

染料敏化太阳能电池器件的研究进展*

周娜 张一多 孙惠成 秦达 罗艳红 李冬梅^{††} 孟庆波[†]

(中国科学院物理研究所 清洁能源实验室 北京 100190)

摘要 染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSCs)作为一种新型的薄膜太阳能电池,是目前光伏电池领域的一个研究热点.文章首先介绍此类电池的基本结构、工作原理、影响电池性能的关键材料及其最新研究进展,而后重点分析了器件集成的设计模式,并对各种模式的研究进展与存在的问题进行了探讨.

关键词 染料敏化太阳能电池, 电池模块, 设计

Dye-sensitized solar cell devices

ZHOU Na ZHANG Yi-Duo SUN Hui-Cheng QIN Da

LUO Yan-Hong LI Dong-Mei^{††} MENG Qing-Bo[†]

(Renewable Energy Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract The study of dye-sensitized solar cells (DSCs) has become an important research field for photovoltaic device development. We present a brief description of their basic structure, principle of operation, and essential component materials, as well as recent research progress. Emphasis is placed upon the design of DSC modules. Recent developments and problems are reviewed.

Keywords dye-sensitized solar cell, module, design

1 引言

21世纪,全球面临着传统化石能源短缺及其造成的环境污染等问题^[1].发展新能源和可再生能源技术是解决能源危机、促进经济和社会可持续发展的必经之路.太阳能是一种取之不尽、用之不竭的清洁能源,它的开发和高效利用越来越受到重视,而太阳能电池是实现太阳能高效利用的重要方式.目前,硅基太阳能电池的发展最为成熟,占据着太阳能电池的主要市场,但它存在生产成本较高、生产过程耗能大且污染环境等问题,使得硅基太阳能电池目前还不能与传统化石能源相竞争.因此,开发高效率、低成本、环境友好的新型太阳能电池已成为众多科学工作者努力的方向,染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSCs)就是其中之一.

1991年,瑞士联邦工学院Grätzel教授领导的课题组以钌联吡啶配合物为光敏化剂,以多孔纳米TiO₂薄膜为光阳极,制备了第一块纳晶染料敏化太

阳能电池(DSCs)^[2].从此,DSCs电池以其相对低廉的成本和简单的制造工艺引起了人们极大的兴趣,并被认为是具有发展前景的新型薄膜电池之一,在全世界掀起了研究热潮.与硅电池相比,DSCs电池可以做成透明电池或彩色电池,具有很强的装饰性,且对弱光具有很好的响应,还可以制成便携式柔性电池.这些特点表明,DSCs电池具有很好的应用前景.目前,实验室研制的小面积DSCs电池的光电转换效率已经超过了11%^[3].与此同时,国内外各企业和研究机构也都在积极开展电池产业化的探索和研究.DSCs电池模块最高效率(窗口面积效率)也在逐年增加:1998年,德国INAP研究所(Institut

* 国家自然科学基金(批准号:20725311, 20673141, 20703063, 20721140647, 51072221)、国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03Z341, 2009AA033101)、中国科学院“百人计划”及知识创新工程(批准号:KJCX2-YW-W27, KG CX2-YW-363, KG CX2-YW-386-1)资助项目
2011-04-13收到

† Email: qbmeng@iphy.ac.cn

†† Email: dmli@iphy.ac.cn

für Angewandte Photovoltaik)开发的模块效率仅为4.7%^[4];2005年和2007年,日本夏普公司将模块效率分别提高到6.3%^[5]和7.9%^[6];2008年,日本夏普公司索尼公司先后研制出效率为8.2%的电池模块^[7];2009年,索尼公司制备出效率达到8.5%的电池模块^[8];2010年,索尼公司通过8块小面积电池并联,使得电池模块效率高达9.9%^[3],这是目前最高效率的电池模块。

本文首先介绍 DSCs 电池的基本结构、工作原理以及影响电池性能的关键材料的最新研究进展,然后重点分析器件集成的设计模式,并探讨每种模式的优点和存在的问题,最后阐述 DSCs 器件的制备工艺流程及稳定性。

