

染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池*

孟庆波^{1,†} 林原² 戴松元³

(1 中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100080)

(2 中国科学院化学研究所 光化学重点实验室 北京 100080)

(3 中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)

摘要 文章介绍了一种新型的太阳能电池——染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池的基本工作原理、目前研究的重点和进展以及应用前景和存在的问题。文章指出,这种新型的太阳能电池以其制作简单并且具有进一步提高效率和降低成本的潜在优势,可以成为非晶硅太阳能电池的有力竞争者。

关键词 TiO₂ 多孔薄膜 染料敏化剂 太阳能电池

Dye sensitized solar cells

MENG Qing-Bo^{1,†} LIN Yuan² DAI Song-Yuan³

(1 State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(3 Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract We describe the basic principle and application prospects of a new type of solar cell, dye sensitized nanocrystalline thin film cells, which are quite different from traditional P-N junction solar cells. They are easy to produce, and with further improved efficiency and lower production costs promise to rival current amorphous silicon solar cells.

Key words nano-sized TiO₂ porous films, dye, solar cell

1 引言

1991年和1993年,瑞士的Michael Grätzel教授先后在Nature^[1]和Journal of the American Chemical Society^[2]上发表论文,报道了一种全新的太阳能电池——染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池。它制作方法简单,成本低,光电转换效率超过了10%。这一转换效率可以和非晶硅太阳能电池相比,并且也是目前唯一可以和非晶硅电池竞争的候选者。而这种基于纳米半导体晶体材料(TiO₂等)和工艺的新型电池因具有进一步提高效率和降低成本的潜在优势而一直得到高度重视,染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池已经成为太阳能电池研究领域的一个新的热点^[3-29]。国家科技部对这种新型太阳能电池的研究也非常重视,在国家重点基础研究发展计划和国家高技术研究发展计划中分别立项给予支持。我国的科学工作者在这一研究领域也做了大量具有自己特色的基础研究工

作。本文侧重介绍染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池的基本原理、目前研究的重点和进展、应用前景和存在的问题等。

2 基本原理

2.1 染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池的结构及工作原理

染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池主要由以下几部分组成:透明导电玻璃(TCO)、纳米(TiO₂)多孔半导体薄膜、染料光敏化剂、电解质和反电极。在太阳能电池中,光电转换过程通常可分为光激发产生电子空穴对、电子空穴对的分离、向外电路的运输等三个过程。图1给出了染料敏化纳米晶太阳能电池的工作

* 国家高技术研究发展计划(批准号2002AA302403)资助项目;中国科学院“百人计划”资助项目

2003-07-23收到初稿 2003-10-30修回

† 通讯联系人, E-mail: qbmeng@aphy.iphy.ac.cn

原理示意图,其中 S^* 为敏化剂的激发态, S^0 为敏化剂的基态, S^+ 为敏化剂的氧化态. 和传统的 p-n 结太阳能电池不同,在染料敏化纳米晶太阳能电池中,光的捕获和电荷的传输是分开进行的. 光的捕获是由染料分子完成的,染料分子吸收光子后,处在激发态的染料分子产生了中心离子到配体的电荷迁移(metal to ligand charge transfer, MLCT),电子通过配体注入到二氧化钛的导带,再通过多孔的二氧化钛薄膜传输到光阳极,从外电路通过负载传输到反电极,同时染料分子被电解质中的 I^- 离子还原,实现了电荷的分离. 电解质中的氧化还原电对将空穴传输到反电极,与电子复合,完成一个循环.

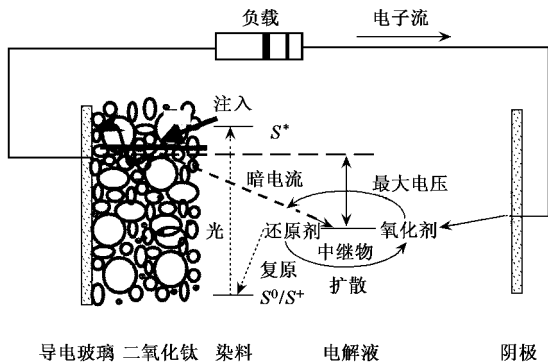


图1 工作原理示意图

由于纳米晶半导体内不存在空间电荷层,染料电池中的电荷高效分离不是靠空间电荷层实现的,而必须依靠控制各反应的速度常数来实现,即要使电子注入、染料还原等各正向反应速度远大于复合等各逆向反应速度.

