

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

染料敏化太阳电池 技术与工艺

戴松元 张昌能 黄阳 著



科学出版社

(O-6614.01)

光电子科学与技术前沿丛书

染料敏化太阳电池 技术与工艺



科学出版社互联网入口

部门: (021) 64047415 销售: (010) 64031535

部门 E-mail: yyjs@mail.sciencep.com

销售分类建议: 光电子学

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-049735-2



9 787030 497352 >

定价: 90.00 元

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

染料敏化太阳电池技术与工艺

戴松元 张昌能 黄 阳 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书简要介绍染料敏化太阳能电池最新进展,系统论述染料敏化太阳能电池材料与组件制备技术。重点介绍电池关键材料制备方法,包括纳米多孔薄膜电极、染料光敏化剂、电解质和电极材料等结构设计与制作工艺;详细阐述改善大面积电池效率的有效途径,着重讨论串并联结构在大面积电池中的应用和影响,并分析组件设计、防反接保护电路和组件封装等技术与工艺;同时还简单介绍电池的表征方法和技术,如电池内部电荷传输、界面动力学及实用化电池稳定性等研究方法和技术。

本书可供高年级本科生或者研究生作为教材,也可作为从事新能源专业工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

染料敏化太阳能电池技术与工艺 / 戴松元, 张昌能,
黄阳著. —北京: 科学出版社, 2016. 9
(光电子科学与技术前沿丛书)
ISBN 978-7-03-049735-2

I. ①染… II. ①戴… ②张… ③黄… III. ①太阳能
电池—研究 IV. ①TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 204938 号

责任编辑: 郭建宇
责任印制: 谭宏宇 / 封面设计: 殷 靓

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版

上海叶大印务发展有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 9 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2016 年 9 月第一次印刷 印张: 14 1/4

字数: 260 000

定价: 90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

光电子科学与技术前沿丛书

专家委员会

主任委员 褚君浩

副主任委员 黄 维 李树深

委 员(按姓氏汉语拼音排序)

龚旗煌 郝 跃 胡志高 黄志明
李儒新 罗 毅 杨德仁 张 荣
朱自强

咨询委员会

主任委员 姚建年

副主任委员 高瑞平

委 员(按姓氏汉语拼音排序)

何 杰 潘 庆 秦玉文 张守著

Preface | 丛书序

“光电子科学与技术前沿”丛书主要围绕近年来光电子科学与技术发展的前沿领域,阐述国内外学者以及作者本人在该前沿领域的理论和实验方面的研究进展。经过几十年的发展,中国光电子科学与技术水平有了很大程度提高,光电子材料、光电子器件和各种应用已发展到一定高度,逐步在若干方面赶上世界水平,并在一些领域走在前头。当前,光电子科学与技术方面研究工作科学规律的发现和学科体系的建设,已经具备系列著书立说的条件。这套丛书的出版将推动光电子科学与技术研究的深入,促进学科理论体系的建设,激发科学发现、技术发明向现实生产力转化。

光电子科学与技术是研究光与物质相互作用的科学,是光学光子学和电子科学的交叉学科,涉及经典光学、电磁波理论、光量子理论,和材料学科、物理学科、化学学科,以及微纳技术、工程技术等,对于科学技术的整体发展和信息技术与物质科学技术的深度融合发展都具有重要意义。光电子科学技术本质上是描述物质运动形态转换规律的科学,从光电转换的经典描述到量子理论,从宏观光电转换材料到微纳结构材料,人们对光电激发动力学认识越来越深入。随着人们对光电转换规律的发现和应用日益进入自由王国,发明了多种功能先进的光电转换器件以及智能化光电功能系统,开辟了光电功能技术广泛应用的前景。