2 染料敏化太阳能电池的结构和工作原理

典型的 DSCs 电池具有三明治式的结构,主要由沉积在透明导电玻璃基底上的纳晶多孔半导体光阳极(最常见的是 TiO_2)、光敏化剂、载流子传输材料(一般含有 $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ 氧化还原电对)、对电极(最常用的是金属 Pt 沉积在导电衬底上)等 4 种关键材料构成。其工作原理如图 1 所示,当染料分子吸收光子后,电子由基态跃迁到激发态,再注入到 TiO_2 导带中,并生成氧化态的染料正离子。注入到 TiO_2 导带的电子通过扩散被收集到导电玻璃基底,再经过外部回路做功返回到对电极,电子在对电极处通过 Pt 的催化作用,将 I_3^- 离子还原为 I^- 离子。 I^- 离子再将氧化态的染料正离子还原,从而完成一个电池的循环。在电池的工作中,还存在着光生电子与氧化态染料或者与电解液中的 I_3^- 离子复合,即暗反应。暗反应对电池性能的影响不容忽视。实际上,DSCs 电池的工作原理是模拟了自然界的光合作用,即电池对光的吸收是通过吸附在 TiO_2 表面的染料来实现的,而电荷的分离和传输则是通过动力学反应速率来控制的,这是 DSCs 电池与 p-n 结太阳能电池的最大区别。

对于 DSCs 电池来讲,敏化剂、纳晶多孔光阳极、载流子传输材料以及对电极材料的选择和优化对于电池的光电转换效率至关重要。为了提高电池性能,不仅要电池的每个部分进行优化,还必须充分实现各部分的协同优化。下面,我们对电池中关键材料的研究进展做简单介绍。

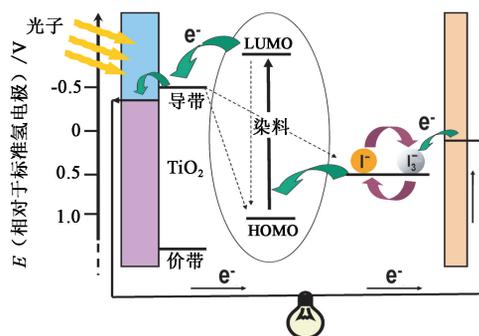


图 1 染料敏化太阳能电池工作原理图

2.1 染料敏化太阳能电池关键材料的研究进展

纳晶多孔薄膜是 DSCs 电池的核心之一,它是染料分子的载体,同时也起到传递光生电子的作用。二氧化钛(TiO_2)是 DSCs 电池中使用最广泛的光阳极材料,它的优点是价格便宜、无毒、稳定,且抗腐蚀性能好。目前,高效率的 DSCs 电池都是以 TiO_2 多孔薄膜为光阳极^[9-11]。与 TiO_2 单晶(平板)电极相比,高比表面积的纳米 TiO_2 多孔膜能显著增加染料分子的吸附量。正是这种纳晶多孔薄膜电极的引入,极大地促进了此类电池的发展^[2]。此外,其他纳晶半导体材料,如 ZnO ^[12, 13], SnO_2 ^[14], SrTiO_3 ^[15] 等,也被用于制备电池的光阳极,但是,目前基于这些材料的电池效率普遍不高。同时,人们采用不同形貌的 TiO_2 纳米材料(如纳米线^[13]、纳米片^[16]、纳米棒^[17]、纳米管及阵列^[18, 19]等)来制备光阳极,以提高电子在光阳极中的传输速度,减少复合,提高电池性能,但总的来讲,这些不同形貌纳米材料制备的电池效率目前也还没有能够超过基于 TiO_2 纳米颗粒的电池,这个问题值得人们深入研究和探索。

染料又被称为电池中的光子马达,它直接影响光的利用效率和电子在光阳极表面的注入效率以及界面复合等。目前广泛使用的染料仍然是羧基取代吡啶钌配合物,一般高效率的 DSCs 电池所使用的染料是黑染料和 N719 染料,但是,由于钌染料价格昂贵,并不利于 DSCs 电池的产业化发展。因此,开发廉价、高效和稳定的新型染料至关重要。有机染料是一个重要的发展方向,Bessho 等最近报道了一种卟啉类有机染料的光电转化效率达到 11%^[20]。无机半导体量子点敏化太阳能电池发展也很迅速,窄禁带无机半导体量子点(如 CdS , CdSe , PbS , CdTe 等)表现出一些独特性质,如消光系数高、带隙可调和多激子效应等。基于这些特点,量子点染料敏化电池(QDSCs)已成为 DSCs 电池研究领域的新热点。最近,我们研究组通过协同优化 TiO_2 光阳极结构、量子

点沉积条件^[21]、电解质^[22]和对电极^[23],采用 CdS^[24]和 CdSe 共敏化,使电池的光电转换效率接近 5%^[21],为目前世界上 QDSCs 电池的最高效率之一。

