

文章编号: 1672-8785(2021)02-0043-06

柔性染料敏化太阳能电池 光阳极研究进展

贾华丽¹ 翟雪松²

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168;

2. 沈阳建筑大学交通工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要: 柔性染料敏化太阳能电池(Flexible Dye-Sensitized Solar Cell, FDSSC)具有质量轻、柔性好和耐冲击等优点,吸引了研究者的广泛关注。作为电池的重要组成部分,光阳极是激发和收集电子的区域,其性能决定了电池的转化效率。简要介绍了 FDSSC 的结构和工作机理,然后综述了其光阳极的研究进展,并着重探讨了塑料基底光阳极和金属基底光阳极的制备。最后总结了 FDSSC 未来发展的机遇与挑战,以期为其制备提供参考和帮助。

关键词: 柔性染料敏化太阳能电池; 光阳极; 塑料基底; 金属基底

中图分类号: TK514 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.02.007

Research Progress of Photoanodes of Flexible Dye-Sensitized Solar Cells

JIA Hua-li¹, ZHAI Xue-song²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;

2. School of Transportation Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Flexible dye-sensitized solar cells (FDSSCs) have many advantages such as light weight, good flexibility and impact resistance, which have attracted extensive attention of researchers. As an important part of the battery, the photoanode is the region of electron excitation and collection, and its performance determines the conversion efficiency of the battery. Firstly, the structure and working mechanism of FDSSC are briefly introduced, then the research progress of the cell photoanode is reviewed, and the preparations of the plastic and metal base photoanodes are emphatically discussed. Finally, the future development opportunities and challenges of FDSSC are summarized, so as to provide reference and help for the preparation of the battery.

Key words: flexible dye-sensitized solar cell; photoanode; plastic base; metal base

收稿日期: 2020-09-28

作者简介: 贾华丽(1994-),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事染料敏化太阳能电池研究。

E-mail: 971987279@qq.com

0 引言

化石燃料的燃烧导致大气环境污染日益严重。人们越来越注重利用清洁能源来保护环境。太阳能是人类取之不尽、用之不竭的可再生能源。地球每小时接收的太阳能，相当于整个世界一年所消耗的总能量。作为硅基太阳能电池的低成本替代品，染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)由于容易制造且具有相对较好的性能，在过去 20 年中受到了广泛关注。与传统的导电玻璃基底的 DSSC 相比，FDSSC 在重量、体积、运输、安装以及卷对卷生产等方面具有一定的优势。它不仅拓宽了传统 DSSC 的应用范围，而且还适用于卷对卷的大规模连续生产和大型柔性电子设备。此外，FDSSC 也满足了工业界对建筑集成系统新应用的要求。卷对卷大规模生产的 FDSSC 已成为一个机遇，并被广泛应用于商业(如室内或移动设备、隔离系统的电源)、航空航天以及军事领域^[1]。

FDSSC 的柔性基底有导电塑料和金属两种。近年来，研究者们研究了很多纳米多孔 TiO₂ 薄膜在导电塑料基底上的制备方法，如溶胶-凝胶法、电泳沉积法和磁控溅射法等。但这些方法会导致 TiO₂ 晶粒间的连接性以及晶粒与基底的粘结性差，使得 FDSSC 的光电

效率低于高温煅烧的导电玻璃基底。为了解决低温制备存在的问题，采用钛箔、不锈钢和钛网等金属基底来替代导电塑料基底。金属基底能经受高温，柔韧性好，电导率高且价格低，还能通过高温煅烧来制备纳米 TiO₂ 薄膜光阳极，以改善 TiO₂ 晶粒间的连接性以及晶粒与基底的粘结性，从而降低光阳极的电阻和提高 FDSSC 的转化效率。