本丛书将结合当代光电子科学技术的前沿领域,诸如太阳能电池、红外光电子、LED光电子、硅基光电子、激光晶体光电子、半导体低维结构光电子、氧化物薄膜

光电子、铁电和多铁材料光器件、纳米光电子、太赫兹光效应、超快光学、自旋光电子、有机光电子、光电子新技术和新方法、飞秒激光微纳加工、新型光电子材料、光纤光电子等领域,阐述基本理论、方法、规律和发现及其应用。丛书有清晰的基本理论体系的线条,有深入的前沿研究成果的描述,特别是包括了作者团队以及国内国际同行的科研成果,并且与高新技术结合紧密。本丛书将在光电科学技术诸多领域建立光电转换过程的理论体系和研究方法框架,提供光电转换的基本理论和技术应用知识,使读者能够通过认识和理解光电转换过程的规律,从而了解光电转换材料器件和应用,同时通过理论知识和研究方法的掌握,提高探索新规律、发明新器件、开拓应用新领域的能力。

我和丛书专家委员会的所有委员们共同期待这套丛书能在涉及光电子科学与技术知识的深度和广度上达到一个新的高度。让我们共同努力,为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿系列著作,作为对中国光电子科学与技术事业发展的贡献。



2015年8月

Foreword | 前言

染料敏化太阳电池是一种制作成本低、工艺技术相对简单、原材料丰富,具有潜在发展前景的光伏电池。自瑞士洛桑高等理工学院 Grätzel 在 1991 年取得突破性进展以来,吸引了国际上众多科学家和企业进行实用化技术研究。目前室温条件下小面积电池的稳定性已被论证,大面积电池组件在高温、多湿等条件下的长期稳定性已被测试。染料敏化太阳电池产业化的开创性研究工作应归功于澳大利亚 STA 公司,采用的技术途径主要是通过电池内部串联技术来实现大面积产业化。2001 年 5 月,STA 公司建成世界上第一个中试规模的染料敏化太阳电池工厂和 200 m² 电池显示屋顶,为该电池光伏建筑一体化奠定了坚实基础。美国 Konarka 公司于 2002 年对以透明导电高分子等柔性薄膜为衬底和电极的染料敏化太阳电池进行了实用化和产业化研究,并于 2006 年在英国建立 G24 公司,完成 20 MW 柔性电池生产线的开发,该项研究基于美国军方对柔性和移动性较好的能源转换的应用要求,得到了美国军方的大力支持。近年来,日本 Peccell、藤森工业株式会社与昭和电工共同成功开发了大面积高性能塑料染料敏化太阳电池试验生产线技术,电池组件即使在室内也可以输出 100 V 以上的电压。我国在染料敏化太阳电池实用化技术研究方面与世界研究水平接近,在国家重点基础研究发展计划(“973”计划)和国家高技术研究发展计划(“863”计划)资助下,对染料敏化太阳电池及其成套关键设备技术进行立项研究,具有自主知识产权的染料敏化太阳电池技术已进行了中试,著者带领的科研小组已完成世界上首座染料敏化太阳电池示

范电站的建设和 0.5 MW 染料敏化太阳能电池成套关键技术的研究,成功开发具有国际先进水平的电池制备工艺与成套设备。本书的主旨是向读者介绍近年来国内外染料敏化太阳能电池的新技术、新工艺及相关电池组件制备技术,使读者能够了解当前国内外染料敏化太阳能电池技术的最新研发成果和工程实践经验。

染料敏化太阳能电池主要通过光化学-物理过程实现光电转换,涉及化学、物理、电化学、光电化学和催化化学等多学科领域。本书主要阐述染料敏化太阳能电池关键材料和组件制备技术问题,探讨了电池实用化技术。全书共分 7 章,重点阐述染料敏化太阳能电池的基本原理、材料制备和电池制作工艺等方面的应用技术。第 1 章主要介绍国内外太阳能电池技术发展现状及染料敏化太阳能电池产业化的技术优势和实用化前景;第 2 章主要介绍电池结构与原理,阐述电池内部电荷转移和传输动力学的物理化学特征及影响电池性能的电荷传输受限因素;第 3 章主要介绍纳米多孔薄膜电极、染料光敏化剂、电解质和电极材料的设计与制作工艺,分析各种材料制备方法的优势和优化工艺;第 4 章主要阐述改善大面积电池效率的方法,结合电池制备工艺,讨论器件对光生电子收集等的影响因素;第 5 章主要从工艺技术的角度介绍不同结构组件电池的制备方法过程,提出高效大面积电池材料与工艺优化的实验方法;第 6 章重点介绍电池内部电荷传输、界面动力学及实用化电池稳定性等研究方法和技术;第 7 章详细介绍合理的组件设计、防反接保护电路和组件封装技术与工艺。

