



College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院

“人造树叶”变光为电——

染料敏化太阳能电池

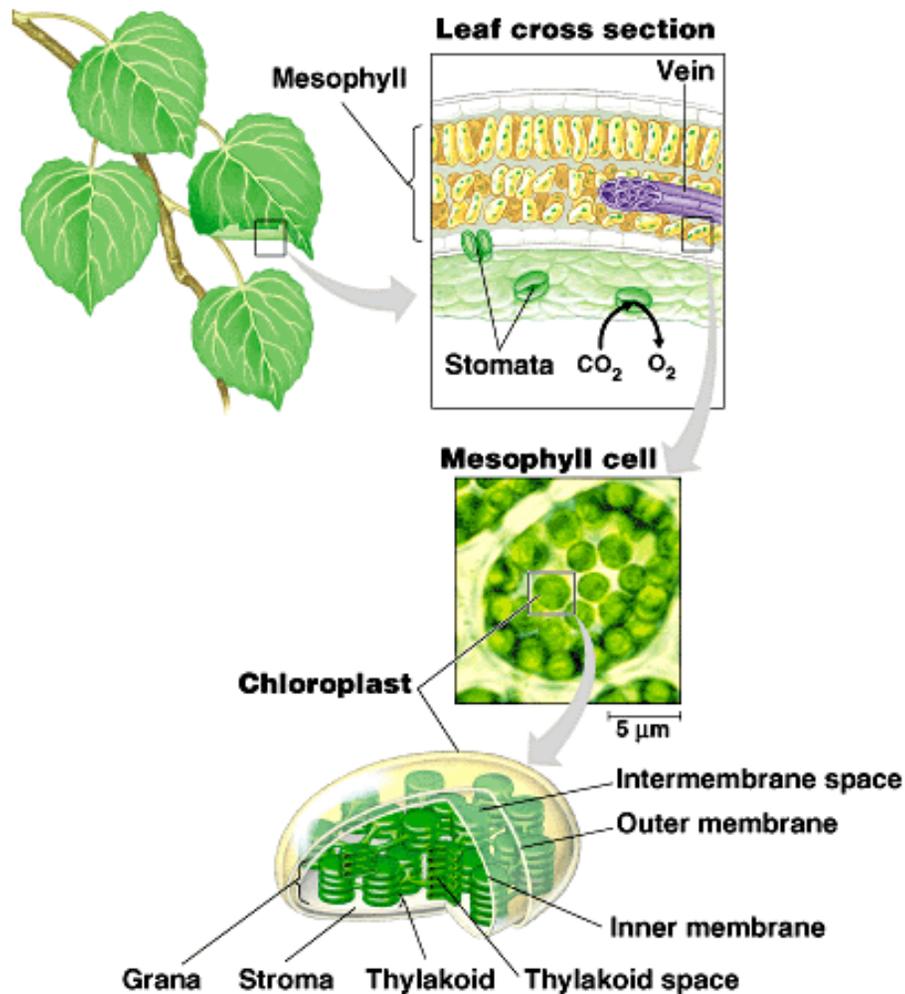




光合作用

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院





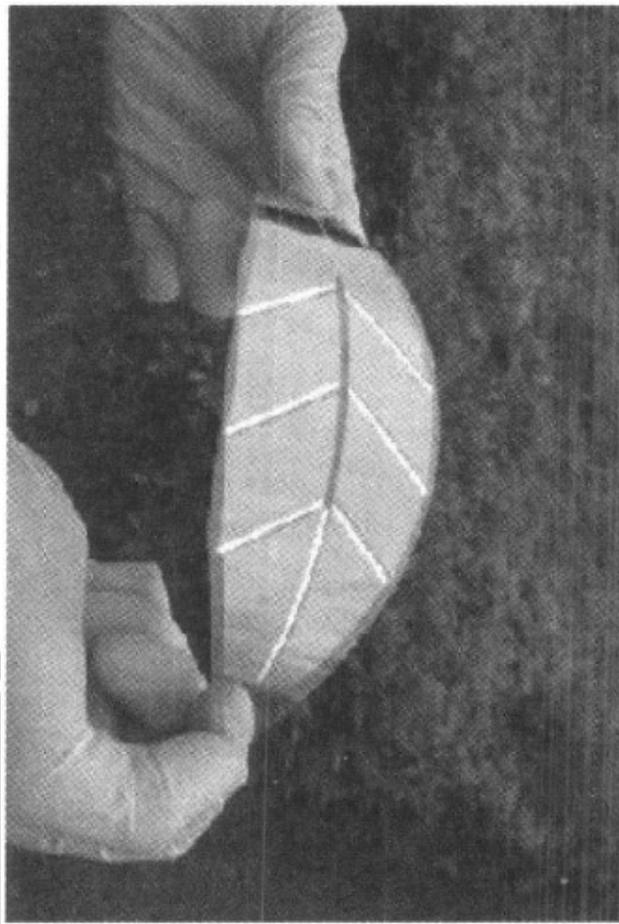
Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院