1 FDSSC 的结构和工作机理

1.1 FDSSC 结构

FDSSC 由光阳极、氧化还原电解质和对电极等三部分组成(见图 1)。其中，光阳极包括柔性导电基底、纳晶半导体氧化物和染料敏化剂。柔性导电基底包含用氧化铟锡涂覆的聚对苯二甲酸乙二醇酯(ITO-PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(ITO-PEN)等塑料基底以及钛、不锈钢、钛箔网等金属基底；敏化剂一般选用 N3 和 N719；对电极一般为 Pt 对电极。在光阳极与对电极之间填充电解质。氧化还原电对 I⁻ 与 I₃⁻ 的应用较多。

1.2 FDSSC 的工作机理

光阳极受到入射光照射时，能够在一定的可见光范围内吸收光子并释放出电子，最后把电子传输到外电路。对电极收集外部电路的电子，并将其转移回氧化还原电解质，从而催化

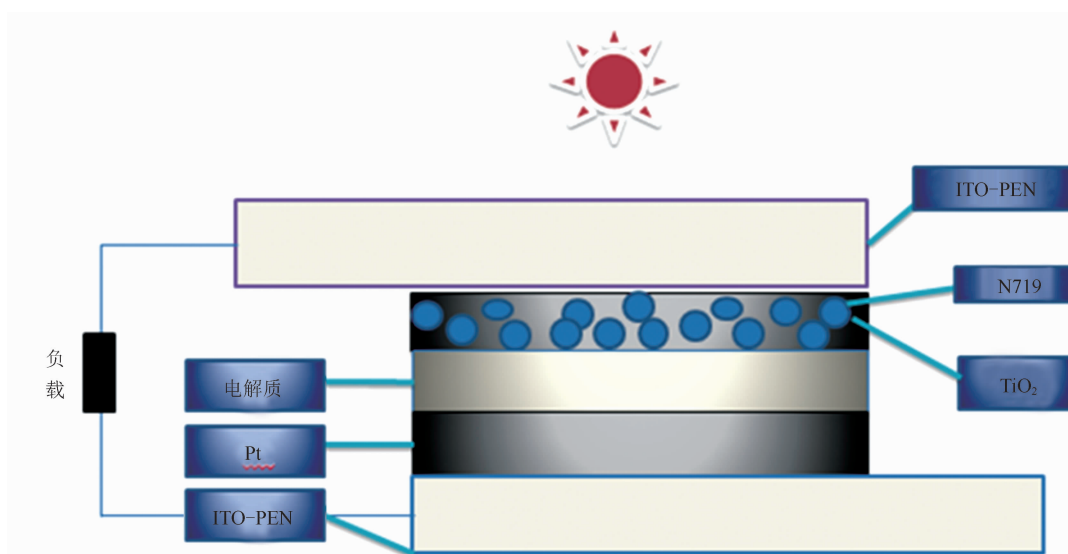


图 1 FDSSC 的结构示意图

碘离子的还原并反射透过光。电解质是光阳极与对电极之间电子传输的中转站, 使激发态的染料再生。作用机理如下: (1) 入射光照射时, 染料吸收光能, 从基态(S^0)跃迁到激发态(S^*), 产生电子。(2) 产生的电子被注入到纳米 TiO_2 导带中。(3) 注入的电子在基底富集。通过外电路将其传输到对电极, 从而形成电流。(4) 电解质中的 I_3^- 扩散到对电极, 接收电子而被还原为 I^- 。(5) 用电解质中的 I^- 还原氧化态(S^+)的染料分子, 使其循环再生。(6) I_3^- 被激发态产生的电子还原为 I^- 。(7) 氧化态的染料分子被激发态产生的电子还原。其中, (6)和(7)为复合反应, 降低电子利用率, 导致电池的效率降低。作用机理图如图 2 所示。

2 光阳极

光阳极是 FDSSC 的重要组成部分, 其材料会影响染料负载、电子传输以及光散射, 因此在 FDSSC 的光电转化效率中起到至关重要的作用。光阳极是将光子转化为电子的重要组件。在 FDSSC 中, 纳米多孔 TiO_2 薄膜影响了光子吸收、电子注入和传输速率。染料敏化后, 纳米多孔 TiO_2 薄膜的比表面积大, 光子吸收率提高, 光电流增大。