2.2 染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池的动力学特性

图2所示纳米晶染料敏化太阳能电池中电子的损失反应 a b c 和人们希望的反应 1 2 3 之间的竞争,这是一个动力学平衡过程(激发、输运和复合):

(1) 激发态染料分子可以直接弛豫到它的基态. 这一过程就形成损失反应a. 这一过程与电子注

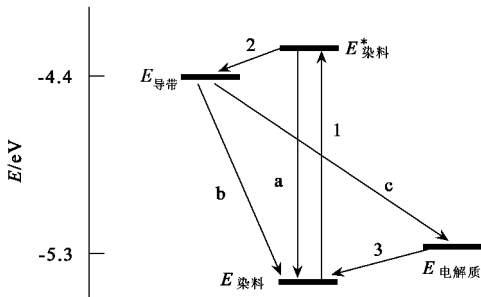


图2 纳米晶染料太阳能电池的动力学过程

入反应2相比,损失可以忽略不计,主要原因是相应的反应速度常数 k_2 和 k_a 相差太大 $k_2/k_a = 1000$. 在这一过程中,染料分子与纳米晶二氧化钛表面的直接键合是满足 $k_2/k_a = 1000$ 的关键因素.

(2) 导带中的电子可能被氧化态的染料分子捕获(反应速率常数是 k_b),这一过程就形成损失反应 b. 由于这一过程和电解质中 I^- 离子还原染料分子竞争,而后的速率常数是前者的 100 倍左右,即 $k_3/k_b = 100$,因而这一损失也是很小的. 在这一过程中, I^- 和 I_3^- 离子在纳米晶多孔膜中的高效传输是保证有充足的 I^- 离子参与竞争的关键因素. 所以优化纳米晶多孔膜的微观结构(如纳米晶多孔膜的孔径大小、孔径分布及孔径的连通性等)是非常重要的. 在一些准固体电解质体系中, I^- 和 I_3^- 离子的扩散系数小于液体,因此复合损失较大.

(3) 导带中的电子可能被电解质中的氧化成分(如 I_3^- 离子)捕获,这一过程就形成损失反应 c. 这一过程是纳米晶染料敏化太阳能电池中电子损失的主要途径. 为了减少电子复合损失,要在纳米晶和电解液之间加入绝缘覆盖层. 染料分子层本身即是绝缘隔离层. 实现染料分子的单层完全覆盖(修饰)纳米晶多孔膜表面,是减小导带中的电子被电解质中的氧化成分(如 I_3^- 离子)捕获几率的有效途径. 此外,用 Al_2O_3 等绝缘材料修饰 TiO_2 纳米晶也是减小复合的重要方法.

另外,染料分子的光谱响应范围和高的量子产率是影响染料敏化纳米晶太阳能电池的光子俘获量的关键因素.

3 目前研究的重点和进展

3.1 新型高效敏化剂的合成

开发新染料的主要目的是:使染料能在全可见光谱范围和近红外光谱区内吸收光子能量,并具有高的量子产率. 由于顺-二(硫氰酸根)-二(4,4'-二羧酸-2,2'-联吡啶)合钌(N_3)染料取得巨大的成功,世界上大多数科研小组的研究工作都集中在它的衍生物的合成上,如 Grätzel M, Arakawa H 和中国科学院理化技术研究所张宝文小组等^[2, 5-8, 26]. 对于钌染料,扩展吸收光谱主要通过增加钌染料分子的最高占据分子轨道(HOMO)的能级或降低钌染料的最低非占据轨道 LUMO 的能级. 这样就达到减小钌染料分子的前线轨道能级差的目的,进而扩展了染料分子的吸收光谱. 增加 HOMO 是通过改变钌上单配体的电负性来实现,而降低 LUMO 则是靠增