电解质在 DSCs 电池中担负着输运电荷和还原染料的作用.在实际应用中,电解质的渗透性、电导率、化学稳定性和光稳定性等对电池的光电转换效率、稳定性和寿命都将产生非常大的影响.目前,最常用的电解质体系仍然是由腈类溶剂、氧化还原电对 I^-/I_3^- 和添加剂组成的液态电解质.其中 4-叔丁基吡啶等添加剂有利于降低暗反应,提高电池的开路电压和填充因子.虽然液态电解质具有流动性好、离子扩散速度快、电池效率高等优点,但是由于乙腈类溶剂易于挥发和电解液易泄露等问题,在电池实际应用时具有很大的局限性.因此,发展准固态和固态电解质成为解决此类问题、提高电池稳定性的最重要的选择.基于离子液体、聚合物、加成化合物等的各种固态、准固态电解质的研究工作均有报道^[25-28].我们研究组在这一方面,尤其是在低成本、环境友好的固态、准固态电解质方面做了一系列探索性的工作^[28-36].此外, I^-/I_3^- 氧化还原电对对绝大多数金属的腐蚀性较强,对可见光有一定的吸收,并有一定的蒸汽压,这些缺点不利于电池稳定性的提高.因此,人们开始寻找高效和稳定的新氧化还原电对,国内外一些研究组已经开展了这方面的工作^[37-39].

对电极在 DSCs 电池中的主要作用是接受外电路的电子以及将电极表面的 I_3^- 离子还原,以保证电池正常工作.目前,铂对电极的催化活性高,且耐腐蚀能力很强,是 DSCs 电池中研究和应用最为广泛的对电极,但由于铂的价格高,且储量有限,不利于进一步降低电池的成本.因此,人们一方面努力发展新的电极制备方法,以降低铂的用量,同时保持高催化活性;另一方面,尝试用其他材料来替代铂电极,最常用的是碳材料,如活性炭^[40]、碳黑^[41]、碳纳米管等^[42].还有一些研究组采用导电聚合物(如 PEDOT 等)做对电极^[43,44].我们研究组在研制新型廉价对电极方面也开展了大量的工作^[23, 45-49].通过采用一种廉价易得的新型碳材料——硬碳球(HCS)来制作对电极^[45],使得电池效率达到了相应的热解铂电极的 92%.同时针对柔性电池的特点,我们组又开发了一种碳对电极的低温制备技术^[46],利用此方法组装的 DSC 电池获得了 6.1%的光电转换效率,与相应的热解铂对电极相当.另外,我们又将碳膜直接沉积在柔性石墨纸上,制备了全碳对电极^[47],用它组装的 DSC 电池效率达到了 6.9%,优于相同条件下的

热解铂电极.最近,我们还通过低温原位聚合方法制备了高性能的聚苯胺与碳复合对电极,其制备过程(旋涂、电沉积和原位化学反应等)简单,重复性好,电池效率达到了 7.4%^[49].这些研究工作表明,碳材料作为对电极用于 DSCs 电池的前景是十分乐观的.

2.2 染料敏化太阳能电池关键材料的研究趋势

我们知道,DSCs 电池的光敏化剂、光阳极、电解质和对电极材料的选择、改性、制备方法的优化等都将对电池性能产生巨大影响.同时对它们的研究还应该适应电池未来的产业化发展的需求,这里我们对 DSCs 电池关键材料的研究趋势概述如下:

(1)在光阳极方面:研究简单、适于批量生产的光阳极制备工艺,重点发展低温制备稳定的纳晶 TiO_2 多孔膜,可以降低能耗、节约成本,同时为柔性电池的产业化发展奠定基础.

(2)在光敏化剂方面:制备和优化低成本、高效率、高稳定性的敏化剂,提高敏化剂对多孔薄膜的吸附性能、光谱吸收范围和电荷分离效率.寻找合适的共敏剂,以期对太阳光谱有更宽的光响应范围.

(3)发展高效率、低成本和环境友好的固态电解质.

(4)在对电极方面:寻找具有高催化活性且廉价的材料来替代昂贵的金属铂.

3 DSCs 电池模块的集成设计

近几年来,欧盟以荷兰国家能源研究所(ECN)牵头的联合团队,日本的索尼公司、夏普公司,美国的 Konarka 公司,澳大利亚的 Dyesol 公司等均开展了产业化研究.早在 2002 年 10 月,澳大利亚的 STI 公司(已并入 Dyesol 公司)就建起了面积为 200m²的 DSCs 显示屋顶^[50].中国科学院等离子体物理研究所于 2004 年年底,建立了 500W 的小型 DSCs 示范系统^[51].