2.1 导电塑料基底光阳极

ITO/PET、PEN 导电塑料基底可弯曲, 柔度大且价格低, 在 FDSSC 中应用较多。与金属基底相比, 导电塑料在 550 nm 可见光波长处具有很好的透明性, 其表面电阻小且化学稳定性好, 但在紫外光照射下易碎。大部分导电塑料基底的表面电阻只有在烧结温度低于 $150^\circ C$ 的情况下才会保持稳定。此时不会导致基底的热分解以致破坏基底的完整性。因此, FDSSC 的塑料基底光阳极须采用低温制备方式。

Han H G 等^[3]采用预染涂层和共沉积超声喷雾技术, 在 ITO-PEN 基底上以超快速度制备染料涂层 TiO_2 电极, 并采用冷等静压法制备机械强度大的 TiO_2 光电极, 增强了染料涂层 TiO_2 颗粒间的连通性。他们组装的 FDSSC 的转化效率为 4.00%。

Lu J 等^[4]采用直流反应磁控溅射法, 在 ITO-PEN 柔性衬底上合成排列良好的 TiO_2 纳米棒阵列。其中, TiO_2 纳米棒含有 84% 的锐钛矿和 16% 的金红石。通过将取向良好的 TiO_2 纳米棒阳极浸泡在 N719 染料中来制备光阳极, 并将其与 Pt 对电极组装成 FDSSC。通过控制 TiO_2 纳米棒阵列的长度, 获得电池

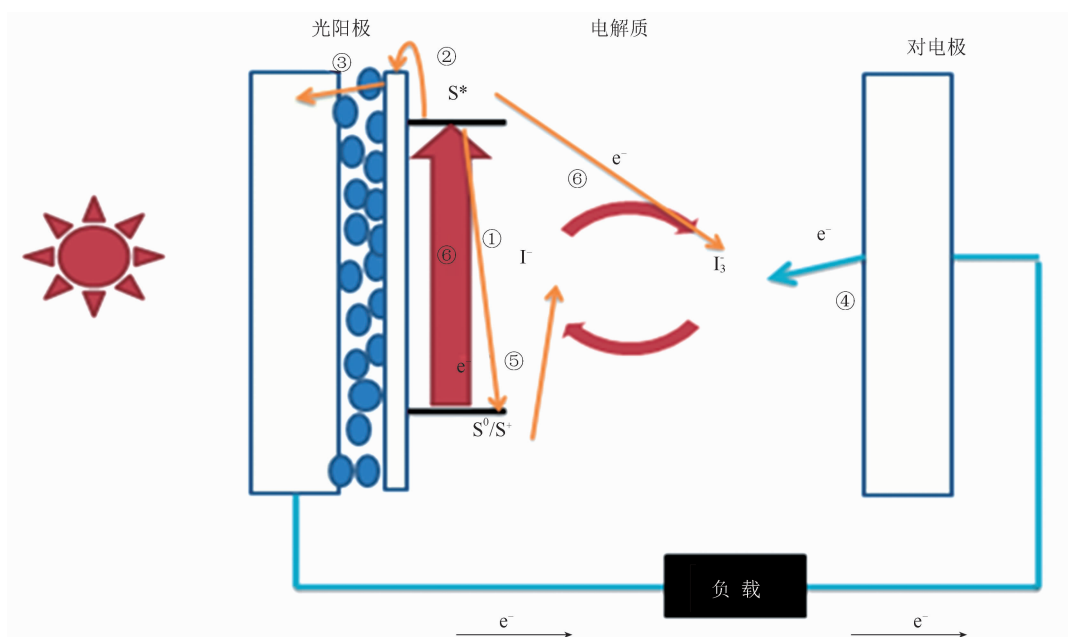


图 2 FDSSC 的工作机理^[2]