这其实不是一盆花,而是一个太阳能电池,它的每片叶子都是一个太阳能电池板。



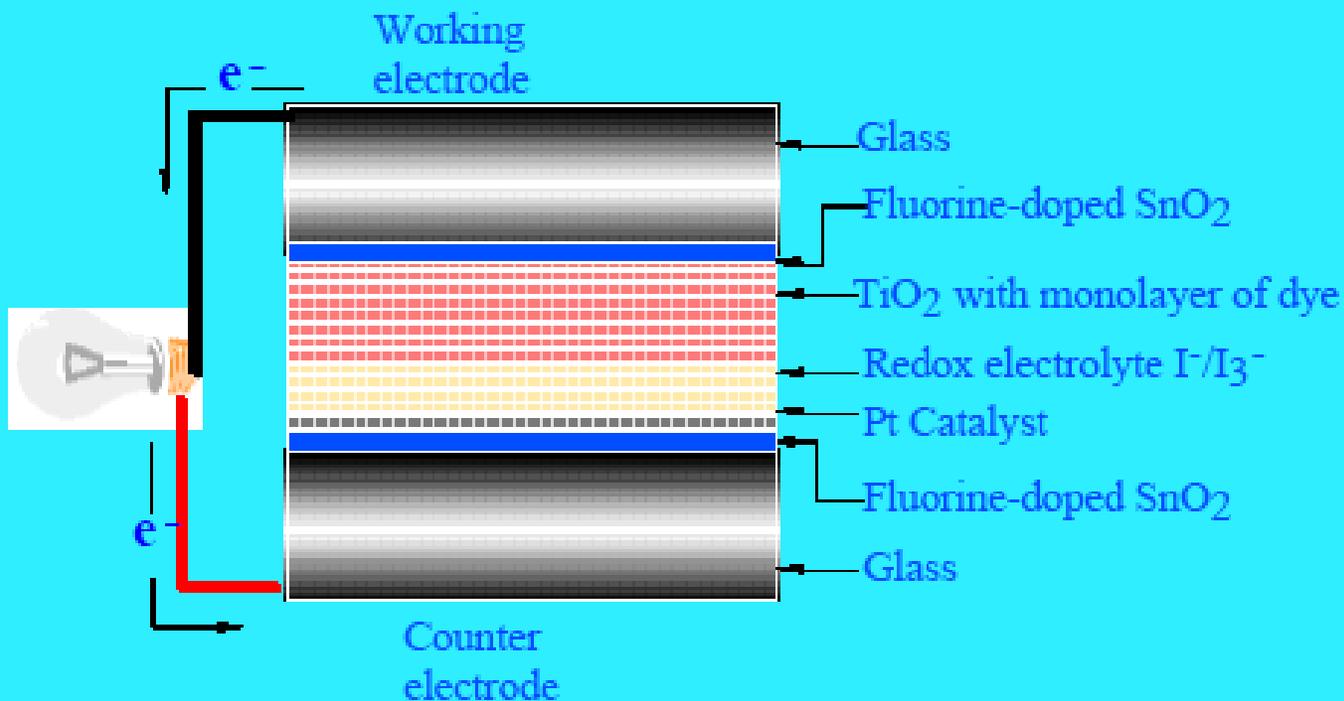


染料敏化太阳能电池的结构

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与工程学院

A cross section of the dye sensitized solar cell



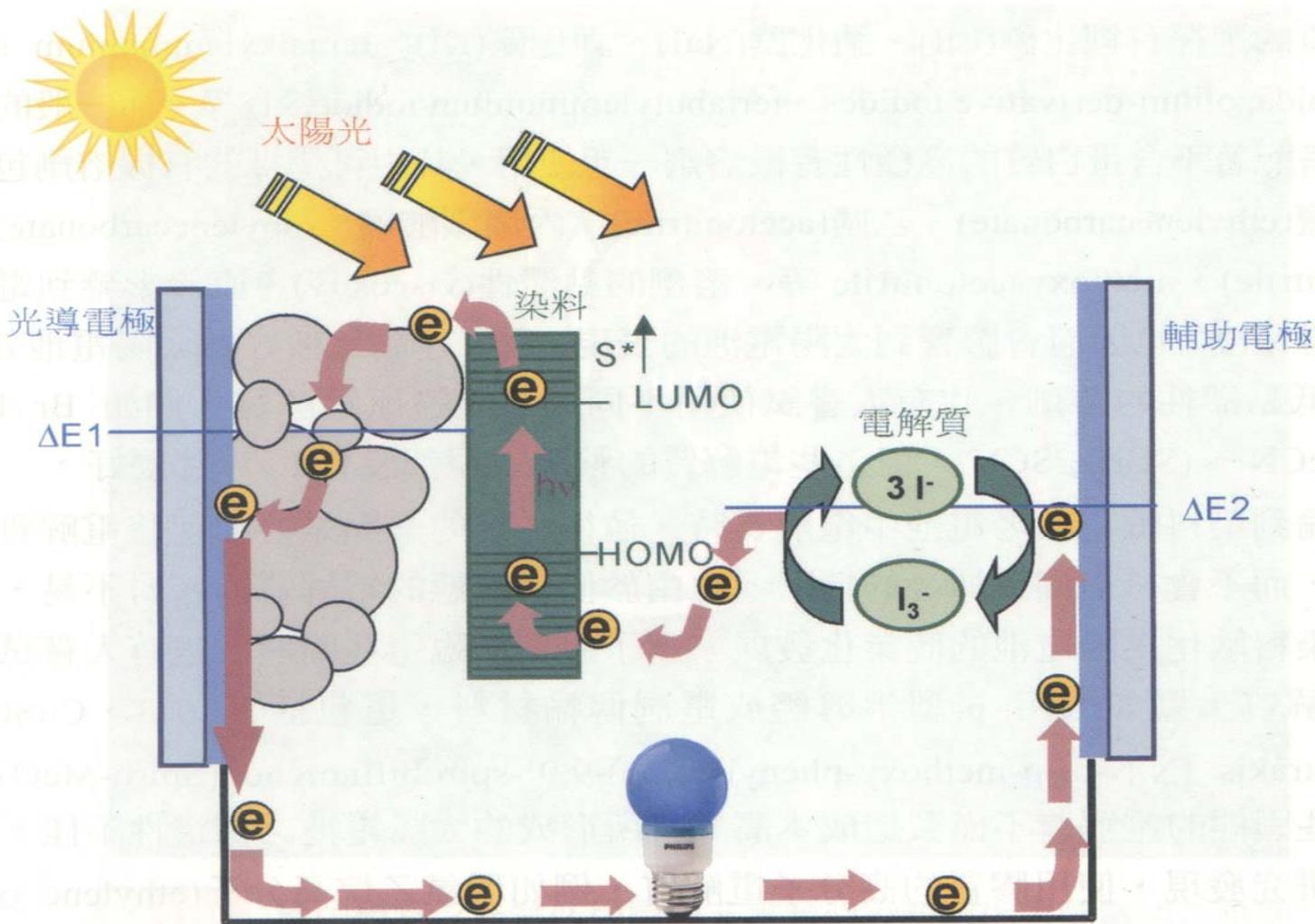
B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 1991, 353, 737-740
M. Grätzel, Nature 2001, 414, 338-344.