DSCs 电池实现电池产业化的关键在于电池模块性能的进一步提高和制备工艺的优化.电池模块性能主要由以下 4 个指标来衡量:(1)有效面积效率 η_{eff} (以 TiO_2 面积来计算的效率);(2)窗口面积效率 η_{win} (以光照面积计算的效率);(3)有效面积占窗口面积比例 K_a ; (4)小面积电池制备成模块的效率保持率 K_f (即有效面积效率与小面积电池效率之比).其中窗口面积效率 η_{win} 能最本质地评价模块性能,它直接反映了电池模块的输出效率.后两个指标则表现了电池模块集成设计和制备工艺的水平,比例

K_a 越大,保持率 K_f 越高,说明电池模块的设计和工艺越先进。

提高电池模块性能不仅要优化电池的关键材料,还必须对模块内部电池单元的连接方式进行研究和优化。在电池模块的设计方面,国外发展迅速,而我国在这方面的工作还非常少,并且窗口面积效率 η_{win} 不高。近 6 年来,电池模块最高效率的记录保持者均为日本的企业(夏普公司和索尼公司)。

一般来讲,电池模块内部连接方式可以分为并联、串联以及串并联集成模式。下面我们将对这几种模式进行详细介绍。

3.1 并联模式

大面积 DSCs 电池并联模块如图 2 所示。电池模块包含上下两面透明导电玻璃(TCO 玻璃)基底,由于透明导电玻璃的面电阻比较大,因此大面积 DSCs 电池必须引入金属导电网络作为集流体^[52, 53],一般用金属银作为导电网络。光阳极和对电极的导电网络通常成对称排布,并将模块分隔成若干电池单元,每个电池单元的电流经对电极银线汇聚后传输至外电路,然后再经光阳极银线流回各单元,从而使各单元通过银线连接形成并联结构。(图 2 中 TCO 玻璃包括灰色和白色两部分,其中灰色部分是透明玻璃基底,白色部分是透明导电氧化物薄膜)

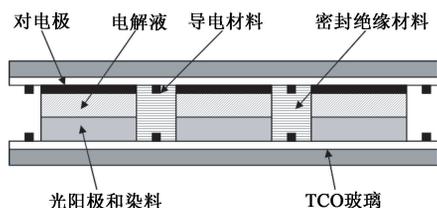


图 2 并联 DSCs 模块图

模块中所用材料可以替换为其他材料:例如,透明玻璃基底可以替换成为透明塑料或者透明高分子材料;金属导电材料可以选用金、铜、铝等;密封绝缘材料可以是高分子材料、高分子粘结剂、玻璃材料或者陶瓷材料等。

早期 DSCs 电池模块大多采用这种并联方式组装^[54]。中国科学院等离子体物理研究所曾在 2005 年报道了采用并联模式制备的 DSCs 模块,该单位是国内最早制备电池模块的研究机构^[55],他们制备的模块的窗口面积高达 300cm^2 ,有效面积为 187.2cm^2 ,有效面积效率 η_{eff} 为 5.9% 。根据文献^[55]数据计算,可得窗口面积效率 $\eta_{win} = 3.68\%$,有效面积占窗口面积比例 $K_a = 62.4\%$, η_{win} 和 K_a 这两项指标在当时都是处于国内领先地位,但窗口效率与国外相比仍存在较大的差距(德国 INAP 研究所

早在 1998 年 2 月,成功制备了窗口面积效率 η_{win} 为 4.7% 的电池模块^[4])。另外值得注意的是,近几年来,国外在 DSCs 模块研制方面发展迅速,相反国内投入这方面的研究力量过于薄弱,使得我们和国外在窗口效率上的差距越来越大(索尼公司于 2010 年 8 月宣布制备出窗口效率 η_{win} 达 9.9% 的电池模块^[3],这一点应引起国内 DSCs 同行的高度关注。

并联方式制备工艺比较简单,但也存在一些问题,其中很重要的一点就是会造成过大的电流,一块 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的电池若完全采用并联,其电流就会超过 1A ,这将导致巨大的热损耗,如果通过增加银线宽度的方法来减小热损耗,则会造成过多的面积浪费,因而并联模式很难完全适应大面积模块的制备。

3.2 串联模式

目前电池模块的串联模式主要包括三种:Z 型接触串联、W 型接触串联和单片串联,下面依次对这三种串联结构进行介绍。

3.2.1 Z 型接触串联

Z 型接触的连接方式如图 3 所示。在同一电池模块内的电池单元的上电极均为对电极,下电极均为光阳极。一个电池单元的对电极与相邻电池单元的光阳极通过导电材料连接,形成串联。与并联模块类似,导电材料与电池单元之间通过密封层隔离开,以防止电解液腐蚀导电材料。