的填充系数为 0.8, 转化效率为 5.30%。

Wang Y L 等^[5]采用两步水热法在 ITO/PET 上制备出分级冠状 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜。该阵列是通过用独特的顶部纳米花束和底部纳米花灌木对纳米棒进行改性而形成的。将分级冠状 TiO₂ 纳米棒阵列薄膜和 N719 染料制备成光阳极, 并将其与 Pt/ITO-PET 对电极组装成 FDSSC。结果表明, 它的光电转化效率为 6.54%。

Baiju K G 等^[6]基于平板翅片式散热片辅助高温烧结 TiO₂ 浆料的方法, 通过对流换热烧结技术加热浆料来制备光阳极。TiO₂ 纳米粒子及其复合涂层在 250℃ 的高温下被涂敷在 ITO-PET 衬底上, 不发生热分解和完整性损失。TiO₂ 复合柔性光阳极在电池中产生的最大转化效率为 4.11%±0.32%。表 1 列出了导电塑料基底电池的相关参数。

综上所述, 采用低温制备的塑料基底光阳极组装而成的 FDSSC 的能量转化效率均低于 7%, 以导电玻璃为基底的 DSSC 的光电转化效率高于以导电塑料为基底的 FDSSC, 说明高温烧结的制备方法在改善电池的微观结构和性能中起到重要作用。光阳极 TiO₂ 薄膜的形态直接影响染料吸附、光子散射数量以及电子传输。

2.2 金属基底光阳极

与塑料基底相比, 金属基底可以直接与 TiO₂ 进行烧结, 提高了粒子间的连接性以及粒子与导电基底的粘结性, 并提高了电子输送能力, 还减少了电子-空穴之间的复合。它能够承受外部弯曲应力, 柔韧性强且阻抗低^[7]。由于通常采用碘电解质, 防止金属基底腐蚀也

是 FDSSC 应该考虑的问题。

金属基底有金属片、金属网和金属丝等。作为一种使用较多的金属基底, 金属钛箔具有电阻低、热稳定性高以及电子收集能力优良等优点, 但是高价格限制了其广泛使用。因此, 寻找价格低廉、性能优良的金属材料来代替金属钛箔, 变得十分迫切。不锈钢材料具有耐腐蚀、成本低、柔韧性高、反射率高以及导电性好等特点, 可以作为一类用于替代金属钛箔的潜在材料。

Lee K M 等^[7]采用不锈钢和钛合金 (Ti/StSt) 作为基底, 并采用射频磁控溅射法在不锈钢基底上沉积 Ti 层 (厚度由溅射时间控制)。他们发现, 溅射 90 min 时的 Ti 层效果较好。通过用丝网印刷法将 TiO₂ 浆料涂覆在 Ti/StSt 基底上来制备光阳极。组成的背照式结构 FDSSC 的最大转化效率为 5.64%。当电解液中含有 0.01 M I₂ 时, 光电转化效率提高到 6.96%。

Muhammed G S 等^[8]采用化学沉积法将 ZnS 纳米粒子沉积在以钛箔为基底的 TiO₂ 纳米管上, 并组装了 TiO₂ 纳米管阵列/ZnS 纳米粒子 (TNT/ZnS 纳米粒子) 复合材料。他们研究了 ZnS 纳米粒子在 550℃ 且 pH 值分别为 7.5、8.5 和 9.5 的条件下, 退火对 FDSSC 光伏性能的影响。在 80 mW/cm² 照度下, pH 值为 8.5 的 TNT/ZnS 纳米颗粒光阳极所组装成的 FDSSC 的功率转化效率为 0.75%。

Xu Y M 等^[9]采用一步水热法在钛网格衬底上制备 TiO₂ 致密薄膜, 然后对其进行煅烧处理, 并合成三层 TiO₂ 结构。其中, 最外层为微球花结构, 中间层为 TiO₂ 纳米片阵列,