染料敏化太阳能电池的基本原理

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院





染料敏化太阳能电池发展简史

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学
材料科学与工程学院

- 1965年日本Namba等制备出第一个DSSC，效率2.5%
- 1991年瑞士Gratzel等发明高性能DSSC，效率提高至7%
- 1998年Tennakone等发表CuI全固态DSSC，效率4.5%
- 2006年，日本Chiba等制备效率为11.1%的小面积DSSC
- 2008年，中国王鹏和Gratzel制备了效率为8.2%的无溶剂DSSC
- 2009年，日本Sharp公司制备了效率为8.2%的大面积（ 25.45cm^2 ）DSSC





南京航空航天大学材料科学与技术学院

Oxide Film

College of Materials Science & Technology

- **Role of the oxide in a DSSC**
 - Receive electrons from the dye
 - Efficient transport electrons in the media
- **Characteristics**
 - Ultra fine structure(nm-crystal, mesoporous) interconnected (★)
 - Good electrical conduction properties (★)
 - Conduction band edge is more negative than HUMO of the dye





Materials and Processes of the Oxide film

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院

● 材料的选择

– **TiO₂(cheap, non-toxic)**, ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, WO₃,etc

● 膜的制备—TiO₂纳米化、多孔化、薄膜化

纳米晶半导体膜的形态、直径、表面状态和多孔性等直接影响电子的传输和电解质在电池中的扩散





● 膜的表面修饰

1. 将烧结后的 TiO_2 膜再经 TiCl_4 溶液处理后再烧结,减少了电子在电极表面的复合,优化了电子的输运路径,可显著提高短路光电流。
2. 吸附染料的 TiO_2 电极在4-叔丁基吡啶中浸泡,使开路光电压和填充因子分别提高了74%和31%,总光电转化效率为未处理电极的2倍,而光电流并无变化。
3. 用 Sr^{2+} 离子对二氧化钛表面进行修饰,也可减小电荷复合,使光电转化效率提高了27%。





● 膜的耦合

DSSC半导体与电解液界面上没有过渡层,因此**反向电子转移**(即进入半导体导带的电子与敏化剂氧化态间的电荷复合)是限制太阳能电池效率的一个重要因素。

一个简单有效的抑制反向电子转移的方法是,使其处于长距离电荷分离状态,通过耦合使电子与空穴相互远离,即用2个以上具有相当能量级的耦合半导体。如在光学透明电极(OTE)上先涂覆 SnO_2 薄膜,烧结成OTE/ SnO_2 电极,然后再喷涂 TiO_2 ,烧结成OTE/ SnO_2 / TiO_2 耦合电极。





● 膜的掺杂或复合

二氧化钛纳米粒子表面包覆一层氧化锌后,短路光电流、开路电压、光电转化效率分别提高了17%、7.4%和27.3%。这是由于氧化锌包覆部分二氧化钛的表面,注入到二氧化钛导带中的电子被陷阱或表面态俘获的数量变小,结果更多的注入电子成为自由电子,从而电荷复合减少,使电池性能得到显著改善。

$\text{CdS}/\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_2$ 、 $\text{PbS}/\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_2$ 复合半导体纳米多孔膜电极,比单独 $\text{Zn}^{2+}\text{-TiO}_2$ 电极的光电转化效率更好。 TiO_2 纳米结构半导体膜孔里的CdS纳米粒子在 TiO_2 与染料间起着接受激发态染料注入的电子和向 TiO_2 纳米粒子转移电子的桥梁作用,同时起阻碍电子反向转移的作用,电极的能量转化效率与 TiO_2/CdS 复合半导体中CdS含量有关。



● 规整有序的纳米结构半导体膜

研究发现，有序排列的晶粒有助于提高电池的光电转换效率和光电流。

Wei等引用多层壁的 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米管做电极材料，其光电转换效率为7.5%。

Grimes等尝试有序 TiO_2 纳米管组装的染料敏化太阳能电池效率为7.0%。





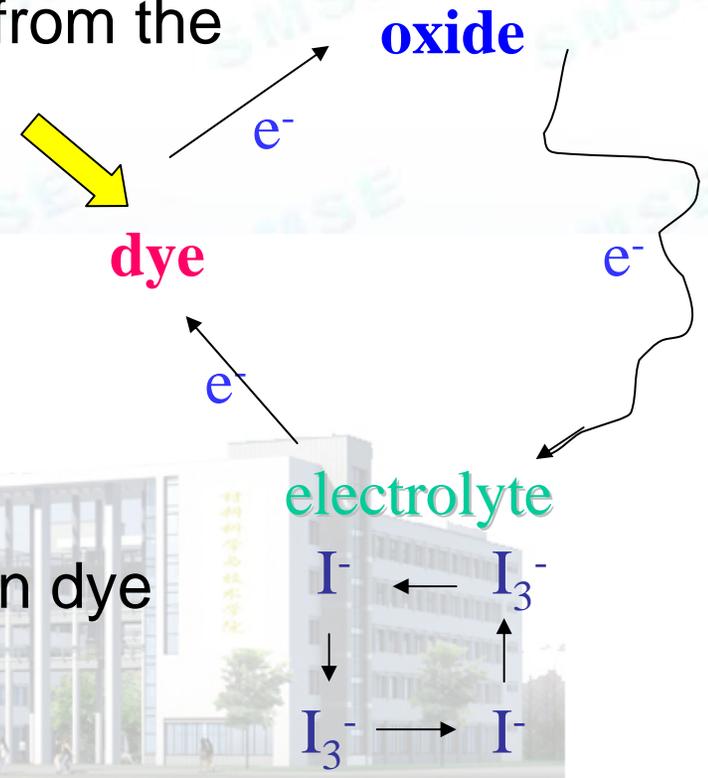
The Electrolyte

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院

- Role of electrolyte in a DSSC
 - Restore the original state of the dye by electron donation from the electrolyte

- Characteristics
 - Oxidation \rightleftharpoons Reduction
 - Highly reusable
 - Redox potential lower than dye





College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院

染料敏化太阳能电池 电解质研究进展

- 液态电解质
- 固态电解质
- 准固态电解质





液态电解质

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院

● 有机溶剂液态电解质

DSSC中主要采用 I^-/I_3^- 作为氧化还原电对。也有研究人员采用 Br_2/Br 、 $(SCN)_2/SCN^-$ 、 $(SeCN)_3^-/SeCN^-$ 及取代联吡啶钴(III/II)的配合物进行研究,但效果还难以与 I^-/I_3^- 媲美。

研究中通常使用的LiI、LiK等无机碘盐,溶解度低,低温易结晶,用咪唑碘盐、吡啶碘盐、喹啉碘盐等有机碘盐替代无机碘盐的研究也取得了较好的效果。

常用的有机溶剂有腈类(例如乙腈、甲氧基丙腈等)和酯类。

在液态电解质电池中通常添加TBP和 Li^+ 等小分子阳离子及染料共吸附剂来优化电池性能。



• 离子液体基液态电解质

将离子液体作为DSSC电解质中的溶剂，其优点在于离子液体蒸气压极低，无色、无嗅，具有较低的凝固点，较好的化学稳定性及较宽的电化学窗口。

目前应用较多的是烷基咪唑类阳离子，能够多层吸附在纳米 TiO_2 颗粒的表面，阻碍 I_3^- 与纳米 TiO_2 颗粒的接触，有效抑制暗电流，从而提高太阳能电池的开路电压和光电转换效率。

