



DSSC 电池组装与测试 SOP 工艺流程

1. 目的

本流程的目的是为染料敏化太阳能电池(DSSC)的组装与测试制定一个标准的操作流程，保证实验结果的可靠性和重现性，最大限度地使用电池组装与效率测试资源，提高工作效率和质量。

2. 范围

本流程适用于DSSC电池的部件制作、组装与测试的所有操作。

3. 责任

测试人员按本规程进行操作，设备责任人定期对仪器进行维护保养。

4. 工艺流程

DSSC电池的部件制作、组装与测试的工艺流程主要包括实验设计、材料准备、电极制作、电池组装、样品测试以及数据分析六大步骤。见图1。

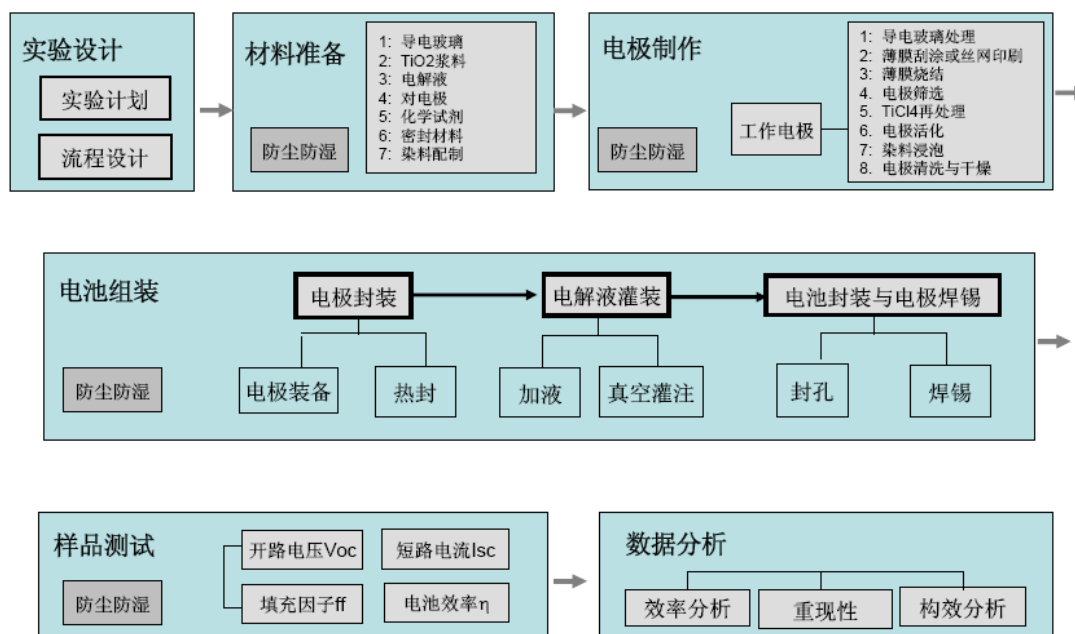


图1 DSSC电池组装与测试SOP工艺流程

5. 程序

5.1 实验设计

首先实验者必须明确实验目的和实验流程，并做好详细的实验计划和流程设计。不同的实验目的，有不同的实验设计方案。如果以筛选染料的性能为目的，实验设计时需要考虑以下选择：

✓ **标准染料的选择**（任选一种）：

目前，标准染料有两类：钌配合物染料和纯有机骨架染料。其中钌配合物有 4 个标准染料（N3, N719, N749, Z907），纯有机骨架染料目前有 3 个标准染料（D102, D149, D205）。这些染料常常被选择作为标准染料研究。

✓ **染料溶剂的选择**：一般选择单溶剂如无水乙醇或无水 THF，或选择混合溶剂如乙腈/叔丁醇（体积比 1：1）。

✓ **染料浓度的选择**：0.5mM 或 0.3mM（任选一种）。

✓ **染料浸泡时间**：24h 或 48h（任选一种）。

✓ **TiO₂ 电极面积的选择**：0.25cm² 或 0.4cm²（任选一种）。

- ✓ TiO_2 薄膜的制作：刮涂法。
- ✓ TiO_2 薄膜厚度的选择：对于 Solaronix 公司的 TiO_2 浆料，纳米晶 TiO_2 -T(Solaronix) 的厚度为 3-4 μm ，亚微米晶 TiO_2 -R/SP(Solaronix) 的厚度为 5-6 μm 。总厚度为 8-10 μm 。
- ✓ 光强：100mW/cm²（标准 AM1.5）。
- ✓ 电解液的选择：对于 Solaronix 公司的电解液，乙腈基 I_3/I^- 电解液或 3-甲氧基丙腈基 I_3/I^- 电解液（任选一种）。另外，电解液也可以自行按照文献提供的各种配方自制。