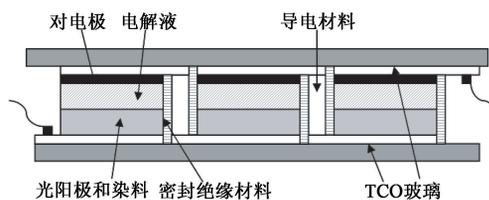


图 3 Z 型接触串联 DSCs 模块图

Yun 等人^[56]采用 Z 型串联模式制作了窗口面积为 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的玻璃基底电池模块。模块所用的导电材料是银,密封材料是聚合物。在 AM1.5 的太阳光下,窗口面积效率 η_{win} 为 3.2% ($\eta_{eff} = 6.6\%$)。Sastrawan 等人^[57]制作了窗口面积为 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 的 Z 型串联玻璃基底电池模块,其窗口面积效率 η_{win} 约为 2% ($\eta_{eff} = 3.5\%$)。索尼公司将 8 块小电池用 Z 型模式串联,取得了 η_{win} 为 8.4% 的效率,成为 2009 年的最高模块效率^[58]。

Z 型串联模式也可以用来制作柔性基底的电池模块。Miyasaka 等^[59]和 Ikegami 等人^[60]采用此方式制作了柔性衬底电池模块。Pecell Technologies 公司制作了窗口面积为 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 的 Z 型柔性模块,此 DSCs 模块包含了 10 个串联的电池单元,在低光强

300W/m² 下,模块的窗口面积效率 η_{win} 约为 2%。

Z 型串联的优势在于模块会有较高的电压输出,其缺点在于工艺复杂,要在电池模块内部通过导电材料和密封绝缘材料连通两块基板,这对加工过程的精度控制要求较高。当导电材料的厚度和密封绝缘材料的厚度不能精确匹配时,会造成封装不牢或串联接触不良等问题,从而降低了产品的成品率。

3.2.2 W 型接触串联

W 型接触串联的连接方式如图 4 所示。它是在一个电池模块内,电池单元的光阳极和对电极交错排布,即当一个电池单元的上电极为对电极时,其相邻电池单元的上电极为光阳极,这样通过 TCO 基板上的导电层即可实现串联。W 型接触串联模块与 Z 型串联模块相比,可以将省下来的导电材料的面积作为光照面积,因此,按此方式组装的模块效率较高。Han 等人采用 W 型接触模式制作了面积为 25.45cm² 及 26.47cm² 的电池模块,模块的窗口面积效率 η_{win} 分别达到了 8.2% 和 8.4%^[61, 62]。

但 W 型串联也存在一定的问题,模块需要在一块基板上依次制备光阳极和对电极,由于两电极功能正好相反,两者在制备过程中容易造成互相污染,因此工艺十分复杂;同时,由于光从光阳极和对电极入射时所产生的光电转换效率会有所不同,因而在 W 型接触的串联结构中,存在电流不匹配的问题,会造成额外的能量损失。

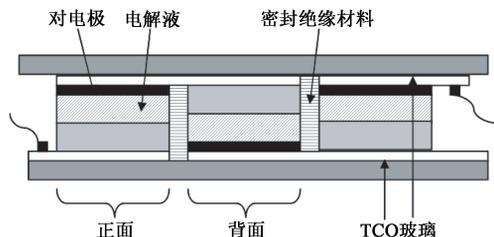


图 4 W 型接触串联 DSCs 模块图

3.2.3 单片串联

单片串联 DSCs 模块也称为 Kay 电池^[63],如图 5 所示。与 Z 型接触和 W 型接触方式不同的是,单片串联是通过一个电池单元的对电极与相邻电池单元的光阳极直接连接形成串联。在电池单元中,常采用金红石 TiO₂ 膜作为绝缘层。绝缘层的作用是避免光阳极和对电极之间短路,同时绝缘层还必须具备很好的多孔性,以利于电解液在光阳极和对电极之间进行氧化还原反应。对电极材料一般用的是碳材料,它同时用作 $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ 还原反应的催化剂和连接相邻两个小电池单元的导电材料。相比于并联、Z 型和 W 型串联,单片串联只需要一块玻璃

衬底,因此,这种设计与其他几种模式相比,节约了较多成本。

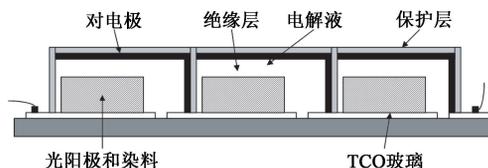


图 5 单片串联模块图

Kay 等人^[63]用了 6 片面积为 4.7cm × 0.7cm 的电池单元进行串联,在标准太阳光照射下,模块的窗口面积效率 η_{win} 达到了 5.3% ($\eta_{eff} = 5.65%$)。随后,Burnside 等人^[64]利用这种概念制作了室内弱光照下的电池模块。Pettersson 等人^[65]进一步研究了有效隔离相邻电池的封装方法。Sano 等人^[66]制作了室外使用的单片串联模块,模块面积为 24cm × 24cm,共有 22 个串联单元。Meyer 等人^[67]制备了面积为 55.2cm² 的电池模块,标准光照下模块的 η_{win} 值接近 4% ($\eta_{eff} = 5.8%$)。