离子液体的粘度是影响电池性能的重要因素。





液体电解质的优点和不足

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学
材料科学与工程学院

Advantages:

- Higher conductivity
- Excellent interfacial contacting property
- Higher photoelectric conversion efficiency

Disadvantages:

- Easy leakage and volatilization of liquid
- Difficulty encapsulation
- Desorption and photodegradation of the attached dyes
- Corrosion of the Pt counter electrode
- Worse long-term stability

用固态电解质或准固态电解质来代替液态电解质作为染料敏化太阳能电池的空穴传输材料。



固态电解质研究进展

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院

● 无机P型半导体材料

常用的有CuI和CuSCN

● 有机空穴传输材料

主要是OMeTAD、P3HT、PTPD等取代三苯胺类的衍生物和聚合物、噻吩和吡咯等芳香杂环类衍生物的聚合物

● 导电高聚物

孟庆波等合成一种新型固体电解质 LiI(HPN)_x ($2 \leq x \leq 4$)，电池的光电转换效率为5.4%。





固态电解质的优点和不足

College of Materials Science & Technology

Advantages:

- easy preparation
- higher stability

Disadvantages:

- poor pore filling property
- lower conductivity
- Lower photoelectric conversion efficiency





准固态电解质研究进展

College of Materials Science & Technology



南京航空航天大学材料科学与技术学院

● 有机小分子凝胶电解质

主要是一些氨基酸类、酰胺类、联苯类等化合物以及糖类衍生物，分子内主要含有酰胺键和长脂肪链，通过酰胺键之间的氢键和长脂肪链之间的范德华力使液态电解质固化。

有机小分子凝胶剂在电池内部完成凝胶化，从而提高了电解质与 TiO_2 多孔膜的接触性。

有机小分子凝胶电解质在长时间放置或温度升高后作用力减弱，导致电解质机械性降低，DSSC电池的稳定性下降；





● 聚合物凝胶电解质

一般将聚合物凝胶剂加入到液态电解质中并在一定条件下进行交联或将聚合物制成膜后吸收液态电解质形成凝胶电解质。

该电解质的结构稳定，机械性好，不受温度、时间的影响。

常见的聚合物有PEO、PAN、PVDF、PMMA等。





● 无机纳米粒子凝胶电解质

常用的无机纳米粒子有纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 、碳黑、碳纳米管等。

通常将无机纳米粒子凝胶剂与有机小分子或聚合物凝胶剂通过物理或化学交联共同构成凝胶电解质。





准固态电解质的优点和不足

College of Materials Science & Technology

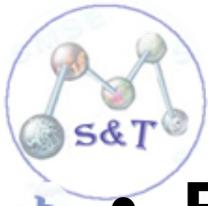
Advantages:

- Both viscosity of solids and diffusibility of liquids
- Higher conductivity
- Excellent interfacial contacting property
- Smaller leakage or volatilization
- Good long-term stability

Disadvantages:

- Moderate photoelectric conversion efficiency





Conclusion

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学
材料科学与工程学院

- For improving conversion efficiency
 - Increase the transmittance of TCO
 - Increase the light harvesting of dye(LHE)
 - Improve the electron injecting into oxide (φ_{in})
 - Improve the collection of injection elections in TCO (η_c)
 - Reduce the recombination of e-h

$$IPCE = LHE \varphi_{in} \eta_c$$

LHE: light harvesting efficiency ; φ_{in} : charge injection efficiency; η_c : charge collection efficiency

- Durability & process concern
 - Thermal stability of components
 - Corrosion resistance



College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学
材料科学与工程学院

染料敏化太阳能电池作为新型的绿色能源，您一定非常感兴趣吧？那么您是不是想自己动手制作一块自己的太阳能电池呢？其实，做电池并不难！

Let's go!!





