

# 丝网印刷制备染料敏化太阳能电池

张 翱<sup>1</sup>, 张春梅<sup>1</sup>, 吴魏霞<sup>1</sup>, 王端阳<sup>2</sup>, 姚松业<sup>1</sup>, 孟 涛<sup>1\*</sup>

1. 北京印刷学院基础教育学院, 北京 102600

2. College of Letters and Science, Department of Physics, University of California, Santa Barbara 93106, USA

**摘 要** 染料敏化太阳能电池(DSSC)是太阳能电池研究的热点领域之一,使用丝网印刷技术制备以纳米晶多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜为光阳极的 DSSC 具有低成本、简单的制备工艺和高的光电转换效率(PCE)的特点,这类太阳能电池受到人们广泛关注。为了提高这类太阳能电池的光电转换效率,通过采用不同网目相同印刷胶体制备了太阳能电池的光阳极优化印刷工艺十分重要,采用不同网目的方法研究印刷工艺对太阳能电池光伏性能的影响是十分有效的。用溶胶-凝胶法制备了 TiO<sub>2</sub> 胶体,通过扫描电镜看出 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有多孔结构,其高比表面积有利于薄膜对染料分子的吸附,也有利于提高电池对太阳光的吸收率。经过高温烧结后丝网印刷的 TiO<sub>2</sub> 薄膜展现了明显的锐钛矿结构较窄衍射峰,意味着 TiO<sub>2</sub> 颗粒已经完全晶化且粒径增加。制备目数从 100 增到 300 导致网孔直径减少而薄膜变得更加致密,使得 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 衍射峰逐渐增强,而从 300 目增到 400 目时由于网孔过小导致 TiO<sub>2</sub> 胶体通过网孔数量变小使得衍射峰强度下降。用不同网目印刷了单层 TiO<sub>2</sub> 光阳极研究 DSSCs 光伏性能的变化情况,发现制备目数是 200 目和 300 目印刷太阳能电池的性能较好,而 400 网目印刷太阳能电池的性能最差,这与 XRD 观察的结果一致。再分别采用网目为 100 目、200 目、300 目和 400 目的印网将胶体印刷成了多层 TiO<sub>2</sub> 薄膜,以此为基础组装 DSSC。实验结果表明:通过不同组合网目的丝网印刷制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜,组装后的染料敏化太阳能电池的光电转换效率得到了显著提升,其中以 300 目+200 目+100 目三层叠印时得到的优化光阳极的最高电池效率达到 6.9%。以丝网印刷的方法制备电极不需要进行任何化学处理,在较高网目制备底层的情况下印刷的薄膜均匀牢固,且电池制备的步骤简单、重复性好,能量转换效率较高。

**关键词** 丝网印刷; 不同网目; 多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜

**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2321-04

## 引 言

太阳能是取之不尽的清洁能源,它的利用是解决能源危机的重要手段之一。众多太阳能电池中以纳米晶多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜作为电极的染料敏化太阳能电池(DSSC)有巨大的应用前景,DSSC 以转换效率高、成本低、工艺简单等优点受到广泛关注<sup>[1-4]</sup>。1991年,以 Grätzel 研究组最先采用丝网印刷技术制备了以纳米晶多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜为光阳极的 DSSC,光电转换效率有了很大的提高<sup>[5-7]</sup>。制备 TiO<sub>2</sub> 为光电极的方法有溶胶-凝胶法、电沉积法、化学沉淀法等,这些方法具有缺点:制备效率低,过程复杂、成本高等<sup>[8-10]</sup>。因此对光电极进行

深入研究和优化十分必要。解东梅等采用胶体印刷技术在同网目不同层数的条件下制备 DSSC 的光电极<sup>[11]</sup>。陈增等发现乙基纤维素粘稠剂的使用对 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面粗糙度的影响较大,能影响电池的光电转换效率<sup>[12]</sup>。本研究采用印刷胶体在不同网目下印刷了 TiO<sub>2</sub> 光电极,探讨网目参数对 DSSC 光电性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 胶体的制备

称 1.2 g 的 TiO<sub>2</sub> 粉末(德国 Degussa 公司生产)置于烧杯中,再加入一定量正丁醇(分析纯),磁力搅拌研磨 30 min

收稿日期: 2019-12-24, 修订日期: 2020-08-28

基金项目: 北京市教委科技创新服务能力建设自助项目(04190117026), 国家自然科学基金项目(11605012), 北京市教委项目(KM202010015008)北京市大学生研究计划项目(22150116005/78), 2019年北京印刷学院教改项目资助

