

用背反射提高染料敏化太阳电池光吸收的研究^{*}

刘 勇, 沈辉, 黄小瑞, 邓幼俊

(中山大学物理科学与工程技术学院 / 太阳能系统研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 介绍了一种提高染料敏化太阳电池光吸收的背反射结构, 以解决染料在长波范围吸光能力差的缺点。用 P25 纳米 TiO_2 粉和水热法两种不同工艺制备了电池。透过光谱测试表明, 两种工艺制备的电池对长波范围的光都没有充分利用, 水热法制备的电池更透明。太阳模拟器测试结果表明, 用银反光膜作为电池的背反射结构, 增加了染料对长波范围内的光吸收, 显著提高了电池的光电转换效率。P25 粉工艺制备的电池效率提高了 11.4%, 水热法工艺制备的电池效率提高了 22%。

关键词: 染料敏化; 太阳电池; 纳米晶; 二氧化钛; 背反射

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 02-0025-04

染料敏化纳米晶太阳电池 (the dye-sensitized nanocrystalline solar cell 简称 DSSC 电池) 是最近发展起来的一种低成本太阳电池^[1], 由于其简单的制作工艺和较高的光电转换效率而成为科学研究的热点。短期内不能产业化的其中一个原因是效率还较低, 在低效率电池市场中, 无法与已经发展成熟的非晶硅太阳电池等竞争, 因此进一步提高电池的效率是其未来进入市场的关键^[2]。

由于 DSSC 电池以透明导电玻璃为衬底, 且染料在长波范围吸光能力差和薄膜厚度受电解液中离子传输的限制, 相当一部分光透过电池没有被充分利用。Kang 等^[3]对他们制备的 DSSC 电池的透过率进行了测试, 结果表明在可见光范围内其透过率平均在 60% 左右。用不同的背反射结构提高 DSSC 电池的光吸收已有一些文献报道。Nazeeruddin 等^[4]通过在光阳极上粘接一层金红石晶型的 TiO_2 充当背反射, 会显著提高光的吸收, 入射单色光在 700 nm 处光电转换效率提高了 2 倍。Kay 等^[5]研究表明在光阳极增加一层大颗粒 TiO_2 薄膜作为背反射虽然可以增加电池在长波范围的光吸收, 但背反射层厚度过大会阻碍电解液在薄膜中的传输, 光电转换效率会降低。Nazeeruddin 等^[6]研究了在导电玻璃上溅射厚的铂膜 (2 μm) 作为背反射。但 Hauch 等^[7]研究认为铂是贵金属, 要在满足催化条件下尽可能地少用 (用量小于 0.1 g/m^2 , 相当于 5 nm 的厚度)。同时, 铂并不具有最好的金属反射特性。热分解法相对于溅射等方法成本低, 是制备

DSSC 电池对电极常用的方法^[8], 用这种方法制备的纳米级厚度的铂对电极几乎是透明的, 但已经能够满足催化电解液中离子的氧化还原作用。

典型的三明治式 DSSC 电池的结构是在透明导电玻璃 (TCO) 上镀一层多孔纳米晶 TiO_2 薄膜, 热处理后吸附上染料构成光阳极, 对电极由镀铂的透明导电玻璃构成, 中间充有具有氧化还原作用的电解液^[1]。常用的金属反光膜有铝膜、银膜、金膜和铜膜等, 在可见光范围, 银膜具有最好的反射特性。本文介绍一种用银反光膜附在 DSSC 电池的背面作为电池的背反射结构, 以提高 DSSC 电池的光吸收, 其结构示意图如图 1 所示。通过背反射结构把从光阳极透过的没有被利用的光反射回光阳极, 可以进一步提高 DSSC 电池的光吸收和光电转换效率。

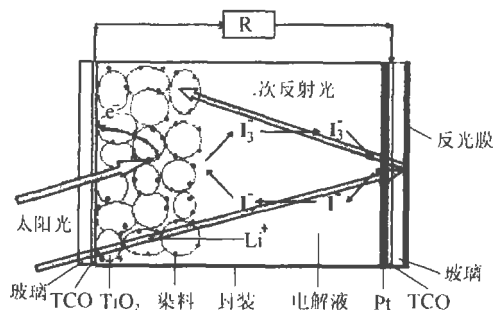


图 1 用背反射提高 DSSC 电池光吸收的结构图

Fig. 1 Dye sensitized solar cells with back surface reflector for enhancing light absorption

^{*} 收稿日期: 2005 10 17

基金项目: 国家十五攻关资助项目 (2004BA411A09); 广东省科技计划资助项目 (2004B10301036)