5.2 材料准备

5.2.1 导电玻璃的准备

◆ 区分导电面与非导电面

将万用表旋钮转向欧姆档，用红黑电笔区分导电玻璃的导电面和非导电面。导电面显示读数值，非导电面不显示读数值。（导电面要小心保护，禁止被硬物摩擦或刮伤。导电面有刮痕的不能使用。）

◆ 导电玻璃的切割

在一片 10cm*10cm 的导电玻璃上，按照下面尺寸（见图 1），用玻璃刀在导电玻璃的非导电面上裁剪成 4 块小长方形的导电玻璃。切割时，导电玻璃的导电面垫上一层无层纸，防止导电面损伤。

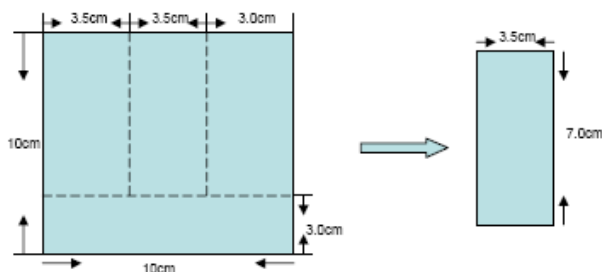


图 1 导电玻璃的切割

QC 质量控制标准：

切割好的导电玻璃导电面平整完好。如果发现上述导电面有划痕或划伤，则不能继续使用。

◆ 切线与标记

在导电玻璃的非导电面上，用玻璃刀按照以下尺寸裁线（见图 2）。裁线后分成 6 块小的导电玻璃，但不分开（待电极烧结完毕后再分开），然后用**金刚石笔**分别在每个区域的角落上编号（非导电面上）。

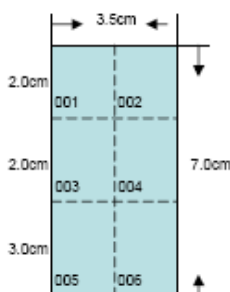


图 2 导电玻璃的裁线与标记

◆ 导电玻璃的清洗

- ✓ 取少量玻璃清洗剂于水中，将上述裁线好的导电玻璃斜靠在烧杯壁上，溶剂液面要淹没导电玻璃的顶部。超声清洗 5 分钟。
- ✓ 将导电玻璃再次置于二次水中，超声清洗 5 分钟。
- ✓ 将导电玻璃再次置于无水乙醇中超声清洗 5 分钟。电吹风自然风 3 分钟。
- ✓ 最后，用高纯 CO₂ 固液混合气凝胶手枪对准导电玻璃导电面从一端到另一端逐层清洗 2 分钟。

QC 质量控制标准：

清洗好的导电玻璃表面干净，如果发现有污染物或灰尘，需要重新清洗，直至干净。

- ◆ **注意：**处理后的导电玻璃置于干燥的隔尘室存放。防止导电玻璃表面受到灰尘污染！

5.2.2 TiO₂浆料的准备

- ◆ **纳米晶 TiO₂浆料的准备**

纳米晶 TiO₂浆料的来源可直接购买。Solaronix 公司提供粒径为 9 nm、13 nm、20 nm 的纳米晶 TiO₂浆料。购买过来的浆料无需处理，可以直接使用。

如果要自制，具体方法可以参考 Gratzel 文章发表的合成方法（见 Thin Solid Films 516 (2008) 4613 - 4619）。具体方法待补充。