本书材料来源于著者长期从事染料敏化太阳能电池基础研究和技术研发所取得的科研成果。在编写过程中,著者参考了一些国内外有关领域最新进展的成果,引用了参考文献中的部分内容、图表和数据,在此特向书刊的作者表示诚挚的谢意。本书稿形成过程中,胡林华、潘旭、朱俊、孔凡太、霍志鹏、陈双宏,作者的博士研究生、硕士研究生和实验室研究人员对本书内容的形成和定稿作出了很大的贡献。此外,本书的出版得到了科学出版社的大力支持,对他们的辛勤劳动表示衷心的感谢。

本书力求反映目前染料敏化太阳能电池新技术与新工艺的研究成果和发展动向,希望能有利于染料敏化太阳能电池的实用化技术发展,有益于研究生、大学生的培养及技术水平的提高,并希望对染料敏化太阳能电池的未来发展有所指导,能够成为有实用价值的光伏领域参考书。限于著者知识水平,书中难免会出现疏漏和不足之处,敬请广大读者和专家提出宝贵意见,在此表示诚挚的谢意!

著者

2016 年 4 月

Contents | 目 录

丛书序

前言

第 1 章 引言	001
1.1 太阳电池简介	001
1.1.1 太阳电池分类	001
1.1.2 迄今各种太阳电池最高光电转换效率	002
1.1.3 太阳电池产业发展状况	003
1.2 太阳电池研究现状	004
1.2.1 基于黑硅技术的太阳电池	004
1.2.2 基于半导体纳米材料和结构的新型太阳电池	005
1.2.3 太空领域用太阳电池全光谱转换的实现	005
1.2.4 宽光谱硅基薄膜叠层太阳电池	006
1.2.5 宽光谱高性价比染料敏化太阳电池	006
1.2.6 基于金属纳米材料和结构的表面等离子体共振太阳 电池	007
1.2.7 有机聚合物薄膜太阳电池	008
1.2.8 钙钛矿太阳电池	008
1.3 我国太阳电池研究现状	009
1.4 染料敏化太阳电池技术特点	010

1.4.1	DSC 工艺技术特点	010
1.4.2	DSC 产业化具有的技术优势	011
	参考文献	012
第2章	电池基本原理	014
2.1	电池结构与原理	014
2.1.1	TiO ₂ 能带形成	016
2.1.2	TiO ₂ 导带能级分布	016
2.1.3	TiO ₂ 薄膜中陷阱态能级分布	018
2.2	电池内部微观动力学过程	019
2.2.1	载流子的产生	019
2.2.2	光激发下电荷分离	021
2.2.3	界面光生电子注入	022
2.2.4	薄膜内光生电子传输	022
2.2.5	光生电子收集	023
2.2.6	TiO ₂ 内部电子复合与寿命	024
2.3	半导体/电解质界面结构	026
2.4	电解液离子传输对界面电子传输影响	028
	参考文献	030
第3章	电池材料制备技术	033
3.1	纳米材料制备方法与技术	033
3.1.1	纳米颗粒的制备方法概述	033
3.1.2	纳米 TiO ₂ 的常用制备技术	038
3.1.3	一维及有序纳米结构材料制备	041
3.1.4	分级结构纳米材料合成	045
3.1.5	纳米材料的掺杂与表面修饰	048
3.2	染料合成工艺与技术	055
3.2.1	多吡啶钌配合物合成	056
3.2.2	多吡啶钼配合物染料	059
3.2.3	卟啉配合物染料合成	060
3.2.4	金属酞菁染料合成	062
3.2.5	D- π -A 型有机染料合成	063
3.2.6	D-A- π -A 型有机染料合成	065