作者简介: 刘勇 (1975 年生), 男, 博士生; 通讯联系人: 沈辉; E-mail: shenhuil956@163.com

DSSC 电池由于弱光性能好, 与非晶硅太阳能电池一样是室内的主要应用产品^[2], 如应用在太阳能钟表、超市架上的显示标签和计算器上等并不需要电池透明。因此有背反射结构的 DSSC 电池, 在提高电池效率的同时, 仍有较多的应用场合。

1 实验

1.1 实验材料

联吡啶钌染料 N719 购于 Solaronix SA。钛酸异丙酯 (98+%)、无水碘化锂 (98+%) 和碘 (≥ 99.55 (RT)) 购于 Fluka 公司。四叔丁基吡啶 (99%) 购于 Aldrich 公司。透明导电玻璃为 SnO 掺 F (Libbey-Owens Ford $8\Omega/\text{sq}$)。纳米 TiO_2 粉 (P25) 购于德国 Degussa AG。银反光膜是美国 3M 公司产品。其它均为分析纯试剂。

1.2 DSSC 电池的制备

水热法制备纳米 TiO_2 溶胶见参考文献 [1], 纳米 TiO_2 粉 (P25) 制备悬浮液见参考文献 [6]。将制得的胶液滴在 TCO 导电玻璃上用手术刀法成膜, 在 450°C 热处理 30 min 可得约 $14\sim 15\ \mu\text{m}$ 的薄膜, 冷却至 80°C 时将电极放入含 $5\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ N719 染料的乙醇溶液中 80°C 下浸泡 3 h 取出后用酒精清洗后, 避光保存。

镀铂的对电极是通过将导电玻璃浸入含 $5\ \text{mmol/L}$ H_2PtCl_6 的异丙醇溶液中, 用拉膜机浸渍提拉法成膜, 在 380°C 下热处理 20 min。

将染料敏化的 TiO_2 电极和铂电极以环氧树脂封装, 并预留 2 个小孔, 注入含 $0.3\ \text{mol/L}$ LiI 和 $0.03\ \text{mol/L}$ I_2 和 $0.5\ \text{mol/L}$ 四叔丁基吡啶的乙腈电解液, 再将小孔以环氧树脂密封, 组装成 DSSC 电池。

1.3 表征和测量

场发射扫描电子显微镜观察 (JSM-6330F) 观察薄膜的表面形貌。紫外-可见光-近红外分光光度计 (HITACHI U-4100) 测量样品的透过、吸收和反射特性。太阳模拟器 (Oriel 100 mW/ cm^2 , AM 1.5 由硅标准太阳电池校准后) 测量电池的光电转换效率。

2 结果和讨论

2.1 纳米 TiO_2 薄膜的微观表征

图 2 为扫描镜观察的 TiO_2 薄膜的表面形貌图片, 以水热法制备的薄膜纳米粒径平均值为 $10.31\ \text{nm}$, P25 粉制备的薄膜的纳米粒径的平均值为 $21.86\ \text{nm}$, P25 粉的 TiO_2 粒径比水热法的粒径

大。 TiO_2 粒径越大, 对光的散射越好, 从而增加了光在薄膜中的传播路径^[9]。从下面的论述中可以看到, 水热法较 P25 粉制备的 DSSC 电池具有更高的光透过率, 对光的吸收减少, 从而电池效率较低, 但加背反射结构后, 效率提高也相对多。

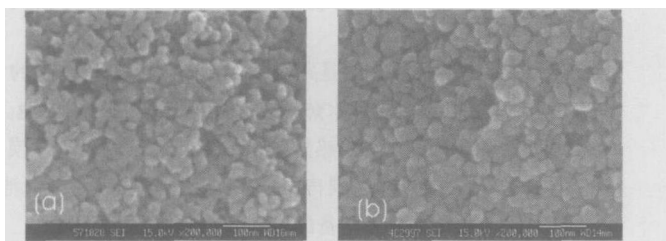


图 2 纳米 TiO_2 薄膜表面形貌的扫描电镜图片

Fig. 2 Scanning electron micrograph of the TiO_2 film

(a) 水热法 (b) P25 粉

2.2 DSSC 电池的光学特性测试

图 3 是紫外-可见光-近红外分光光度计测得 N719 染料的吸收光谱。从图中可以看出, 染料的吸收峰分别在 522 和 $382\ \text{nm}$ 处, 吸收阈值至 $800\ \text{nm}$, 在波长 $600\sim 800\ \text{nm}$ 范围内, 染料的对光的吸收迅速减少, 这部分长波范围的光有相当多透过电池没有被利用, 因此, 充分利用这一部分光将有助于电池效率的提高。