单片串联 DSCs 模块存在的问题是由于串联电阻较大,因而模块效率普遍不高,并且封装后的电池性能不稳定,一段时间后电池效率下降得非常快。

3.3 串并联集成模式

我们在综合分析模块的各种连接方法后,2009 年初,设计了一种新的串并联集成的 DSCs 模块^[68],这种具有自主知识产权^[69]的电池模块由 4 个串联的电池组元构成,每部分的电池组元又包括了 3 个并联的小电池单元。这种设计将并联区域限制在相对较小的面积内,从而避免了过多热损耗,而其串联方式则是在 Z 型串联的基础上进行了改进^[69],工艺复杂性降低,并且增加了窗口的有效面积,从而提高了效率。通过在一个电池模块内集成串并联,同时实现了高电流和高电压。电池模块在户外太阳光照下的 I-V 关系曲线图和模块实物如图 6 所示。电池模块的有效面积是 23.7cm²,开路电压是 2.71V,短路电流为 84.5mA,得到 $\eta_{eff} = 6.5%$, $\eta_{win} = 4.4%$, $K_a = 68%$, $K_f = 89%$ (实验室同期封装的小面积电池效率为 7.3%),第 4 个指标 K_f 已接近国际先进水平(目前最高效率模块 $K_f = 90%$ ^[3])。基于这种高保持率的模块自主研发技术,我们可以将高效率的小面积电池制备成为高效率的电池模块。

2010 年底,我们再次优化设计了电池模块,首先编写了一套 DSCs 模块效率计算程序^[70],通过计算机分析,得到了最佳模块设计方案,再根据计算结果,制作出了有效面积为 80cm² 的电池模块。模块

实物图如图 7 所示。模块的有效面积占窗口面积比例 K_e 值从这之前的 68% 提高到了 71%，体现了我们模块设计及工艺水平的进步，同时模块的设计理念具有普适性，任何太阳能电池均可根据不同的需求自行设计集成模块。

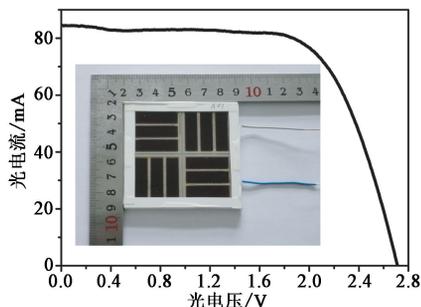


图 6 电池模块在实际太阳光照下的 $I-V$ 关系曲线图，图中是模块实物照片



图 7 改进后的大面积电池模块实物图

4 DSCs 电池制备流程及稳定性

合理设计 DSCs 模块内部连接方式能够有效地提高电池器件的效率，促进 DSCs 电池的产业化进程。除此之外，大规模电池产业化还将涉及到器件的制备工艺及稳定性两方面。下面分别对其进行介绍。

4.1 DSCs 电池的制备工艺

DSCs 电池的制备工艺可分为基于玻璃基底的分批工艺 (batch-wise) 和基于柔性基底的卷对卷工艺 (roll to roll) [71]。图 8 给出了玻璃基底的分批工艺 DSCs 电池制备流程。首先在导电薄膜上进行激光蚀刻，将基底划分为多个单元，再通过丝网印刷技术分别在两块玻璃基底上印光阳极和对电极。接下来对印好的基底进行高温烧结，再将光阳极浸泡在染料溶液中让其进行敏化。敏化完成后将模块进行封装，最后注入电解液。

我们采用此种技术制作的太阳能电池充电器的实物图如图 9 所示。这种款式的太阳能充电器集成了 DSCs 电池模块和充电管理电路两部分，将太阳光能转化为稳定的电能，通过 USB 接口就可以将电信号输出到各种数码电子产品中(如手机、MP3 等)。

卷对卷工艺主要是用来制作柔性太阳能电

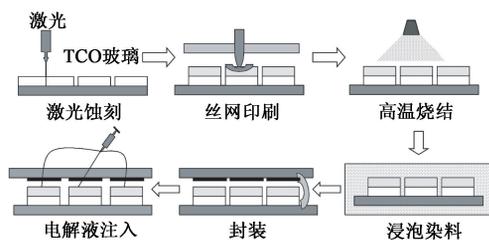


图 8 基于玻璃基底的分批工艺 DSCs 器件制备流程图



图 9 正在给手机锂电池充电的 DSCs 充电器实物图

池 [71]。英国风险企业 G24 Innovations (G24i) 从 2007 年 10 月起，采用卷对卷式印刷技术以 25MW/年的规模，开始生产 DSCs 电池模块。该公司生产的 DSCs 电池主要作为手机及小型个人电脑的便携充电器，产品在该公司网站上有售 [72]。电池集成在背包上的产品实物图如图 10 所示。继 G24i 之后，日本 Peccell Technologies 于 2008 年 11 月开始，采用柔性底板制作 DSCs 电池模块，并计划将这种柔性电池模块用于家电辅助电源。