制作步骤

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学
材料科学与工程学院

第一步：二氧化钛膜的制备

第二步：利用染料把二氧化钛膜着色

第三步：制作反电极

第四步：组装电池

第五步：注入电解质



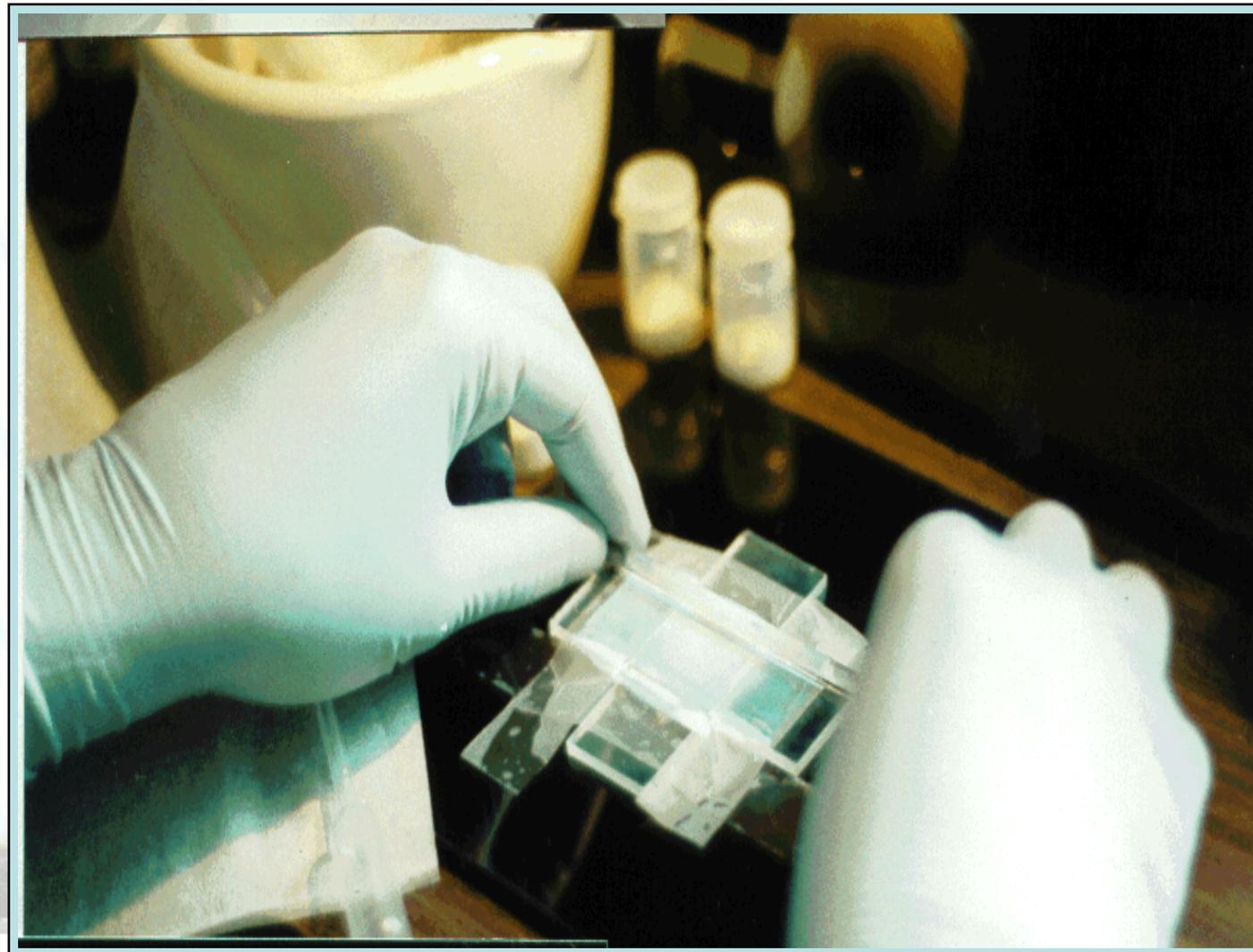


第一步：TiO₂膜的制备

College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院

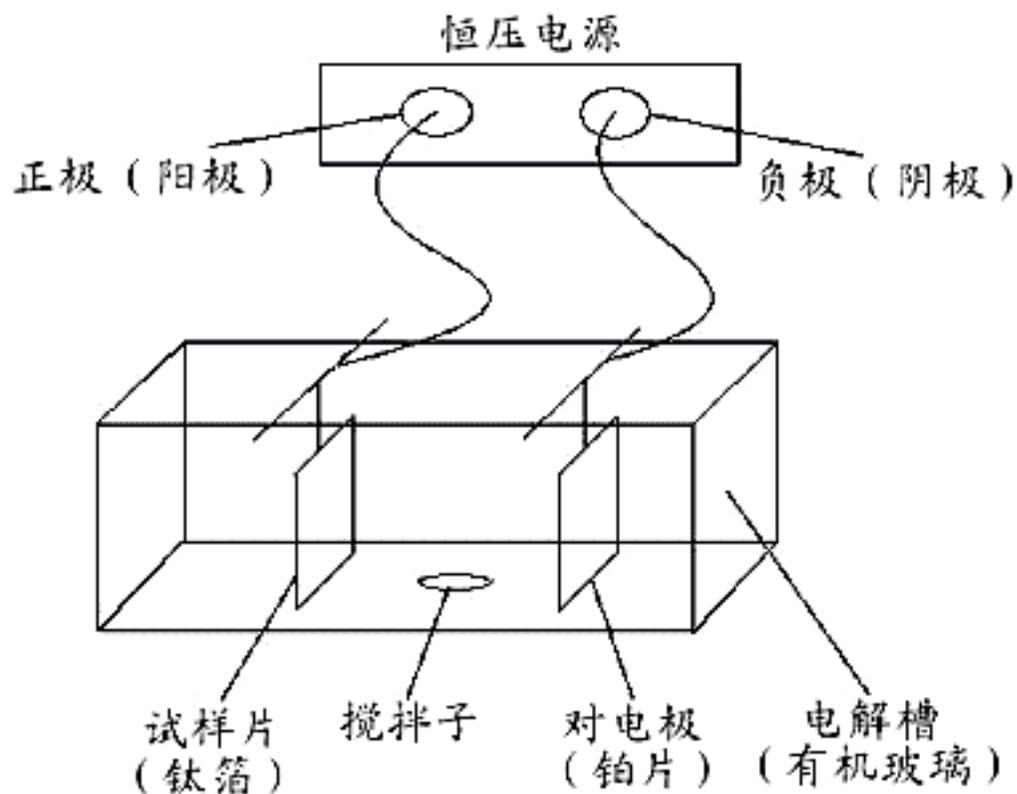
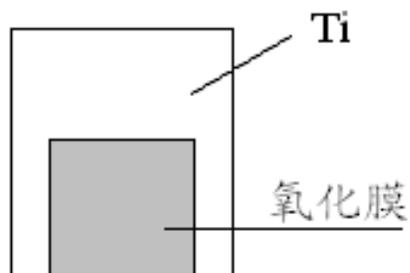
····
二氧化钛涂敷
····

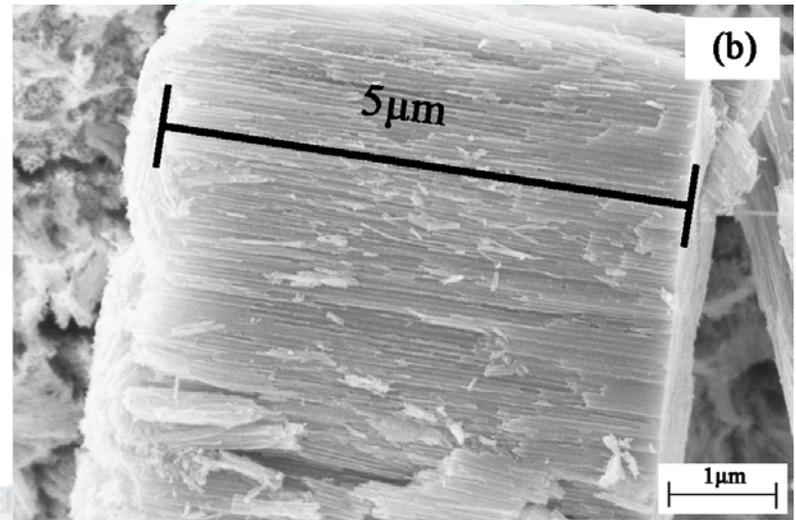
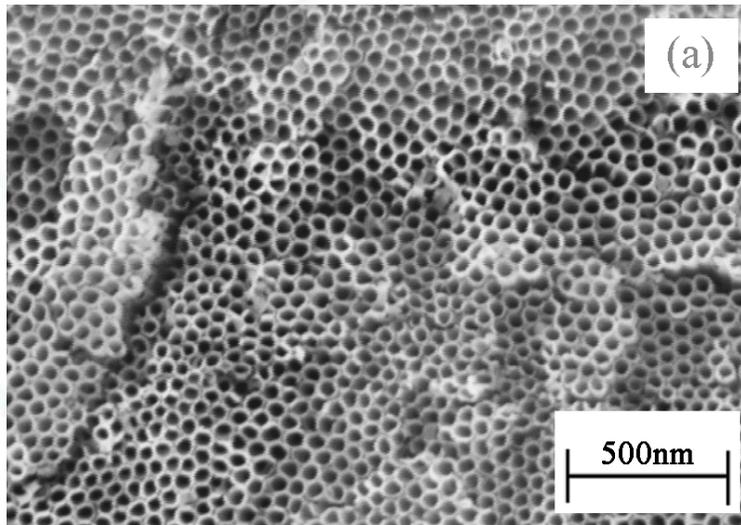