大联吡啶分子的共轭性来实现. 目前扩展吸收光谱的研究工作中存在的主要问题是吸收光扩展后, 由于 HOMO 增加, 染料与碘负之间的能量差减小, 染料的复原速度下降; 或在 LUMO 降低后, 电子向二氧化钛导带的注入速度下降, 总之, 两者都使 IPCE 下降, 总光电转换效率与 N3 相差不多. 进一步降低染料成本是另一研究的重点. 北京大学黄春辉小组在纯有机染料敏化方面做了富有成效的工作, 纯有机染料在长波长范围内有比较好的吸收, 最大的优点是它的成本低, 恰好可以弥补 N3 染料的不足. 但是, 纯有机染料由于没有 MLCT, 复合速度较快, 转换效率与 N3 相比还有较大差距. 虽然纯有机染料敏化太阳能电池的转化效率只有 1%—2%^[24], 它的成功合成, 为组装共敏化染料太阳能电池提供了可能^[27]. 将钌染料和有机染料的优点结合起来, 一方面提高了钌染料的光谱响应宽度, 又降低了钌染料的使用量, 降低了成本. 总之, 设计高效、廉价的染料是组装高效率低成本的敏化太阳电池的关键因素之一. 也是纳米晶染料敏化太阳电池研究领域的一个热点课题.

3.2 多孔膜的制备

多孔膜是纳米晶染料敏化太阳电池的骨架部分. 它不仅是染料分子的支撑和吸附载体, 同时也是电子的传输载体. 纳米晶多孔膜的最大特点是它具有大的总表面积, 如 10 μm 厚的纳米晶多孔膜的总表面积比其几何面积大 1000 倍. 另外多孔膜中的孔的连通性也是多孔膜结构的一个重要指标, 这关系到电解质中氧化还原电对的有效传输. 目前, 实验室中广泛使用的制膜方法有, 刮涂法 (doctor-blade)、旋涂法 (spin coating) 和逐层沉积法 (layer by layer deposition) 等. 若大规模工业化生产, 丝网印刷法 (screen print) 是最好的选择. 进一步优化纳米晶薄膜的孔率、孔径、比表面积、厚度等相应参数, 实现纳米晶多孔膜的微观结构的可控形成, 使之适合各种类型的电解质的填充是一个极具挑战性的课题. 同时, 对纳米晶多孔膜的进一步颈缩 (Necking) 化处理, 使之增大电导率和多孔膜的内表面的粗糙度等也是多孔膜制备的重点研究方向. 中国科学院物理研究所利用纳米晶三维周期孔组装的纳米晶染料敏化太阳电池, 开路光电压达到 0.9V. 图 3(a) 和 (b) 分别是用旋涂法和利用不同粒径纳米粒子的协同自组装方法得到的二氧化钛多孔膜的照片^[20-21].

从图 3(a) 可以看出, 多孔膜的孔径分布和连通性不好控制, 但是制备过程简单快速. 而图 3(b) 的

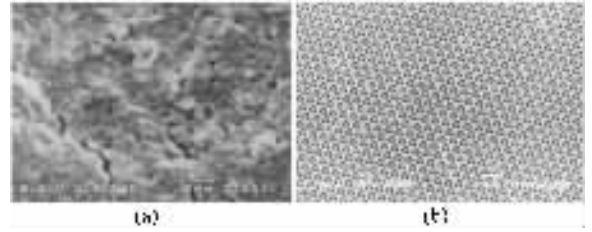


图 3 多孔二氧化钛薄膜的 SEM 照片

孔径均匀可控, 并且所有的孔都是连通的, 在这样的特殊结构中填充电解质后自然组成了相互渗透并且自身连续的大的接触界面 (large contact area between two interpenetrating individually continuous network)^[4]. 这是一个理想的多孔膜结构, 但是制膜成本高并且制膜的效率低. 发展一种新的制膜方法把两者的优点结合起来是今后制膜发展的一个重要方向. 利用半导体复合体系 (如二氧化钛、氧化铌、氧化锌、氧化锡和氧化铝等) 组装复合半导体多孔薄膜电极也是研究的重点.

3.3 电解质

电解质体系的主要功能除了复原染料和传输电荷外, 还能改变二氧化钛、染料及氧化还原电对的能级, 改变体系的热力学和动力学特性, 对光电压影响很大. 为提高电池的光电性能, 人们在电解质体系中进行了很多的研究工作, 得出了不少有意义的结果, 例如: 电解质的阳离子对体系的性能有影响, 阳离子体积小 (如锂离子、氢离子), 则光电流大, 光电压小, 体积大则相反. 溶液中加入碱性组分 (如氨、4-特丁基吡啶) 则会增加光电压; 另外有机电解质体系的电导率通常较小, 加入高电导率的组分 (如离子液体), 能提高电导率, 增加填充因子.

