective way to improve the performance of the dye-sensitized solar cell. We have obtained a photo-electric conversion efficiency of 6.89% with the strip cell (active area $0.8 \times 18 \text{ cm}^2$), and 5.7% with the module ($15 \times 20 \text{ cm}^2$). It is an encouraging step forward in the research on the dye-sensitized solar cell module , and it may provide the theoretical basis as well as experimental data for future applications.

Keywords : large area , dye-sensitized , solar cells , series resistance

PACC : 8630J , 8270G , 8610K

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB202600).

[†] Corresponding author. E-mail sydai@ipp.ac.cn