3.3 电解质材料	067
3.3.1 电解质对 DSC 光伏性能的影响	067
3.3.2 氧化还原电对	068
3.3.3 无机阳离子	070
3.3.4 添加剂	071
3.3.5 有机溶剂电解质	071
3.3.6 离子液体电解质	072
3.3.7 准固态电解质	075
3.3.8 全固态电解质	078
3.4 DSC 对电极	080
3.4.1 Pt 电极	080
3.4.2 碳电极	083
3.4.3 导电聚合物电极	085
3.4.4 无机化合物对电极	087
3.4.5 柔性 DSC 对电极	090
参考文献	091

第4章 电池结构设计	110
4.1 电池性能参数	110
4.1.1 短路电流	110
4.1.2 开路电压	111
4.1.3 填充因子	111
4.1.4 光电转换效率	112
4.2 大面积电池性能模拟	112
4.2.1 光吸收及电子传输	113
4.2.2 DSC 电荷传输	122
4.3 大面积电池设计与优化	131
4.3.1 大面积 DSC 光采集损失	131
4.3.2 电池组件结构的优化	132
参考文献	138

第5章 电池制备与封装技术	140
5.1 DSC 器件结构的发展	140
5.2 “三明治”结构器件的制备	141

5.2.1	小面积器件的制备与工艺	141
5.2.2	大面积 DSC 器件的制备及工艺技术	143
5.3	丝网印刷工艺技术对染料敏化太阳能电池性能的影响	146
5.3.1	丝网印刷原理和薄膜制备工艺流程	146
5.3.2	印刷工艺中影响印刷质量的主要因素	147
5.3.3	关键印刷工艺控制对薄膜性能的影响	148
5.4	薄膜烧结工艺对染料敏化太阳能电池性能的影响	149
5.4.1	最高平台烧结工艺的实验研究	149
5.4.2	中间平台烧结工艺对电池光伏性能的影响	152
5.5	大面积 DSC 器件实验	152
5.5.1	串联大面积电池组件	152
5.5.2	并联大面积电池组件	154
5.5.3	高效大面积电池实验	156
	参考文献	163

第6章 电池性能测试与表征

6.1	电解质中扩散物种的表观扩散系数	164
6.1.1	循环伏安法	164
6.1.2	超微电极稳态伏安法	165
6.1.3	超微电极计时电流法	166
6.2	半导体带边移动测试方法	168
6.2.1	Mott-Schottky 作图法	168
6.2.2	光谱电化学法	170
6.2.3	电化学法	171
6.3	电池内部电荷传输和界面特性测试	172
6.3.1	电化学阻抗谱	172
6.3.2	强度调制光电流/光电压谱	174
6.3.3	开路光电压衰减法	175
6.3.4	短路光电流法	177
6.3.5	瞬态光电流/光电压法	177
6.3.6	瞬态吸收光谱	178
6.4	电池光伏性能测试	179
6.4.1	光伏性能测试参数	179
6.4.2	光伏性能测试标准	181

6.4.3 光伏性能测试原理	182
6.4.4 光伏性能多通道实时监测	183
参考文献	185
第7章 电池组件及其应用	189
7.1 组件基本要求	189
7.2 电池组件的原材料及部件	190
7.2.1 面板玻璃	190
7.2.2 胶质密封材料	191
7.2.3 背面材料	193
7.2.4 边框	194
7.2.5 接线盒	194
7.3 组件电路的设计	195
7.3.1 失配损失	195
7.3.2 DSC 组件的热损失	196
7.4 电池组件生产工艺	197
7.4.1 电池组件生产工序	197
7.4.2 电池组件自动化生产线	200
7.5 电池组件的应用	201
7.5.1 独立光伏阵列的应用与技术	201
7.5.2 建筑一体化的应用与设计	206
7.5.3 光伏农业一体化的应用	208
参考文献	209
索引	211