待二氧化钛薄膜自然凉干后，再撕去胶带，放入炉中，在 450°C 下保温半小时。烧结后得到二氧化钛膜，呈多孔状，多孔膜有利于吸收太阳光和收集电子。



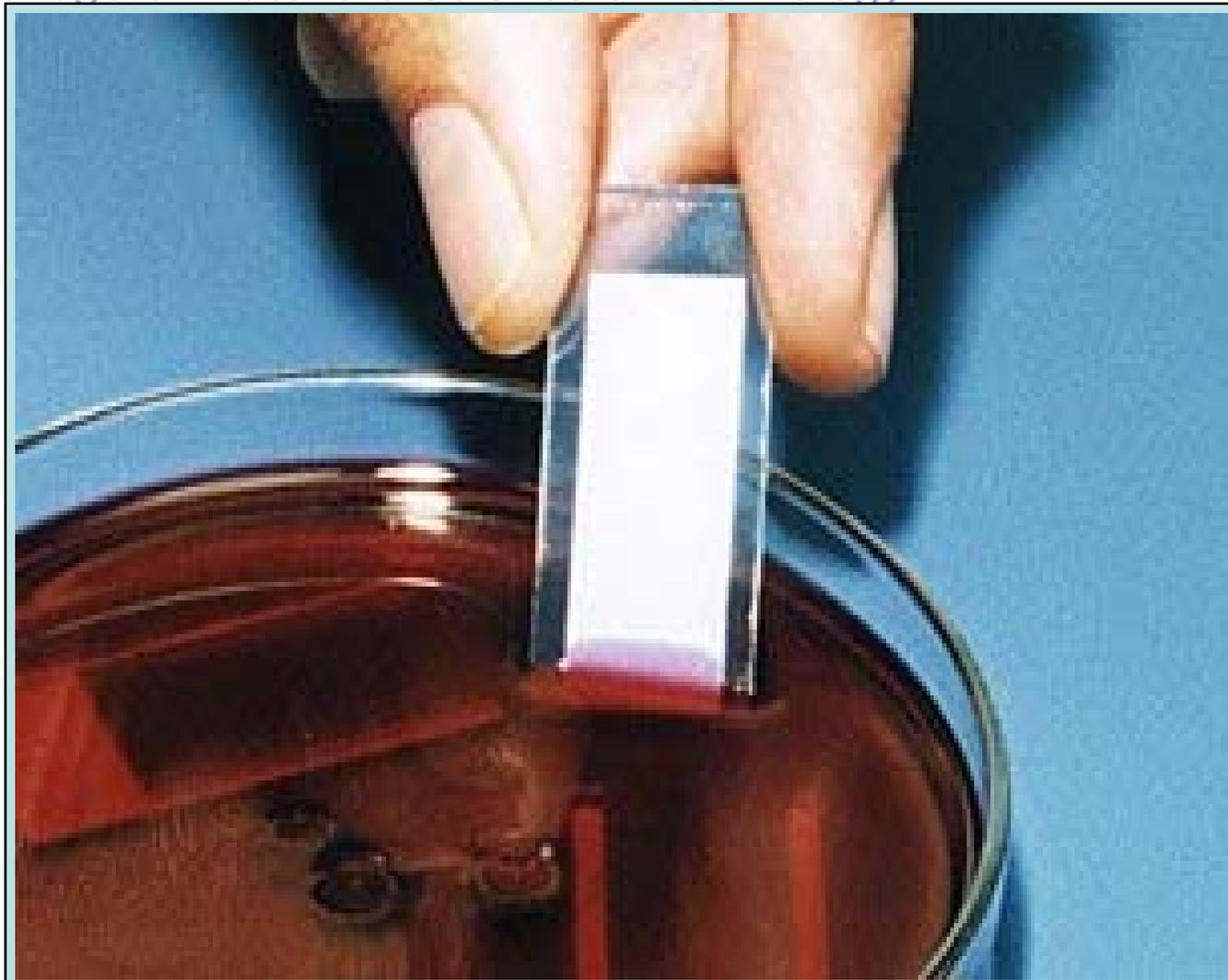






南京航空航天大学材料科学与技术学院

二氧化钛薄膜着色





第三步：制作反电极

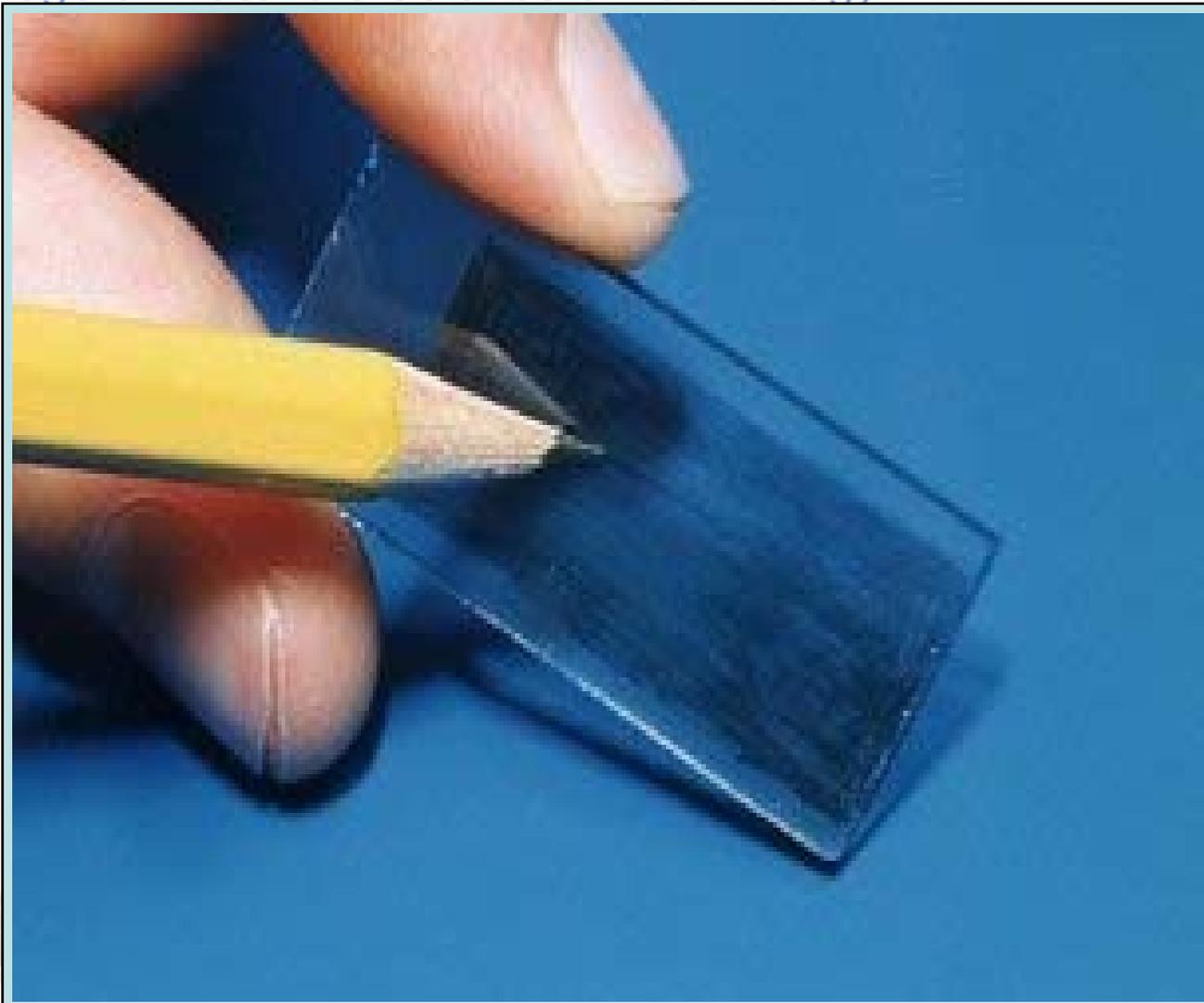
College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院

电池既需要光阳极，又要一个对电极才能工作。对电极又叫反电极。取与正电极相同大小的导电玻璃，利用万用表判断玻璃的导电面（利用手指也可以作出判断，导电面较为粗糙）。把非导电面标上‘+’，然后石墨棒或软铅笔在整个反电极的导电面上涂上一层碳膜。这层碳膜主要对I⁻和I₃⁻起催化剂的作用。整个面无需掩盖和贴胶带。因而整个面都可以涂上一层催化剂。可以通过把碳膜在450℃下烧结几分钟来延长电极的使用寿命。电极必须用乙醇清洗，并烘干。也可以利用化学方法沉积一层透明的、致密的铂层来代替碳层作为反电极。