作者简介: 张 翱, 1979年生, 北京印刷学院基础教育学院讲师 e-mail: zhangao@bigc.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: tmeng@bigc.edu.cn

至  $\text{TiO}_2$  与正丁醇融合; 取一定量正丁醇放入另一烧杯, 再加入 0.6 g 乙基纤维素(化学纯), 搅拌并加热至完全溶解。在烧杯中加入一定量正丁醇, 称取一定量聚乙二醇加入其中, 充分搅拌至聚乙二醇完全溶解后加到溶有  $\text{TiO}_2$  的烧杯中搅拌 30 min; 再加入一定量松油醇搅拌 24 h 之后密封保存。

### 1.2 光阳极制备

先清洗 FTO: 用清洗剂清洗表面, 再分别用清洗剂和无水乙醇超声 10 min, 用去离子水超声两次, 每次 10 min, 用氮气吹干。用丝网印刷技术将胶体印刷到 FTO 上, 丝网性能: 丝网和刷子材质分别为聚酯和塑料, 面积  $20 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ , 目数: 100, 200, 300 和 400; 丝网与 FTO 距离 3 mm, 印刷角度  $45^\circ$ ; 将 FTO 干燥 30 min, 然后在马弗炉中  $450^\circ\text{C}$  煅烧 30 min; 重复上述步骤进行多层叠印, 制备  $\text{TiO}_2$  薄膜电极。

### 1.3 对电极的制备

用清洗好的 FTO 做基材, 固定两边, 用玻璃棒在 FTO (氟掺杂二氧化锡) 上均匀涂布金属铂(Pt)浆料, 干燥箱中干燥 30 min, 然后在马弗炉中  $385^\circ\text{C}$  高温下煅烧 30 min, 然后降至室温, 即制得了染料敏化电池的对电极。

### 1.4 电池的组装

将制备好的  $\text{TiO}_2$  薄膜  $60^\circ\text{C}$  干燥 30 min, 将其浸泡在  $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 N719 乙醇中 24 h。将光阳极取出放到乙醇中清洗表面, 快速吹干得到染料敏化的电极。光阳极上滴入碘化锂扣向对电极组成 DSSC。

### 1.5 染料敏化太阳能电池性能参数及表征

评价太阳能电池性能有四个参数: 开路电压( $V_{oc}$ ), 短路电流密度( $J_{sc}$ ), 填充因子(FF)和光电转换效率(PCE)。光阳极表面和结构分别采用扫描电子电镜(SEM)和 X 射线衍射谱(XRD)表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化钛薄膜的形貌

图 1 为 400 目网孔印刷的  $\text{TiO}_2$  薄膜扫描电镜图。图 1(a) 为多孔结构的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 其利于对染料分子的吸附和电池对太阳光的利用率; 图 1(b) 为薄膜由约 50 nm 晶颗粒组成, 是烧结后形成的微观结构。

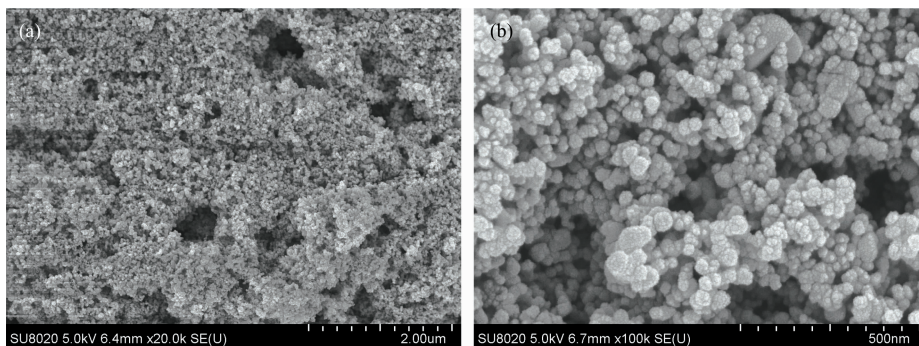


图 1 采用 400 目网孔印刷制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜在 (a)  $2 \mu\text{m}$  和 (b)  $500 \text{ nm}$  的形貌图

Fig. 1 Morphology of  $\text{TiO}_2$  (a)  $2 \mu\text{m}$  and (b)  $500 \text{ nm}$  thin film prepared by screen printing with 400 mesh