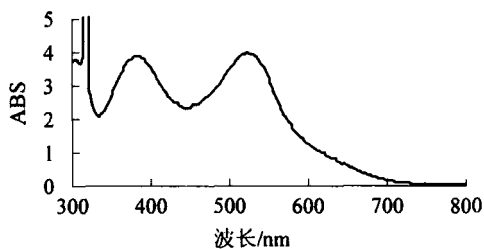


图 3 染料 N719 的吸收光谱

Fig. 3 Absorption properties of N719 dyes in ethanol solution

图 4 是用分光光度计测得 DSSC 电池的透过光谱。从图中可以看出水热法比 P25 粉工艺制备的 DSSC 电池透明, 水热法和 P25 粉制备的 DSSC 电池的平均透过率分别是 38.1% 和 27.7% , 都有相当多的光透过电池没有被充分利用。同时, 在长波 ($> 600\ \text{nm}$) 范围内, 两种电池的透过率分别达到 51.71% 和 48.74% , 主要是因为染料在长波范围内光吸收能力很差 (见图 3)。水热法制备的 DSSC 电池比 P25 粉制备的 DSSC 电池透光率高主要是因为大颗粒的 P25 TiO_2 通过散射加了光的传播路径, 对光的利用率提高。

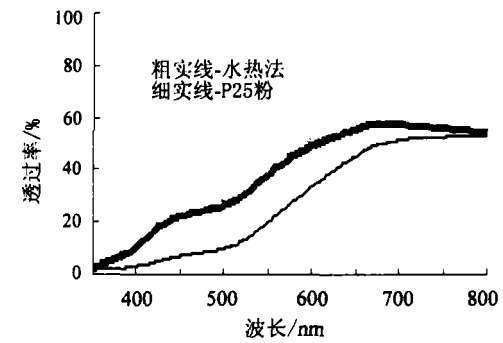


图 4 DSSC 电池的透过光谱

Fig. 4 Transmittance spectra of DSSC

图 5 是附在 DSSC 电池上美国 3M 公司生产的银反光膜的反射光谱, 用带积分球的分光光度计测得包括漫反射的全反射率在 400 nm 以上平均是 94.6% 以上, 具有很好的反射特性。

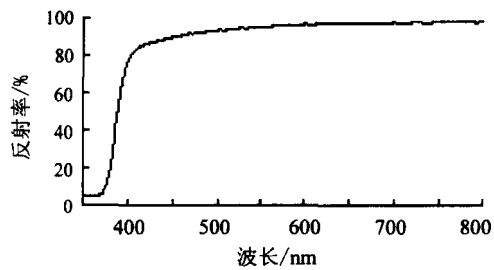


图 5 银反光膜的全反射光谱

Fig. 5 Reflectance spectra of the silver film

2.3 DSSC 电池及加背反射结构的效率测试

图 6 是 DSSC 电池和加背反射结构后的 $I-V$ 曲线对比图, 太阳模拟器入射光强为 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 。图 6 (a) 是水热法制备的 DSSC 电池, 图 6 (b) 是 P25 粉制备的 DSSC 电池。从图 6 (a) 可以看出, 对水热法工艺制备的 DSSC 电池, 加背反射结构后, 电池的短路电流增加了大约 $1.61\text{ mA}/\text{cm}^2$, 开路电压变化较小, 光电转换效率提高了 22%。从图 6 (b) 可以看出, 对 P25 粉工艺制备的 DSSC 电池, 加背反射结构后, 电池的短路电流增加了大约 $0.8\text{ mA}/\text{cm}^2$, 开路电压基本没有改变, 光电转换效率提高了 11.4%。两种不同工艺制备的 DSSC 电池加背反射结构后的短路电流和效率均增加明显, 这主要是短路电流主要与染料对光的吸收有关, 加背反射结构后再次反射回光阳极的光相当于增加了染料对光的吸收, 所以短路电流提高较明显。而开路电压主要是取决于氧化物半导体的费米能级与电解液的氧化还原势的差值^[9], 受入射光的强度影响不大, 开路电压的增加并不明显。同时水热法的 DSSC 电池比 P25 粉的 DSSC 电池在加背反射结构后效率提高的更多, 这可由图 4 DSSC 电池的透

光谱解释, 水热法的 DSSC 电池比 P25 粉的 DSSC 电池更透明, 透过电池的光较多, 因此再次被反光膜反射回光阳极的光也相应增多, 从而加背反射结构后, 电池的光吸收和效率提高的更多。