在使用前，用玻璃棒轻轻搅匀浆料。避免用力摇荡或过快搅拌浆料，这样容易产生气泡。

- ✚ **QC 质量控制标准：**

如果在使用前发现浆料内有细小气泡出现，则必须用玻璃棒继续缓慢搅拌，直至气泡消失。否则气泡的存在将影响 TiO₂薄膜成膜的平整度和均匀性。

- ◆ **亚微米晶 TiO₂浆料的准备**

亚微米晶 TiO₂浆料的来源也可以直接购买和自制。具体情况同纳米晶 TiO₂浆料。Solaronix 公司提供粒径为 200nm、400nm 的 TiO₂浆料。购买过来的亚微米晶 TiO₂浆料无需处理，可以直接使用。

如果要自制，具体方法可以参考 Gratzel 文章发表的合成方法（见 Thin Solid Films 516 (2008) 4613 - 4619）。具体方法待补充。

在使用前，用玻璃棒轻轻搅匀浆料。避免用力摇荡或过快搅拌浆料，这样容易产生气泡。

- ✚ **QC 质量控制标准：**

如果在使用前发现浆料内有细小气泡出现，则必须用玻璃棒继续缓慢搅拌，直至气泡消失。否则气泡的存在将影响 TiO₂薄膜成膜的平整度和均匀性。

5.2.3 I₃/I⁻电解液的准备

◆ 乙腈基的 I₃/I⁻电解液

购买 Solaronix 公司提供 Iodolyte AN-50mM 的电解液 (沸点 80℃ 浓度 50mM)。冰箱 4℃ 保存。购买的电解液无需处理可直接使用。

乙腈基的电解液沸点低，电极热封时溶剂容易挥发。

◆ 3-甲氧基丙腈基的 I₃/I⁻电解液

购买 Solaronix 公司提供 Iodolyte R-50mM 的电解液 (沸点 160℃ 浓度 50mM)。冰箱保存。购买的电解液无需处理可直接使用。

3-甲氧基丙腈基电解液沸点高，适合电极热封。

◆ 其它电解液

电解液可以自行配制。具体配方另附。

5.2.4 Pt 对电极的准备

1) 用玻璃刀在镀铂的 ITO 玻璃非导电面按照预定尺寸 (如 1.6*2cm) 裁剪。

2) 从镀铂的对电极的导电面上用 1mm 的钻头打孔。打孔的位置如图 3 所示。

当钻孔的时候，Pt 电极应该浸泡在水中，在水中打孔。

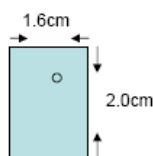


图 3 Pt 电极打孔的位置

3) 用手指头按住电极，不要弄碎电极。钻速必须在最低但可工作的钻速下进行。

4) 钻孔后的电极置于去离子水中超声 5 分钟，然后在 0.1NHCl 超声 20 分钟，在去离子水中超声 5 分钟。

5) 用电吹风自然风吹干 3 分钟，除去过量的水。

6) 置于烘箱中在 120℃ 下活化 30 分钟。

7) 活化后的 Pt 电极置于隔尘室中避光保存（锡纸包装）。

✚ QC 质量控制标准：

1) 观察 Pt 玻璃电极是否有均匀的黑灰色 Pt 层存在，如果不均匀或者没有 Pt 层，则不可用；

2) 观察 Pt 玻璃电极的表面是否干净，如有灰尘或其它污染物等杂质，则必须继续清洗直至干净。

5.2.5 沙林 (Surlyn) 塑料薄膜框与塑料薄片的准备

- ◆ 根据 TiO_2 薄膜电极面积的大小，设计沙林塑料薄膜框的尺寸。框内面积略大于 TiO_2 薄膜的面积，使 TiO_2 薄膜能完全地被套在中间。见图 4。

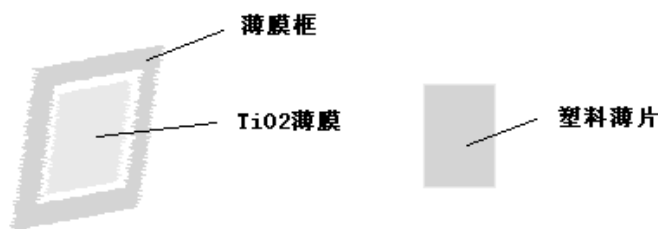


图 4 塑料薄膜框和塑料薄片

- ◆ 用刀片按照上述尺寸裁剪。得到了沙林塑料薄膜框与薄膜垫片。沙林塑料薄膜框用于电极的封装，塑料薄片用于孔的密封。
- ◆ 裁剪好的薄膜框和垫片用表面皿包装后保存在隔尘室中。