目前, 液体电解质中广泛使用的氧化还原电对是 I^-/I_3^- . 碘电对的主要问题是与染料的能级匹配特性不好, 使得电池的电电压损失较大, 光电压偏低. 而其他电对的反应动力学特性不好, 二氧化钛上电子向溶液的回传太快 (见图 2 中的 c 过程), 转换效率比碘对还要低. 研究制备出电导率和离子传导率高, 电极电位与染料能级匹配, 与二氧化钛纳米晶以及对电极界面结合性能良好的高分子固体电解质或准固态电解质是目前研究的重点课题之一.

由于液态电解质含有易挥发的有机溶剂, 对电池的长期稳定性有很不利的影响, 解决的方法是使用不挥发、稳定, 电导率高的离子液体, 或者加入高分子凝胶剂, 形成准固态的凝胶高分子, 这既保持了液体体系的高导电性和高转换效率, 又降低了溶剂

的挥发和渗漏,从而提高了寿命.中国科学院化学研究所在凝胶网络电解质研究方面取得较大进展.他们使用的液态预聚物、增塑剂和交联剂的混合物,对 TiO_2 纳米晶多孔电极有良好的浸润性,实现充分的填充,加热后形成不流动的网络凝胶.由于固化之后电解质与 TiO_2 电极界面接触良好,组装的准固态的 TiO_2 纳米晶太阳能电池的转化效率达到3.4%^[16].全固态电解质染料太阳能电池研究也是研究的热点课题,中国科学院物理研究所与日本东京大学合作利用融盐与p型CuI半导体的复合体系组装的固态染料太阳能电池的效率达到3.8%^[19].图4给出了融盐与CuI组成的复合电解质的SEM照片.从图4可以明显看出,纳米晶CuI周围包裹一层融盐层.这样的特殊结构,有利于实现CuI晶体的填充和收缩,提高了电池的寿命和效率.

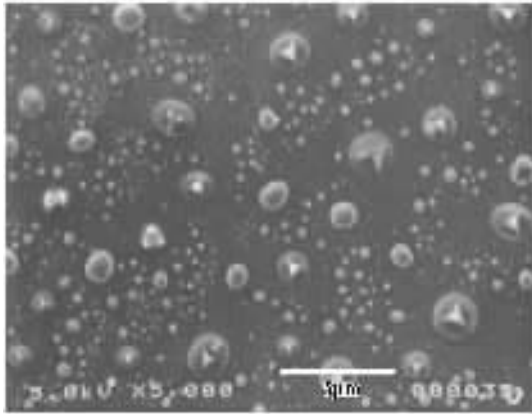


图4 复合电解质的SEM照片

北京大学、中国科学院理化技术研究所使用复合纳米晶半导体组装的小面积的液体纳米晶敏化太阳能电池转换效率达到世界先进水平^[28].

中国科学院等离子体物理研究所在高质量染料的批量合成、小面积染料电池的阵列集成(敏化太阳能电池组件)和纳米晶染料太阳能电池的封装等方面做了大量富有成效的工作.这些工作为大规模组装和生产染料敏化纳米晶太阳能电池打下了坚实的基础.

4 存在问题

染料敏化纳米晶太阳能电池目前存在的主要问题效率和稳定性的最优化.这包括两个方面(1)液体染料敏化太阳能电池的长期稳定性,主要是封装技术问题,解决电解质的泄漏和变性问题(2)固态电解质染料敏化纳米晶太阳能电池效率低的问题.

5 应用前景

如果固态准固态纳米晶染料敏化太阳能电池的效率能进一步提高,达到6%—8%的水平,或者能够解决液体纳米晶染料敏化太阳能电池的封装问题,由于其成本的优势,将具有广阔的应用前景.如从小型的远程的“独立应用系统”到包括建立集成功率供电和居民供电等.随着人们的环保意识的增强和太阳能电池的性价比的不断提高,太阳光伏电池的总装机功率必将快速增长.这其中包括建立集成功率供电和居民区供电等.同时世界许多国家的政府还鼓励使用这种环保的发电方式,尽管光伏电池的总装机容量和常规发电相比还只占很小一部分,但是它的发展前景是非常乐观的.