表 1 导电塑料基底电池的相关参数

基底材料	方法	特点	转化效率
ITO/PEN	超声喷涂技术	速度快	4.00%
ITO/PEN	直流反应磁控溅射法	温度可控	5.30%
ITO/PET	水热法	粒子纯度高、晶形完整、无需烧结	6.54%
ITO-PET	平板翅片式散热片辅助高温烧结	柔性度高	4.11%±0.32%

表 2 不同金属基底电池的相关参数

基底材料	方法	特点	转化效率
不锈钢	射频磁控溅射法	时间和厚度可控	6.96%
钛箔基板	化学沉积法	沉积层纯度和密度可控	0.75%
钛网	水热法	粒子纯度高、无需烧结	5.04%
钛丝	阳极氧化法和浸涂法	生长序列可控	3.31%

下层为 TiO_2 致密薄膜。他们研究了分级 TiO_2 结构的物理特征与 NaOH 浓度、温度和水热持续时间的关系。在优化的实验条件(浓度为 8 M、温度为 190 °C、时间为 24 h)下, 通过将三层 TiO_2 薄膜作为光阳极而组装成的 FDSSC 的转化效率为 5.04%。

Xiao B C 等^[10]采用阳极氧化法和浸涂法制备了 TiO_2 纳米粒子/ TiO_2 纳米管复合光阳极材料。在 Ti 丝上采用阳极氧化法直接生长 TiO_2 纳米管, 然后在 TiO_2 纳米管上采用浸涂法沉积 TiO_2 纳米粒子, 并将该复合结构作为 FDSSC 光阳极上的染料吸附半导体。在 60 V 的氧化电压和 40 cm/min 的浸涂速率条件下, 制备出 TiO_2 纳米粒子/ TiO_2 纳米管光阳极。由其组装成的 FDSSC 的转化效率为 3.31%。表 2 列出了不同金属基底电池的相关参数。

综上所述, 用金属基底光阳极材料制备的 FDSSC 的转化效率相对较高, 复合氧化物半导体薄膜光阳极的效果优于单一氧化物半导体组件。

3 结语

FDSSC 具有重量轻、灵活性强和耐冲击等优点, 可以应用于智能眼镜、便携式电子设备的移动电源、光伏建筑一体化以及其他光控领域。通过对 FDSSC 光阳极两种基底的研究可知, 高温烧结的 TiO_2 光阳极所组装电池的效率高于低温烧结时, 且导电塑料基底光阳极所组装电池的效率较低。因此, 为了提高电池效率, 就要不断改进低温烧结光阳极的工艺。金属基底光阳极虽能消除低温烧结的弊端, 但由其组装的电池采用背照式结构, 可见光不能被光阳极充分吸收, 导致电池效率也相对较

低。因此, 研究者们未来要实现以下几点: (1)优化导电塑料基底的低温制备工艺; (2)提高背照式结构金属基底的可见光吸收效率; (3)使实际光电值达到理论值; (4)大规模制备的效率达到实验室制备效率。

参考文献

- [1] Li G, Sheng L, Li T Y, et al. Engineering flexible dye-sensitized solar cells for portable electronics [J]. *Solar Energy*, 2019, **177**(2): 80–98.
- [2] 张凤. 柔性染料敏化太阳能电池 TiO_2 电极的低温制备及性能表征 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2008.
- [3] Han H G, Weerasinghe H C, Kim K M, et al. Ultrafast fabrication of flexible dye-sensitized solar cells by ultrasonic spray-coating technology [J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 14645.
- [4] Lu J, Xu S H, Du Y B, et al. Well-aligned TiO_2 nanorod arrays prepared by dc reactive magnetron sputtering for flexible dye-sensitized solar cells [J]. *Materials Letters*, 2017, **188**: 323–326.
- [5] Wang Y L, Cheng P F, Feng C H, et al. High performance flexible dye-sensitized solar cells base on multiple functional optimizations [J]. *Solar Energy*, 2019, **180**: 423–428.
- [6] Baiju K G, Murali B, Rao R S, et al. Heat sink assisted elevated temperature sintering process of TiO_2 on polymer substrates for producing high performance flexible dye-sensitized solar cells [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020, **149**: 107817.
- [7] Lee K M, Lin L C, Suryanarayanan V, et al. Titanium dioxide coated on titanium/stainless steel foil as photoanode for high efficiency flexible dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Power*

Sources, 2014, **269**: 789–794.