第 1 章

引 言

作为重要的可再生能源,太阳能具有独特的发展优势和巨大的发展空间。太阳能是取之不尽、用之不竭的能源,我国陆地面积每年接收的太阳辐射总量相当于 2.4×10^4 亿吨标准煤,属于太阳能资源丰富的国家之一,开发利用太阳能对我国的能源安全和社会可持续发展具有重要的战略意义。自 2006 年国家颁布《可再生能源法》以来,太阳能受重视程度不断加强,在可再生能源中的规划比例得到大幅增长。

光伏发电直接将光能转化为电能,是最重要的太阳能利用方式之一,也是国际上公认的综合治理能源缺乏与环境污染的最有效途径。光伏发电的核心器件就是太阳电池,与其他太阳能利用方式相比较,光伏发电的能量转换效率较高(商业化晶硅电池已超过 20%),是目前最切实可行的实际应用方案。

1.1 太阳电池简介

1.1.1 太阳电池分类

1954 年,美国贝尔实验室的 Chapin 等制备了世界上第一块具有实际应用价值的单晶硅太阳电池,光电转换效率仅为 6%^[1,2]。迄今为止,太阳电池技术已历经半个多世纪,从以晶体硅、砷化镓为代表的第一代电池,到 1976 年 Carlson 和 Wronski 研制出效率达到 2.4% 的非晶硅薄膜太阳电池^[3],开始进入了以薄膜电池为特征的第二代电池的时代。进入 20 世纪 90 年代,以染料敏化太阳电池和硅基薄膜太阳电池为代表的新型薄膜太阳电池得到了迅猛发展。目前钙钛矿太阳电池作为一种新型薄膜太阳电池异军突起,最高效率已经接近晶硅电池,展现了未来应用的巨大潜力。下面简述太阳电池的主要分类。

(1) 硅太阳电池。硅太阳电池依据硅的结晶形态又可分为单晶硅太阳电池、

多晶硅太阳能电池和非晶硅薄膜太阳能电池三种。单晶硅太阳能电池转换效率最高,技术也最为成熟。多晶硅太阳能电池与单晶硅比较,成本略低,而效率高于非晶硅薄膜电池。非晶硅薄膜太阳能电池成本低、重量轻、便于大规模生产,有较大的发展潜力。

(2) 砷化镓太阳能电池。单结砷化镓Ⅲ-V族电池的转换效率可达28%,抗辐照能力强,但价格不菲,基本仅限于太空等特殊使用。

(3) 碲化镉Ⅱ-VI族薄膜太阳能电池。碲化镉薄膜太阳能电池的效率较非晶硅薄膜太阳能电池效率高,成本较单晶硅电池低,并且也易于大规模生产,在产业化过程中需要着重发展环境友好工艺。

(4) 铜铟镓硒薄膜太阳能电池。铜铟镓硒薄膜太阳能电池适合光电转换,不存在光致衰退问题,转换效率接近多晶硅,具有价格低廉、性能良好和工艺简单等优点。

(5) 染料敏化太阳能电池。“三明治”结构的染料敏化太阳能电池由染料敏化的纳米二氧化钛多孔薄膜、包含氧化还原电对的电解液、催化对电极等组成。其电池关键材料和制备工艺的成本低廉,使它具有很强的竞争力。

(6) 聚合物太阳能电池。由于有机材料具有柔性好、制作容易、材料来源广泛、成本低等优势,能够通过“卷对卷印刷”技术大规模生产,对提供廉价电能具有重要意义。

(7) 钙钛矿太阳能电池。钙钛矿太阳能电池具有可溶液加工、制备工艺简单、成本低廉、易柔性化等突出优点,是近年来获得迅猛发展并具有巨大潜力的一种新型薄膜太阳能电池。

(8) 新结构太阳能电池。为突破传统太阳能电池的效率极限,人们从理论上提出了一些基于新机理的新型结构太阳能电池,包括纳米硅、黑硅、多结叠层、陷光、量子点、超晶格等,并开展了初步的研究。