✚ QC 质量控制标准：

观察裁剪好的薄膜框的边缘是否完整，如果薄膜边缘有缺口或断裂，则不能使用，否则电池封装后可能会存在漏液。

5.2.6 化学试剂的准备

所有溶剂：需要蒸馏和干燥。密封保存。

液体试剂：纯度 99%以上。如果纯度达不到，需要纯化处理。如果有水，必须进一步干燥处理。

固体试剂：99%以上。如果纯度达不到，需要纯化处理。如果有水，必须进一步干燥处理。

5.2.7 染料溶液的准备

◆ 染料浸泡瓶的准备

- ✓ 准备 40 毫升的 PE 塑料卡口瓶。
- ✓ 放置一块玻璃插片到样品瓶中间，主要是为了使 TiO_2 薄膜玻璃片立在瓶中浸泡，防止 TiO_2 薄膜玻璃片倒放。

◆ 染料溶液的配制

- ✓ 选择合适的溶剂。
- ✓ 配制一定浓度（如 0.3mM 或 0.5mM）的染料溶液，超声使染料完全溶解。
- ✓ 用 0.22 μm 的微孔过滤膜过滤染料溶液。
- ✓ 将过滤后的染料溶液置于染料浸泡瓶中。

◆ 染料溶液的保存

染料溶液在密封和暗室下保存。

✚ QC 质量控制标准：

- 1) 染料纯度要求在 99%以上，并且在 H 核磁上无明显水峰和其它溶剂峰出现。
- 2) 染料不能有铁杂质的引入，杂质的引入会明显降低光电流值。因此，在染料合成、纯化和取用时，禁止采用钢匙或铁匙与染料直接接触。

5.3 TiO_2 工作电极制作

◆ UV- O_3 处理

将干燥好的导电玻璃置于 UV- O_3 箱中照射 20 分钟。导电面朝上。

◆ TiCl₄处理（可选）

将 UV-O₃ 处理后的玻璃置于 40mM 的 TiCl₄ 水溶液在 70°C 下浸泡 30 分钟，然后充分水洗和乙醇洗，并电吹风自然风吹干 3 分钟干燥。

✚ QC 质量控制标准：

观察 TiCl₄ 处理后的玻璃表面是否均匀地涂上一层薄薄的灰层，如果薄膜有不均匀或成团出现，则不可继续使用。否则将严重影响后续的薄膜质量。

◆ 玻璃刮涂法制膜

- ✓ 将处理好的导电玻璃置于平整的台面上。导电面朝上。
- ✓ 在导电玻璃的两边长边边缘上用 3M 思高胶带（厚度：约 50μm）张贴，同时将导电玻璃固定在台面上。
- ✓ 使用玻璃棒的一端小心地将纳米晶 TiO₂ 浆料慢慢引入到导电玻璃上一端。
- ✓ 然后双手握住玻璃棒的两端，平行用力，推动玻璃棒从导电玻璃的一端到另一端，使 TiO₂ 浆料均匀地涂布在玻璃的表面。整个涂步过程中一次性完成，不要多次来回刮涂。
- ✓ 刮涂后的 TiO₂ 薄膜在空气中静置匀化 5 分钟。
- ✓ 置于烘箱中 80°C 下 20 分钟。然后自然降温至室温。（干燥条件需要再研究）
- ✓ 待纳米晶 TiO₂ 浆料层干燥后，将适量的亚微米晶 TiO₂ 浆料用玻璃棒引入在导电玻璃的表面上。
- ✓ 小心用玻璃涂布棒将涂在导电玻璃一端的 TiO₂ 浆料慢慢地均匀地刮向另一端。整个操作过程中一次性完成，不可多次来回刮涂。
- ✓ 在空气中静置匀化 10 分钟。此时，可明显观看到亚微米晶 TiO₂ 浆料层表面有水份。
- ✓ 电吹风自然风吹扫 3 分钟，直至 TiO₂ 浆料层表面水分消失。
- ✓ 然后将 TiO₂ 薄膜置于烘箱中 50°C 下 5 分钟，80°C 下 20 分钟。如果有必要，继续将薄膜置于室温下过夜，进一步干燥。
- ✓ 小心取下塑料薄膜。此时，干燥后的 TiO₂ 薄膜无起皮和干裂。如果 TiO₂ 薄膜