6 结束语

世界上的主要发达国家美国、日本、欧洲等都投入巨资建立相应的国家科研中心和相应的开发组织,力争在太阳能开发利用上占据有利地位.就我国的具体国情而言,过度地依赖化石能源,将对国家的能源安全构成威胁,我国在80年代是一个能源出口国,而进入90年代后,已成为一个能源的进口大户,动荡的国际社会及政治因素将直接影响到我国的能源稳定供应,影响到人民生活水平的提高和国家的稳定.因此,开发新的可持续能源对国家的长治久安、长期可持续发展是至关重要的.同时,太阳能利用研究项目不仅具有重大的战略意义,而且具有巨大的经济价值,因此国际上将这一新的能源体系称为太阳能经济.同时太阳能电池是21世纪高新技术角逐的重点领域之一.我们相信,在国家政策的有力扶植下,勤劳智慧的中国人,一定能迎来太阳能光伏电池研制的春天.

参 考 文 献

- [1] O' Regan B, Gratzel M. *Nature*, 1991, 353: 737
- [2] Nazeerudin M K *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 6382
- [3] Gratzel M. *Nature*, 2001, 414: 338
- [4] Wang P *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 125(5): 1166
- [5] Islam A *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A*, 2003, 158(2—3): 131
- [6] Hara K *et al.* *New J. Chem.*, 2003, 27(5): 783
- [7] Hara K *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, 145: 117
- [8] Yanagida M *et al.* *New J. Chem.*, 2002, 26: 963
- [9] Kubo W *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(18): 4374
- [10] Kubo W *et al.* *Chem. Lett.*, 2002, 948
- [11] Matsumoto M *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74: 387
- [12] Kumara G R A *et al.* *Langmuir*, 2002, 18: 10493
- [13] Tennakone K *et al.* *Physica E*, 2002, 14: 190

- [14] Tennakone K *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2000 ,77 :2367
 [15] Kumara G *et al.* Sol Energ. Mat. Sol. C. ,2001 ,69 :195
 [16] Li W Y *et al.* Chin. Sci. Bull. ,2003 48(7) 646
 [17] Dai S Y *et al.* Chin. Sci. Bull. ,1996 ,41 :1781
 [18] Dai S Y , Wang K J , Chin. Phys. Lett. ,2003 20(6) 953
 [19] Meng Q B , Takahashi K *et al.* Langmuir ,2003 ,19 3572
 [20] Meng Q B *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2000 77 4313
 [21] Meng Q B *et al.* Chemistry Materials ,2002 ,14 83
 [22] Huang Y Y *et al.* J. Phys. Chem. B ,2002 ,106 :10020
 [23] Meng F S *et al.* Synthetic Metals ,2003 ,137 :1543
 [24] 黄春辉等,光电功能超薄膜. 北京:北京大学出版社,2001. 378[Huang C H *et al.* Ultra Thin Films for Optics and Electronics. Beijing :Peking University Press 2001. 378(in Chinese)]
 [25] Wang Z S *et al.* Sol Energ. Mat. Sol. C. ,2002 71 :261
 [26] Wang Z S *et al.* New J. Chem. ,2000 ,24 :567
 [27] Zhang D S *et al.* J. Photochem. Photobiol. A ,2000 ,135 235
 [28] Wang Z S *et al.* Chem. Mater. 2001 ,13 678
 [29] 耿新华,孙云,王宗畔等. 物理,1999 ,28 :96[Geng X H , Sun Y , Wang Z P *et al.* Wuli(Physics) ,1999 ,28 :96(in Chinese)]

· 物理新闻和动态 ·

第 5 届欧洲流体力学会议简讯

三年一次的第 5 届欧洲流体力学会议(第 1 届,1991 年,英国剑桥;第 2 届,1994 年,波兰华沙;第 3 届,1997 年,德国哥廷根;第 4 届,2001 年,荷兰安侯温),最近在法国南方边陲(近西班牙)的(法国航天基地)城市图鲁斯(Toulouse)召开.会议时间为 2003 年 8 月 24 日至 2003 年 8 月 28 日.大约有来自世界各地的 530 位科学家参与此次盛会,发表他们最新的成果.本届会议主席为法国科学家 Magnaudet J 博士.