太阳能电池的基本原理可以用图1.1表示。其基本原理如下:光活性材料(硅、碲化镉、铜铟镓硒、钙钛矿、染料、聚合物等)吸收太阳光子使得电势升高,在开路状态下,电势表现为电压差,短路状态下则输出光电流。要提高太阳能电池的光电转换效率,就必须充分抑制过程②、④的能量损失。

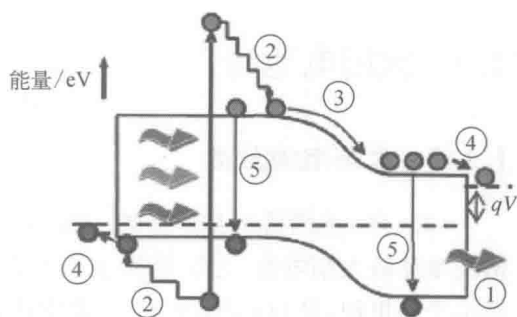


图 1.1 太阳能电池光电转换的基本过程

1.1.2 迄今各种太阳能电池最高光电转换效率

表1.1给出了截至2016年3月,世界各研究小组和公司在各种小面积太阳能电池中取得的最高光电转换效率^[4],表1.2给出了具有实际应用价值的组件的最高光电转换效率值。需要指出的是,表1.1中的砷化镓太阳能电池是由多个太阳能电池

通过“串联”的方式形成的叠层电池,所以效率达到了 46.0%,但是这种叠层电池由于成本等因素,基本上仅限于太空中卫星使用。从表 1.1 中可以看到,虽然目前晶硅太阳电池取得了相对最高的转换效率,但已经接近其理论效率极限,而一些新型薄膜太阳电池的实际效率与理论极限还有相当差距,具有可观的发展潜力。

表 1.1 各种小面积太阳电池的最高光电转换效率记录^[4]

电 池 种 类	实验室已获得的转换效率/%	研制单位	备注(面积/cm ²)
单晶硅太阳电池	25.6±0.5	松下 HIT	143.7
多晶硅太阳电池	21.25±0.4	英利	242.74
砷化镓多结太阳电池	46.0±2.2	Soitec/CEA/FhG-ISE	(聚光 508 倍)
非晶硅太阳电池	10.2±0.3	AIST	1.001
微晶硅太阳电池	11.8±0.3	AIST	1.044
铜铟镓硒太阳电池	21.0±0.4	Solibra	0.992 7
碲化镉太阳电池	21.0±0.4	First Solar	1.062 3
染料敏化太阳电池	11.9±0.4	Sharp	1.005
有机太阳电池	11.0±0.3	Toshiba	0.993
钙钛矿太阳电池	15.6±0.6	NIMS	1.020

表 1.2 各种光伏组件的国际最高光电转换效率记录^[4]

电 池 种 类	效率/%	单 位	备注(面积/cm ²)
晶体硅电池	22.9±0.6	UNSW/Gochermann	778
	22.8±0.6	SunPower	15 738.9(96 个串联电池)
	19.2±0.4	英利	15 126.5(120 个串联电池)
薄膜电池	12.3±0.3	TEL Solar	14 322
	18.6±0.6	First Solar	7 038.8
	17.5±0.5	Solar Frontier	808

1.1.3 太阳电池产业发展状况

在全球光伏发电市场的带动下,以晶硅太阳电池为主流电池的光伏产业规模不断扩大,产业集中度不断提高,技术创新和产业竞争日趋激烈。美国绿色能源市场研究机构 GTM 公司初步数据显示,2015 年全球光伏装机容量较 2014 年增加了 34%,截至 2015 年年底达到约 59 GW。中国新增光伏发电装机约 15 GW,同比增长逾 40%;全国光伏发电累计装机量达到约 43 GW,超越德国成为全球光伏累计装机量最大的国家。

总体来看,我国太阳能光伏发电产业已经具有了生产规模上的领先优势和技