图 10 G24i 公司采用卷对卷工艺生产的柔性电池实物图 [72]

4.2 DSCs 电池的稳定性

DSCs 电池稳定性是大规模产业化的关键因素。模块的稳定性与电解液的种类和封装技术密切相关。为了能够长时间户外使用，密封材料必须具备很好的机械稳定性、热稳定性和耐腐蚀性。目前，关于 DSCs 电池稳定性测试基本上都是在室内一定温度或者一定光照条件下进行 1000 小时左右的稳定性测试 [56, 60, 73-75]。然而与室内稳定性测试相比，户外稳定性测试更加重要，但目前关于这部分的报道并不多。Kato [76] 等报道了 10cm×11cm 的 DSCs 电池模块经过 2.5 年户外耐久性测试结果，电池效率下降了约 20%，主要是开路电压和填充因子有所下降。Hinsch 等 [77] 进行了组件在不同光强和不同角度照射下的户外测试，所使用的模块的窗口面积效率 η_{win} 为 3.6%

($\eta_{\text{eff}}=4.6\%$)。测试结果表明,DSCs 电池与晶体硅电池相比有其独特的优势,DSCs 电池对光照角度并不敏感,并且在如黎明和黄昏的弱光条件下,DSCs 电池也足够保持很好的光电转化效率。

虽然目前效率较高的 DSCs 模块使用的都是液态电解质,但从长远来看,发展准固态电解质和全固态电解质 DSCs 电池,改进模块的封装技术,是提高 DSCs 器件稳定性和使用寿命的关键因素。

5 展望

目前,染料敏化太阳能电池的发展处于非常关键的时期。面对各种类型的太阳能电池的竞争,市场留给 DSCs 电池的时间窗口并不多了。近几年来,虽然我国研究人员在 DSCs 小面积电池方面做出了很多卓有成效的工作,然而对大面积模块的基础研究和开发却远落后于国外 DSCs 研究机构,这是值得高度关注的。考虑到这种严峻的形势,我们只有争分夺秒地进行小面积电池和大面积模块的研究和开发工作,降低制备电池的材料成本,并且大幅度提高小面积 DSCs 电池效率。更重要的是要抓紧研制模块系统集成技术并提高系统稳定性,只有这样,才能够真正快速地推动我国 DSCs 电池的产业化进程!