有部分起皮或干裂，用载波片修理，去其起皮或干裂部分，并使其边缘平整。

注意点：1) 使用不同浆料时，需要采用不同的玻璃棒；2) 在刮涂前，检查玻璃的导电性，导电面必须面对 TiO_2 浆料。玻璃表面必须干净，无污点。3) 膜厚不要太厚，基板和 TiO_2 的热膨胀系数不同，膜太厚会脱落。4) 当重复刮涂多层薄膜时，必须待薄膜干燥后再刮涂。否则，刮涂后的薄膜容易起皮或干裂。

✚ QC 质量控制标准：

刮涂后的薄膜膜面应均匀平整。如果发现起皮或干裂，则不可继续使用。

◆ TiO_2 浆料的烧结

✓ 将涂布好的并且干燥后的 TiO_2 薄膜置于加热台上，膜面朝上，采用程序升温法控制加热温度和速度。温控程序见图 5。

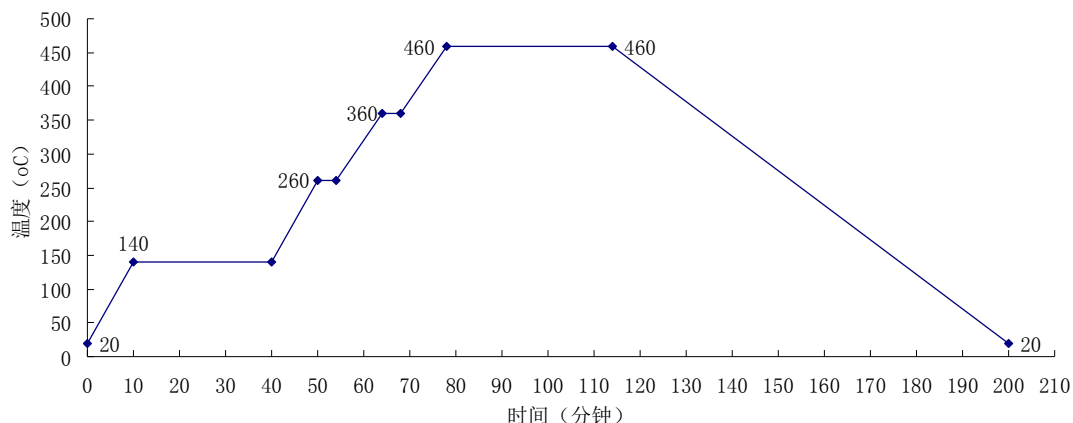


图 5 TiO_2 薄膜的烧结温度与时间的关系

烧结过程中， TiO_2 薄膜的颜色由发暗灰到发黄，并有烟雾出现，最后到发白，表明烧结完成。烧结后的薄膜膜面平整，无起皮和干裂。

✚ QC 质量控制标准：

烧结后的薄膜膜面应均匀平整。如果发现起皮或干裂，则不可继续使用。

◆ 导电玻璃切开

✓ 用专用钳子对准预先裁线过的导电玻璃切线位置稍稍用力，将高温烧结后的导电玻璃按照裁线切开，分别得到了六块小的 TiO_2 薄膜电极。见图 6。

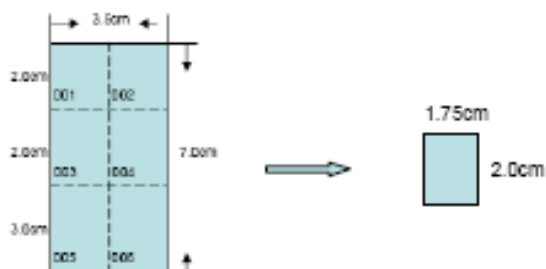


图 6 导电玻璃的切开

◆ TiO_2 电极面积制作与测量

✓ 用玻璃载波片的抛光边缘小心地将 TiO_2 薄膜裁切成一定面积的 TiO_2 薄膜电极。如面积为 0.25cm^2 ($0.5 \times 0.5\text{cm}$) 等。见图 7。 TiO_2 电极面积的精确测量用扫描仪扫描 TiO_2 薄膜图象，然后用 PHOTOSHOP 软件精确计算其面积。具体的方法另附。