大会的学术报告有(1)欧洲流体力学奖章报告:Moffatt H K(IUTAM 的现任会长,英国剑桥大学教授),题目 Navier-Stokes 方程及有限时间的奇异性问题(2)大会邀请报告一共有 8 人,分别是:两位英国大学教授(剑桥/爱尔兰),Peake N(题目:涡轮机械中的声学)和 Weaire D(题目:泡沫流动);法国大学研究院(巴黎)教授 Candel SM(题目:在燃烧中的流体动力学);法国科学院教授 Quere D(题目:惯性毛细现象);俄罗斯新西伯利亚研究院教授 Kachanov Y S(题目:边界过渡层内的回响问题);德国航天研究院(哥廷根)教授 Koch W(题目:在开放系统中剪切层的激发共振与反馈循环);荷兰 Twente 大学教授 Lohse D(题目:在颗粒动力学中的空隙、射流和团簇);美国加州大学教授 Melville W K(题目:海洋上层的流体动力学,波的边界层)(3)一般报告,共有 68 个分组[如:空气声学、涡旋失稳、界面现象、光与声(光学法)、光与声(声学法)、波动现象、微流体学、生物流体、生物微流体动力学、聚结与崩裂、湍流结构、理论流动控制、大气涡旋、气泡流、相变化现象、雾化与混合、粒子动力学、湍流色散、失稳理论与分析、大气湍流等]]分散在 5 天内,每天同时有 8 个组在不同的会议室内进行报告,其中较热门的专题是:颗粒流动,重力波,界面失稳,微重力(热毛细流动)等(4)张贴报告,共有 15 个分组(分散在 3 天内,每天同时有 5 个组进行张贴报告).

大部分的一般报告来自英国、德国、俄罗斯、荷兰、美国等欧洲国家,亚洲地区仅有印度、日本、中国等地(呈现个位数)的科研人员作报告.本人是中国大陆地区唯一被接受的作一般报告的代表,中国香港地区有一位被接受的作张贴报

告的代表未与会.来自中国大陆,但现在在瑞士、德国、英国、荷兰工作、学习的专家有 5 位与会.

从本次会议的专题分组安排及笔者的与会观察,可以感受到传统流体物理科研工作者的创新渴望[利用核物理和高能物理实验技术以及原子和分子物理实验技术来分析气/液、固/液交互作用,如小气泡的生成,极短时间内的时空衍化,泡沫、颗粒流与相变(涉及统计、非线性物理),粒子在湍流、火焰内的运动,复杂界面的时空衍化,纳米尺度范围的流体物理,连续介质模型在流体物理问题中应用的极限等]与多学科(如生物、化学、电子、环境、材料等科学)交叉的强烈意图;当然,未得到合理解释的传统湍流问题仍是本次会议一般报告中的主要专题(约占了 9 个分组,但未明显地出现在大会邀请报告内,似乎是近期内未有重大发展),但与大会邀请报告中新的物理方向有关的内容的分组则至少有 24 个,这些将会是未来研究的主流,它们是与生活环境、生命医学、材料制造、能源再生等息息相关的流体科学,对它们进行研究,一方面能改善人们的食衣住行等生理、物质状态,又能丰富人们的思维,稳定人类的心理状态!

本次会议结束后,学术委员会在与会且注册的一般及张贴报告者中,就报告的内容、表达能力等标准,分别选出一位年轻科学家(30 岁以下)给与奖励.此次两位得奖者是:一般报告来自荷兰 Twente 大学的 Marmottant P(法国籍)(题目:How ultrasound driven bubbles act on lipid membranes');张贴报告来自德国 Darmstadt 大学的 Guenther S(女性)(题目:Vibrating grid turbulence scaling laws in inertial and rotating systems').

由于欧盟的正式运作已有多多年,在欧洲,跨国度科技合作已是主流,冲破本地经费短缺、人才外流、旧环境约束等限制,中国与欧盟的科技交流及合作应该注意此点(不再是中国与欧洲中某一国家).最后,与会的各主要欧洲国家代表选定下一次(第 6 届,2006 年)开会地点,瑞典的首都 Stockholm.有兴趣投稿与会的国内科研人员届时(2005 年)不妨留意相关网页的消息.

(西北师范大学物理系 朱光华)