参考文献

- [1] Cho A. *Science*, 2010, 329:786
- [2] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, 1991, 353:737
- [3] Green M A, Emery K. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2011, 19:84
- [4] Green M A, Emery K. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 1999, 7:321
- [5] Green M A, Emery K. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2006, 14:455
- [6] Green M A, Emery K. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2008, 16:61
- [7] Green M A, Emery K. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2009, 17:85
- [8] Green M A, Emery K. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2010, 18:144
- [9] Nazeeruddin M K, Grätzel M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127:16835
- [10] Chiba Y, Islam A, Han L Y *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, 45:L638
- [11] Yu Q J, Wang P *et al.* *Acs Nano*, 2010, 4:6032
- [12] Keis K, Hagfeldt A *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 148:57
- [13] Law M, Yang P D *et al.* *Nat. Mater.*, 2005, 4:455
- [14] Tennakone K, Bandara J *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40: L732
- [15] Bandara J, Weerasinghe H C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, 88:341
- [16] Xiang J H, Zhu P X *et al.* *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, 6: 1797
- [17] Liu B, Aydil E S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131:3985
- [18] Kang S H, Kim J Y *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111:9614
- [19] Kuang D, Grätzel M *et al.* *Acs Nano*, 2008, 2:1113
- [20] Bessho T, Zakeeruddin S M *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49:6646
- [21] Zhang Q X, Meng Q B *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13:4659
- [22] Yu Z X, Meng Q B *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2010, 12: 1776
- [23] Deng M H, Meng Q B *et al.* *Chem. Lett.*, 2010, 39:1168
- [24] Zhang Q X, Meng Q B *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2010, 12:327
- [25] Papageorgiou N, Grätzel M *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143:3099
- [26] Kato T, Hayase S *et al.* *Chem. Commun.*, 2005, 3:363
- [27] Suzuki K, Yamaguchi M *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 164:81
- [28] Wang H X, Meng Q B *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 6394
- [29] An H L, Meng Q B *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2006, 8:170
- [30] Qin D, Meng Q B *et al.* *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2010, 13:B11
- [31] Wang H X, Meng Q B *et al.* *Chem. Commun.*, 2004, 19:2186
- [32] Xue B F, Meng Q B *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128:8720
- [33] Li D M, Meng Q B *et al.* *Langmuir*, 2009, 25:4808
- [34] Yu Z X, Meng Q B *et al.* *Electrochim. Acta*, 2010, 55:895
- [35] Yu Z X, Meng Q B *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4:1298
- [36] Li D M, Meng Q B *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2:283
- [37] Nusbaumer H, Grätzel M *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2001, 105: 10461
- [38] Hattori S, Yanagida S *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 9648
- [39] Zhang Z, Grätzel M *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18:341
- [40] Imoto K, Murata K *et al.* *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, 79:459
- [41] Murakami T N, Grätzel M *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153:A2255
- [42] Suzuki K, Yanagida S *et al.* *Chem. Lett.*, 2003, 32:28
- [43] Saito Y, Yanagida S *et al.* *Chem. Lett.*, 2002, 31:1060
- [44] Saito Y, Yanagida S *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, 164:153
- [45] Huang Z, Meng Q B *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 596
- [46] 李可心. 博士论文, 中国科学院物理研究所, 2009 [Li K X. Doctoral Thesis, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2009 (in Chinese)]
- [47] Cheng J K, Meng Q B *et al.* *Carbon*, 2009, 47:2704
- [48] Deng M H, Meng Q B *et al.* *Nanoscale. Res. Lett.*, 2010, 5: 986
- [49] Sun H C, Meng Q B *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114:11673
- [50] Prasad D K, Snow M. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2004, 12:477
- [51] Dai S Y *et al.* *Inorg. Chimica Acta*, 2008, 361:786

- [52] 孟庆波,薛勃飞,刘喜哲等. 中国专利, CN 1604250 [Meng Q B, Xue B F, Liu X Z *et al.* China Patent, CN 1604250 (in Chinese)]
- [53] Ramasamy E, Lee W J, Lee D Y *et al.* J. Power Sources, 2007, 165:446
- [54] Tulloch G E. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. , 2004, 164: 209
- [55] Dai S Y, Wang K J *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2005, 85:447
- [56] Yun Y, Son J, Sohn D *et al.* J. Photochem. Photobiol. A: Chem. , 2008, 200:314
- [57] Sastrawan R, Hinsch A *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006, 90:1680
- [58] Morooka M, Ogura R *et al.* Electrochem. , 2009, 77:960
- [59] Miyasaka T, Kijitori Y, Ikegami M. Electrochem. , 2007, 75:2
- [60] Ikegami M, Kawaraya M *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2009, 93:836
- [61] Han L Y, Fukui A, Chiba Y *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2009, 94:013305
- [62] Fukui A, Fuke N, Han L Y *et al.* Appl. Phys. Express, 2009, 2:082202
- [63] Kay A, Grätzel M. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1996, 44:99
- [64] Burnside S, Winkel S *et al.* J. Mater. Sci. : Mater. Electron. , 2000, 11:355
- [65] Pettersson H, Gruszecki T *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2003, 77:405
- [66] Sano T, Toyoda T *et al.* Proceedings of Renewable Energy, 2006
- [67] Meyer T, Martineau D, Azam A *et al.* Proc. SPIE, 2007, 6656: 665608
- [68] 于哲勋,李冬梅,孟庆波等. 中国材料进展, 2009, 28:8 [Yu Z X, Li D M, Meng Q B *et al.* Materials China, 2009, 28:8 (in Chinese)]
- [69] 孟庆波,张一多,李冬梅等. 中国专利, CN 101877282A [Meng Q B, Zhang Y D, Li D M *et al.* China Patent, CN 101877282A (in Chinese)]
- [70] Zhang Y D, Meng Q B *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2011, 95:2564
- [71] Hagfeldt A, Boschloo G *et al.* Chem. Rev. , 2010, 110:6595
- [72] <http://www.g24i.com/>
- [73] Pettersson H, Gruszecki T *et al.* Prog. Photovolt: Res. Appl. , 2010, 18:340
- [74] Matsui H, Okada K *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2009, 93:1110
- [75] Arakawa H, Yamaguchi T *et al.* Curr. Appl. Phys. , 2010, 10: S157
- [76] Kato N, Takeda Y *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2009, 93:893
- [77] Hinsch A, Brandt H *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2009, 93:820