图 7 TiO_2 电极面积的制作

✚ QC 质量控制标准：

修剪后的 TiO_2 薄膜膜面和边缘应均匀平整。如果发现边缘不齐，膜面不平，则不可继续使用。

◆ TiO_2 薄膜电极的筛选

从制作好的 TiO_2 薄膜电极中，挑选出一些成膜好的 TiO_2 薄膜电极。

✚ QC 质量控制标准：

- 1) 薄膜致密，无松动；
- 2) 颜色为白色，无斑点；
- 3) 膜面平整，无缺陷或裂痕；
- 4) 边缘齐整，无颗粒状物质拖尾。

◆ TiCl₄再处理（可选）

将烧结后的 TiO₂ 薄膜电极再次置于 40mM 的 TiCl₄ 水溶液在 70°C 下浸泡 30 分钟。

◆ TiO₂ 电极的高温再处理

将 TiO₂ 电极置于加热台上，膜面朝上，采用程序升温法控制加热温度和速度。温控程序见图 8。

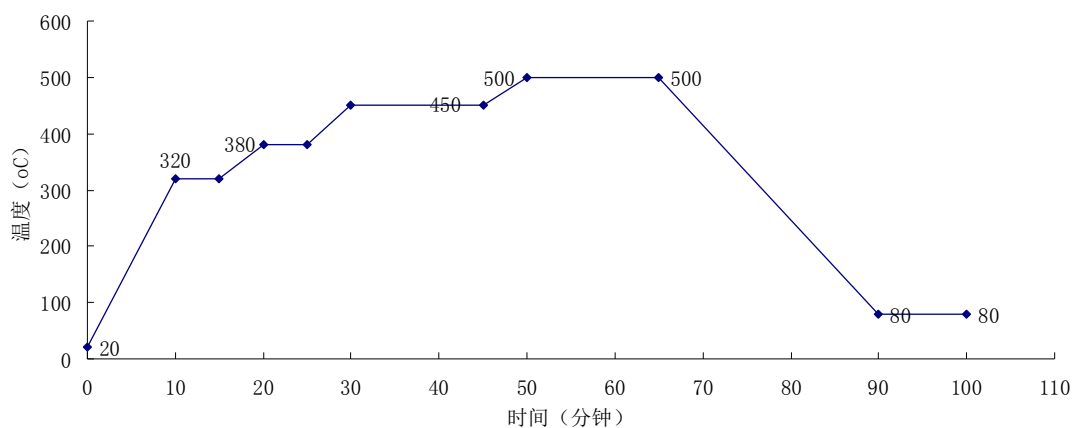


图 8 TiO₂ 薄膜的高温再处理的温度与时间的关系

✚ QC 质量控制标准：

高温处理好的 TiO₂ 薄膜膜面和边缘应均匀平整。如果发现边缘不齐，膜面不平或起皮或干裂，则不可继续使用。

◆ TiO₂ 薄膜电极染料常压浸泡

在 120°C 下，将带有记号的 TiO₂ 薄膜电极置于配制好的染料溶液（如：0.5mM）

中，在暗室浸泡 24-48 小时，使染料充分吸附在电极上。

◆ TiO₂ 电极染料真空反压浸泡（可选）

- 1) 在 120℃ 下，将烧结后的 TiO₂ 电极置于两口圆底烧瓶中，抽真空 10 分钟。
- 2) 将染料溶液通过密封胶塞注入真空瓶中。
- 3) 打开压力开关，染料在真空反压的作用下进入 TiO₂ 薄膜中。
- 4) 在此状态下，染料继续浸泡 24 小时。

◆ TiO₂ 薄膜电极清洗与干燥

取出浸泡过染料的 TiO₂ 电极，用少量无水乙醇清洗薄膜层，去除未吸附的染料。用玻璃片边缘刮除 TiO₂ 膜层边缘的染料，并用电吹风除去碎片并干燥。干燥后的电极尽快进行电池封装。