### 2.2 二氧化钛薄膜的结构

图 2 为不同印刷目数下制备的  $\text{TiO}_2$  的 X 射线衍射谱。从图 2 可以看出, 丝网印刷的  $\text{TiO}_2$  薄膜经过高温烧结后出现了明显的锐钛矿结构的衍射峰, 表明  $\text{TiO}_2$  颗粒完全晶化。当制备的目数从 100 目增到 300 目, XRD 衍射峰增强, 当

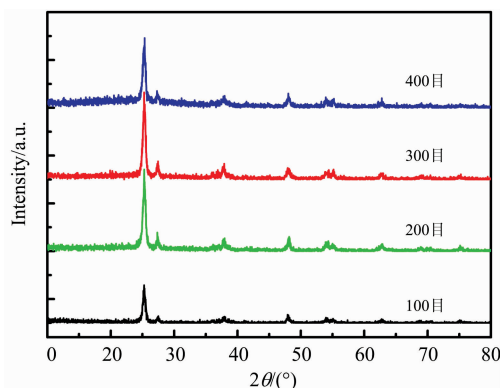


图 2 采用不同目数的网孔印刷得到的  $\text{TiO}_2$  薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD images of  $\text{TiO}_2$  films obtained by screen printing with different mesh numbers

400 目时, 衍射峰下降。这是由于随着目数增加, 网孔直径减小, 薄膜变的致密, 因此衍射峰增强; 增至 400 目时, 由于网孔过小, 通过网孔的  $\text{TiO}_2$  胶体减少, 厚度减小, 衍射峰强度下降。

### 2.3 不同网目印刷对光电性能的影响

通过不同网目相同印刷胶体制备了 DSSC 的光阳极来研究印刷工艺对器件性能的影响。表 1 为不同网目印刷单层  $\text{TiO}_2$  光阳极组装得到的电池性能, 从表中看出 200 目和 300 目的电池性能较好, 而 400 目网目电池的性能最差。300 目

表 1 不同网目印刷一层所制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜电池的光电数据

Table 1 Photoelectricity data of $\text{TiO}_2$ thin film cell prepared by different mesh				
印刷网目	$J_{sc}/$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}/$ mV	PCE/%	FF
100 目	2.5	255	0.8	0.12
200 目	7.88	632	2.49	0.53
300 目	8.88	578	2.15	0.52
400 目	1.95	255	0.76	0.37

表 2 不同网目印刷叠印 2 层所制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜电池的光电数据

Table 2 Photoelectricity data of TiO<sub>2</sub> thin film cell prepared by different screen printing and overprinting

印刷目数	$J_{sc}/$ (mA · cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}/$ mV	PCE/%	FF
400+200 目	10.41	575	3.12	0.52
400+300 目	11.36	595	3.79	0.56
300+200 目	12.32	600	4.10	0.55
300+300 目	12.10	597	3.90	0.54

表 3 不同网目印刷叠印 3 层所制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜电池的光电数据

Table 3 Photoelectricity data of TiO<sub>2</sub> thin film cell prepared by different screen printing and overprinting three layers

印刷目数	$J_{sc}/$ (mA · cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}/$ mV	PCE/%	FF
400+300+200 目	11.64	690	3.37	0.55
300+200+100 目	17.12	685	6.91	0.57
300+300+200 目	12.56	647	3.04	0.55

的电池具有最大的短路电流,说明薄膜对太阳光的利用效率最高;200 目电池的具有较高的开路电压。从表 2 可以看出利用高网目打底层组装 DSSC 的光电转换效率明显提高,其中当目数为 300+200 目时器件的效率达到了 4.1%。叠印了三层的 TiO<sub>2</sub> 光阳极的组装电池的光电数据如表 3 所示,结果表明当印刷顺序为 300+200+100 目时电池的太阳能利用率最佳,PCE 达到了 6.91%。

### 3 结 论

采用不同网目 100 目、200 目、300 目和 400 目的印网进行不同组合印刷制备多层 TiO<sub>2</sub> 光阳极薄膜,并组装成 DSSC。实验表明:通过不同组合网目的丝网印刷,DSSC 的 PCE 提高明显,以印刷顺序为 300 目+200 目+100 目时得到光阳极的 DSSC 的光电转换效率最高,达到 6.9%。