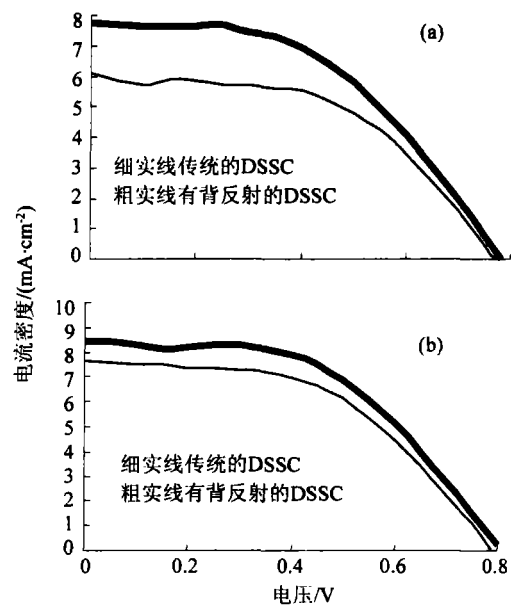


图 6 DSSC 电池与加背反射结构后的效率对比图

Fig. 6 Comparison of photocurrent voltage characteristics of traditional DSSC and DSSC with back surface reflector

(a) 水热法; (b) P25 纳米粉

3 结 论

本文介绍了一种用银反光膜作为背反射提高 DSSC 电池光吸收的结构, 通过背反射增加光的传播路径, 从而提高电池的光吸收和光电转换效率。

用水热法和 P25 粉两种典型工艺制备了 DSSC 电池, 背反射结构对两种不同工艺制备的电池都能提高光吸收和光电转换效率。水热法制备的电池由于更透明, 通过背反射结构反射回光阳极的光更多, 从而效率提高的更多。

同时用银反光膜作为 DSSC 电池的后反射相对于文献中已提出的增加 DSSC 电池光吸收的背反射结构有其独特的优点: 明显提高电池效率的同时, 制备工艺更为简单和成本相对低。

参考文献:

[1] O ÒREGANOULOS B GRÄTZEL M. A low cost high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films [J]. Nature, 1991, 353 (24): 737 - 740.
[2] MCCONNELL R D. A assessment of the dye sensitized solar cell [J]. Renewable and Sustainable Energy Review, 2002, 6: 273 - 295.
[3] KANG M G, PARK N G, PARK Y J, et al. Manufacture of a dye-sensitized solar cell with a back reflector [J]. Journal of Electrochemical Society, 2003, 150 (1): 105 - 110.

- turing method for transparent electric windows using dye sensitized TiO_2 solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2003 75: 475 – 479.
- [4] NAZEERUDDIN M K, SPLIVALLO R, LISKA P et al. A swift dye uptake procedure for dye sensitized solar cells [J]. *Chem Commun* 2003 12: 1456 – 1457.
- [5] KAY A, GRÄTZEL M. Low cost Photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1996 44: 99 – 117.
- [6] NAZEERUDDIN M K, KAY A, RODICIO I et al. Conversion of Light to Electricity by cis X2Bis(2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) Charge Transfer Sensitizers (X = Cl, Br, I, CN, and SCN) on Nanocrystalline TiO_2 Electrodes [J]. *J Am Chem Soc* 1993 115: 6382 – 6390.
- [7] HAUCH A, GEORG A. Diffusion in the electrolyte and charge transfer reaction at the platinum electrode in dye sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2001 46: 3457 – 3466.
- [8] LONGO G, MARCO A, PAOLID. Dye Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials [J]. *J Braz Chem Soc* 2003 14(6): 889 – 901.
- [9] FERBER J, LUTHER J. Computer simulations of light scattering and absorption in dye sensitized solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1998 54: 265 – 275.

The Research on Dye-sensitized Solar Cells with Back Surface Reflector for Enhancing Light Absorption

LU Yong, SHEN Hui, HUANG Xiao-ni, DENG You-jun

(The School of Physics and Engineering / Solar System Research Institute

Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract To solve the problem of the poor absorption of dyes at the longer wavelength region, dye sensitized solar cells (DSSC) with back surface reflection was introduced to enhance light absorption. Two kinds of technique such as hydrothermal and P25 powder were used to prepare DSSCs. Transmittance spectra shows that light was not fully absorbed by both DSSCs, and DSSC fabricated by hydrothermal was more transparent. The $I-V$ characteristics of DSSCs were measured to illustrate the enhancement of the light absorption. As a result, DSSC with back surface reflector exhibited higher light absorption and solar to electric conversion efficiency than traditional DSSC. For DSSC fabricated by P25 powder, the efficiency was enhanced by 11.4%. And for DSSC fabricated by hydrothermal TiO_2 , the efficiency was enhanced by 22%.

Key words dye-sensitized solar cell; nanocrystalline; titania; back surface reflector