✚ QC 质量控制标准：

经清洗后的 TiO₂ 薄膜电极膜面和边缘应均匀平整。如果发现边缘不齐，膜面不平或起皮或干裂，则不可继续使用。

5.4 电池组装

◆ 微型电解槽制备。制备方法如下：

1) 将塑料薄膜框放置在电极的 TiO₂ 薄膜层表面，框的内面积略大于电极薄膜的面积，垫圈围成的空间主要用于增加储存电解液。

2) 将 Pt 对电极放在密封框的上面，对电极的导电面朝里，对电极上的孔要紧挨在密封圈槽的边缘。Pt 对电极位置与 TiO₂ 薄膜电极位置交叉错位。见图 9。

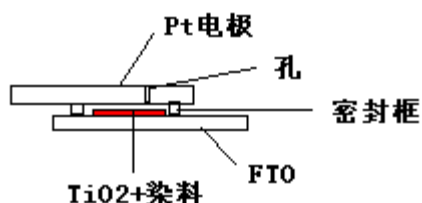


图 9 双电极封装截面图

◆ 双电极热压密封。手工压力热封方法如下：

将电极放置在事先预热的加热台上，对电极朝向加热面，防止染料在加热台上直接加热。用镊子轻压，直至塑料密封框融化。

大连七色光科技生产的热封机，可代替手工压力热封的不变。

✚ QC 质量控制标准：

两电极必须交叉密封，各预流出约大于 2mm 的边缘。两电极必须牢固粘贴，不易分开，否则重新封装或不可继续使用。

◆ 电解液灌装。灌装方法如下：

1) 电解液滴加。将粘接好的电极置于真空腔中，对电极孔朝上。取少量电解液滴在孔的上面。

2) 真空微型电解槽形成。打开真空开关，轻敲打真空腔，直到电池内的气泡被全部除去。

3) 电解液真空灌注。解气，使腔内压力为常压。电解液完全加入到电池内。

◆ 电解池封装。封装方法如下：

1) 孔的密封。擦除过量的电解液，盖上沙林胶带垫圈和薄玻璃片，用热电烙铁密封电池。

注意：在准备孔密封之前，不要过早地擦除孔表面的电解液，防止电解液挥发。

✚ QC 质量控制标准：

判断电解液灌装质量好坏，检查电池内气泡是否消除。若有气泡，必须重新灌注电解液和密封。

2) 电极接线的制作。分别在对电极和 TiO₂ 工作电极的边缘均匀地镀上一层锡

膜，用于电极导线的连接。

QC 质量控制标准：

焊锡要求：锡膜均匀、平整，不要太厚。防止锡膜与工作电极和对电极同时接触，导致电池短路，损坏电池。

◆ 到此，电池组装完毕。

5.4 性能测试

1. 开机：分别打开 POWER 和 POWER SUPPLY，并打开 LAMP START 预热 10-15min。

2. 校准光强：打开 shutter，标准电池位于指定区域。读取光强数据，面板显示为单位为太阳光的光强值，根据标准电池读数判断是否需要调节光强。

1) 微调：只需调节驱动电源功率值，长按 set/enter 键，功率进入编辑状态，“↑”“↓”键调节数值，参考标准电池读数，再按 set/enter 键确认。

2) 粗调：如果光强和需要值差别很大，或者驱动电源功率值超出了 15% 的范围，则要调节灯泡聚焦位置。首先将功率值调到 400 瓦，然后打开最下面一块面板，里面有一个链条，调整链条可以大范围调整输出光强。

注意：如果上述 2 种都无法调到正常光强，则需要更换灯泡。

3. 打开电脑上的相应软件，确认联机。接好样品（红正黑负）。按 Config 设置参数（包括光强，电压、电流上下限值，样品面积，测试点数）。按下 RUN 进行测试。

4. 根据测试结果调整电压、电流的上下限值，使测试结果图像效果最佳。

5. 测试结束，及时关机。注意等风扇停止转动（大约 30 分钟以后），再关闭电源。

注意：关机后半小时内以上才能再次开机使用。

6 数据分析

根据测量结果，得出以下关系，评价电池性能的差异与好坏。

- 1) 光电转换效率 IPCE (%) 与入射光波长 (nm) 的关系
- 2) 光电流 I (mA) 或光电流密度 J (mA/cm²) 与电位 (mV) 的关系
- 3) 光电转换效率 (η %) 与开路电位 (V_{oc})、光电流密度 J (mA/cm²)、填充因子 (%) 的关系
- 4) 光电转换效率 (η %) 与温度 (T) 和时间 (t) 的关系
- 5) 染料溶液与薄膜的紫外可见吸收光谱