- [8] Muhammed G S, Abdullah M M, Alial-Sammarraie A M. Efficiency enhancement of flexible dye sensitized solar cell using TiO₂ nanotube/ZnS nanoparticles photoanode [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2018, **30**(6): 1374–1382.
- [9] Xu Y M, Li X S, Xiao M, et al. Growth of hierarchical TiO₂ flower-like microspheres/oriented nanosheet arrays on titanium mesh for flexible dye-sensitized solar cells [J]. *Crystengcomm*, 2018, **20**(40): 6280–6290.
- [10] Xiao B C, Lin L Y. Substrate diameter-dependent photovoltaic performance of flexible fiber-type dye-sensitized solar cells with TiO₂ nanoparticle/TiO₂ nanotube array photoanodes [J]. *Nanomaterials*, 2020, **10**(1): 13.

(上接第 34 页)

- [20] Carcelen V, Vijayan N, Rodriguez-Fernandez J, et al. Influence of Thermal Environments on the Growth of Bulk Cadmium Zinc Telluride (CZT) Single Crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(5): 1264–1267.
- [21] Kuppurao S, Derby J J. Designing Thermal Environments to Promote Convex Interface Shapes during the Vertical Bridgman Growth of Cadmium Zinc Telluride [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **172**(3–4): 350–360.
- [22] 詹琳, 苏小平, 张峰翊, 等. 运用数值模拟技术改进 VGF 法生长 GaAs 晶体 [J]. *人工晶体学报*, 2008, **37**(5): 1056–1059.
- [23] Amon J, Dumke F, Müller G. Influence of the Crucible Shape on the Formation of Facets and Twins in the Growth of GaAs by the Vertical Gradient Freeze Technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **187**(1): 1–8.
- [24] 徐亚东, 介万奇, 王涛, 等. 籽晶垂直布里奇曼法生长大尺寸 CdZnTe 单晶体 [J]. *人工晶体学报*, 2006, **35**(6): 1180–1184.
- [25] Dharmasena K P, Haydn N G, Eddy W. Current Sensing of Vertical Bridgman Growth of Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **172**(3): 337–349.
- [26] Gault W A, Monberg E M, Clemans J E. A Novel Application of the Vertical Gradient Freeze Method to the Growth of High Quality III–V Crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1986, **74**(3): 491–506.
- [27] Swain S K. Large Volume Single Crystal Growth of Cadmium Zinc Telluride with Minimal Secondary Phases for Room Temperature Radiation Detector Application [D]. America: Washington State University, 2011.

(上接第 42 页)

- [16] 王晓鹏, 王忠义, 许玉龙, 等. 四维光场数据中基于极平面图的深度估计方法 [J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2018, **40** (2): 35–38.
- [17] Chen L, Tang W, Wan T R, et al. Self-supervised monocular image depth learning and confidence estimation [J]. *Neurocomputing*, 2020, **381**: 272–281.
- [18] Lyu N F, Zuo J, Zhao Y M, et al. Terahertz synthetic aperture imaging with a light field imaging system [J]. *Electronics*, 2020, **9**(5): 830.
- [19] Sun S Y, Kuang C F, Liu X. Three dimensional surface reconstruction based on light field imaging [J]. *Journal of Applied Optics*, 2017, **38** (2): 210–214.
- [20] 丁伟利, 陈瑜, 马鹏程, 等. 基于阵列图像的自适应光场三维重建算法研究 [J]. *仪器仪表学报*, 2016, **37** (9): 2156–2165.