反电极制备



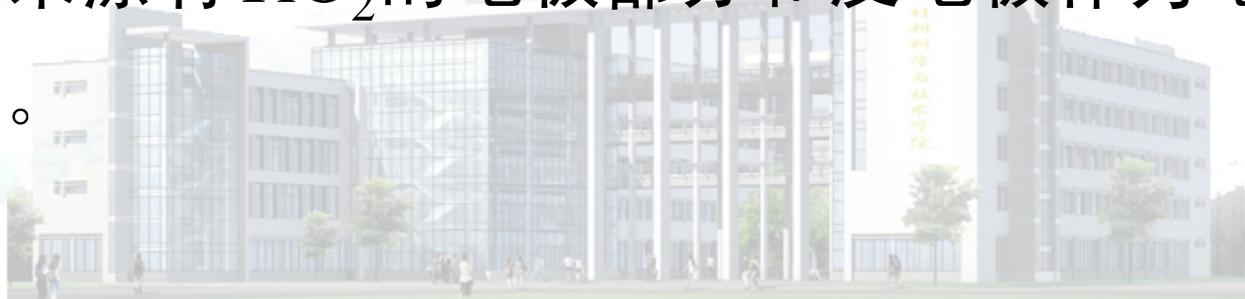


第四步：组装电池

College of Materials Science & Technology

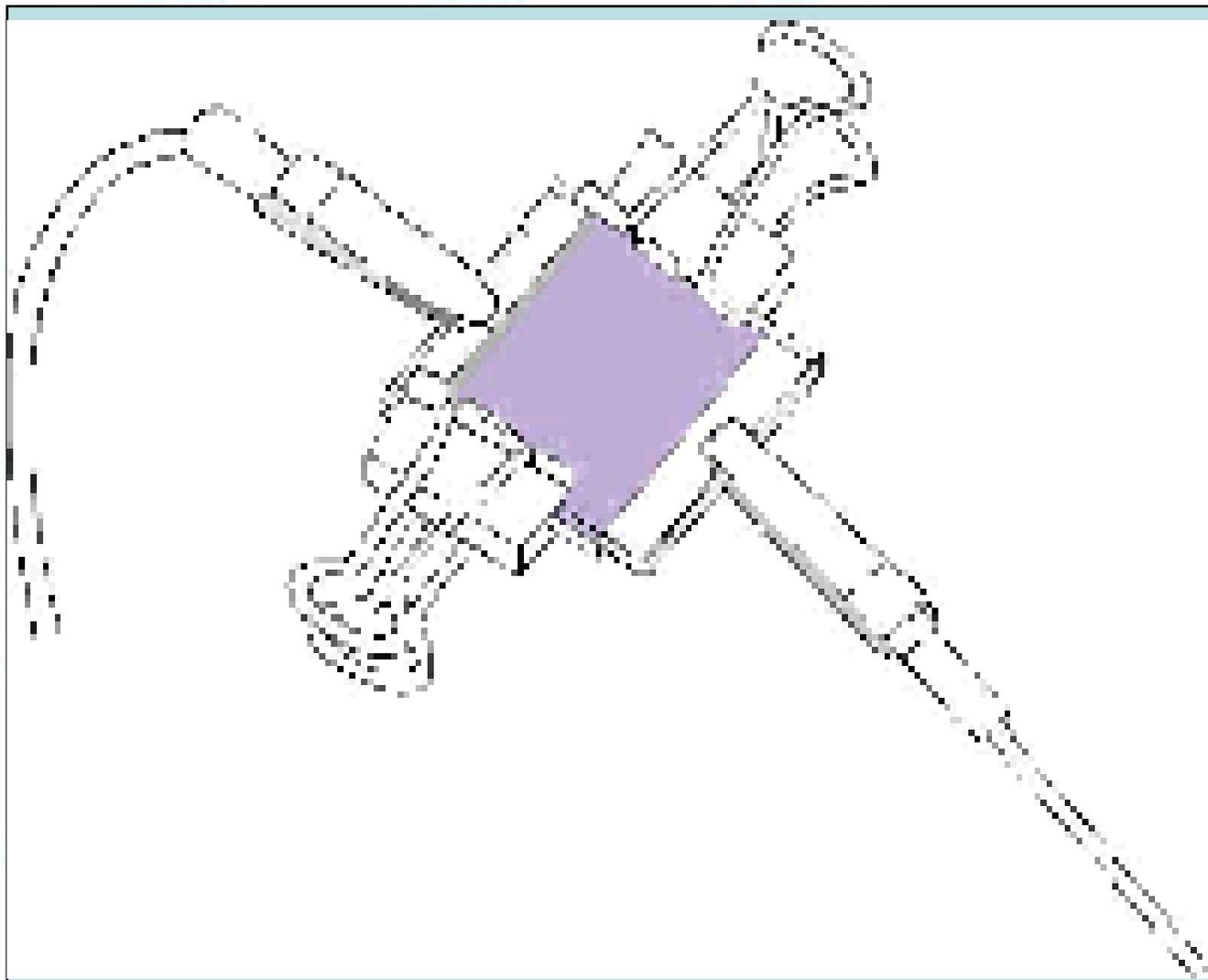
南京航空航天大学材料科学与技术学院

小心地把着色后的电极从溶液中取出，并用水清洗。烘干之前再用乙醇或异丙醇清洗一下，以确保将着色后的多孔 TiO_2 膜中的水份除去。把烘干后的电极的着色膜面朝上放在桌上，再把涂有催化剂的反电极放在上面，把两片玻璃稍微错开，以便于利用未涂有 TiO_2 的电极部分和反电极作为电池的测试用。