### References

- [ 1 ] James R Jennings, Andrei Ghicov, Laurence M Peter, et al. Journal of the American Chemistry Society, 2008, 130(40): 13364.
- [ 2 ] GAO Yan, HU Zhi-qiang, LI Guo, et al(高岩,胡志强,李国,等). Electronic Components and Materials(电子元件与材料), 2007, 26(7): 4.
- [ 3 ] Ladislav Kavan, Nicolas Tétreault, Thomas Moehl, et al. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(30): 16408.
- [ 4 ] Jasmin S Shaikh, Navajsharif S Shaikh, Sawanta S Mali, et al. Nanoscale, 2018, 10: 4987.
- [ 5 ] Brian O'Regan, Michael Grätzel. Nature, 1991, 353(24): 737.
- [ 6 ] Peng Wang, Shaik M Zakeeruddin, Jacques E Moser, et al. Nature Materials, 2003, 2: 402.
- [ 7 ] Weiwei Zhang, Yongzhen Wu, Hee Won Bahng. Energy Environ. Sci., 2018, 11: 1779.
- [ 8 ] Qing Wang, Seigo Ito, Michael Grätzel, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(50): 25210.
- [ 9 ] Aravind Kumar Chandiran, Mojtaba Abdi-Jalebi, Mohammad K. Nazeeruddin. ACS Nano, 2014, 8(3): 2261.
- [ 10 ] Zhang Yangliang, Yun Sining, Wang Chen, et al. Journal of Power Sources, 2019, 423(31): 339.
- [ 11 ] XIE Dong-mei, FENG Shu-jing, LIN Yuan, et al(解冬梅,冯树京,林原,等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2007, 52(9): 1007.
- [ 12 ] CHEN Zeng, LIN Yuan, WAN Zheng-ping, et al(陈增,林原,王正平,等). Functional Materials(功能材料), 2006, 7(37): 1073.

# Study on Dye-Sensitized Solar Cell by Screen Printing

ZHANG Ao<sup>1</sup>, ZHANG Chun-mei<sup>1</sup>, WU Wei-xia<sup>1</sup>, WANG Duan-yang<sup>2</sup>, YAO Song-ye<sup>1</sup>, MENG Tao<sup>1\*</sup>

1. Department of Science, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

2. College of Letters and Science, Department of Physics, University of California, Santa Barbara 93106, USA

**Abstract** Presently, the study of dye-sensitized solar cells (DSSCs) has become one of the focus of solar cells research. Owing to low cost, easy fabrication process, and high power conversion efficiency (PCE), the DSSCs with the nano-crystalline porous TiO<sub>2</sub> film as photo-anode by the preparation of screen printing are widely concerned. It is very important to optimize the screen printing process. This method is very effective to study the effect of the screen printing process on the photovoltaic performance of DSSCs. The TiO<sub>2</sub> were prepared by sol-gel method, and the porous structure of TiO<sub>2</sub> thin film observed by SEM has a high specific surface area, which is conducive to the adsorption of dye molecules and improving the solar absorption rate. The screen printing TiO<sub>2</sub> film after high-temperature sintering shows a narrow diffraction peak of anatase structure, which implies that TiO<sub>2</sub> particles have been fully crystallized. The increase of mesh number from 100 to 300 leads to the decrease of diameter and the increase of TiO<sub>2</sub> film density, making the diffraction peak of XRD enhanced. However, the increases from 300 to 400 mesh decrease TiO<sub>2</sub> colloids passing through the mesh due to the small mesh size, which makes the decline of XRD diffraction peak. The photovoltaic performance of DSSCs was studied by using single-layer TiO<sub>2</sub> photoanode printed on different mesh number. It was found that the photovoltaic performances of DSSCs with 200 and 300 mesh were better than that of 400 mesh. The multilayer TiO<sub>2</sub> anode were printed using 100, 200, 300, and 400 mesh respectively, and the dye-sensitized solar cells were assembled. The results show that PCE for dye-sensitized solar cells has been significantly improved by the use of different mesh combination printing. It was the highest efficiency 6.9% under 300 mesh+200 mesh+100 mesh printing. The screen printing electrode preparation method without any chemical treatment, the printed film of high-mesh bottom layer is uniform and firm, the cell preparation has simple process, good repeatability, and the dye-sensitized solar cells have high PCE.

**Keywords** Screen printing; Different mesh; Porous TiO<sub>2</sub> film

(Received Dec. 24, 2019; accepted Aug. 28, 2020)

\* Corresponding author