电池的封装





第五步：注入电解质

College of Materials Science & Technology

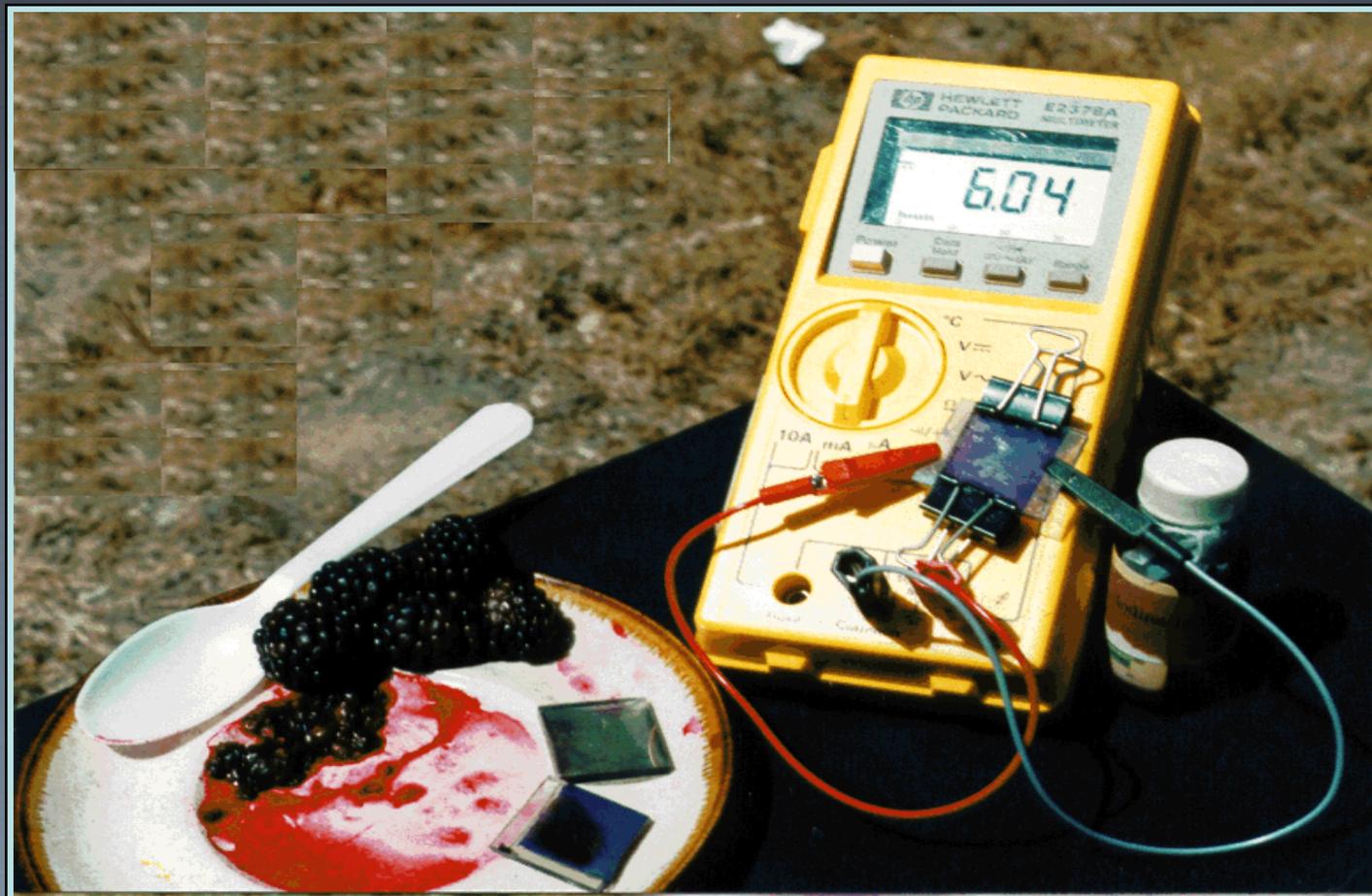
南京航空航天大学
材料科学与工程学院

用两个夹子把电池夹住，再滴入两滴含碘和碘离子的电解质溶液，由于毛细管原理，电解质很快在两个电极间均匀扩散。



😊恭喜你😊

染料敏化太阳能电池制作成功了!





College of Materials Science & Technology

南京航空航天大学材料科学与技术学院



谢谢!

