

1.5)。Han 等^[58]采用纳米 CdO 代替纳米 TiO₂ 电极, 得到了效率为 2.95% 的太阳电池。

采用合适的制备方法来获得高效的纳米晶半导体薄膜, 是提高 DSSCs 光电转换效率和实用化的关键之一。合成颗粒尺寸均匀、比表面积大、空隙呈垂直于导电基底的多孔结构的纳米晶半导体薄膜是当前研究的一个热点。此外, 为了提高 DSSCs 的便携性和使用范围, 基于柔性衬底的光阳极制备技术是当前纳米晶半导体的又一重要研究方向。如何在低温条件下制备高效纳米晶半导体光阳极, 是当前柔性太阳电池研究的一个亟待解决的问题。

1.4 敏化剂

1.4.1 敏化剂的特点

染料分子是 DSSCs 电池的光捕获天线, 它的性能是决定电池转换效率的重要因素之一。从分子工程学的角度来说, 理想的染料分子需要满足以下要求^[10]。

① 光敏化染料分子能够吸收 920nm 以下的光, 这样才能充分利用太阳光。

② 光敏化染料分子应带有羧基、磷酸基等官能团, 这样染料分子才能牢固地连接到氧化物半导体的表面。

③ 染料分子的激发态能级与半导体的导带能级必须匹配, 尽可能减少电子转移过程中的能量损失, 量子产率应该接近于 1。

④ 染料分子的氧化还原电位应该与电解液中氧化还原电对的电极电位匹配, 以保证染料分子的再生。

⑤ 染料分子应该具有非常高的光稳定性, 能够进行 10⁸ 次循环, 对应于在自然光照下 10 年的寿命。

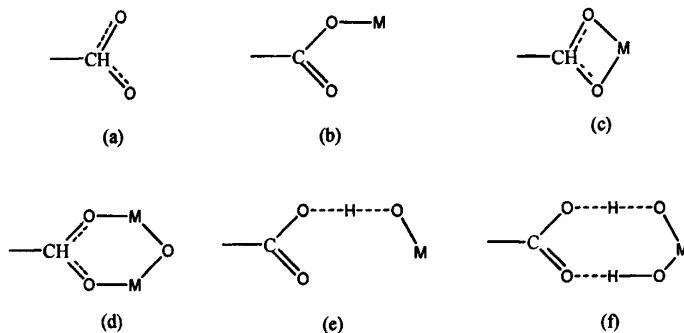


图 1.8 羧基与氧化物半导体表面的几种可能的化学吸附和物理吸附的模型^[19]

Fig. 1.8 some possible chemical adsorption and physical adsorption model of carboxyl at oxide semiconductors surface^[19]

1.4.2 敏化剂在半导体电极表面的吸附

染料分子可以通过物理吸附或化学吸附吸附到半导体膜电极 (如 TiO₂, ZnO, SnO₂ 等) 的表面上。其中化学吸附 (即螯合成键) 为染料分子和半导体之间的电子转移提供转移通道, 因此, 对太阳能电池的效率起着重要作用。

羧基是优先选择的吸附官能团, 它可保证染料分子化学吸附到两性的 TiO_2 表面, 使染料分子的最低未占用轨道 (LUMO) 与半导体的 3d 轨道 (导带) 发生电子云重叠。图 1.8 给出了羧基的几种可能的化学吸附和物理吸附的模型, 其中 M 指的是金属离子 (如 Ti, Sn 或 Si)。

1.4.3 染料敏化剂的研究进展

目前, 用于染料敏化纳米晶太阳能电池的敏化剂主要分为两大类: 金属配合物和纯有机染料。金属配合物和纯有机染料都有各自的优缺点, 前者的优点为光电转换效率较高, 稳定性较高, 缺点为制备成本较高, 制备工艺较复杂。后者的优点为制备成本低, 结构设计较容易, 缺点为光电转换效率较低, 多数纯有机染料稳定性较差。

1.4.3.1 金属配合物在染料敏化太阳能电池中的应用

1) 钌配合物

在染料敏化纳米晶太阳能电池的发展中, 钌配合物因其具有很高的光化学稳定性、理想的氧化还原特性以及丰富的光物理性质, 作为纳米晶太阳能电池的热门敏化剂被人们进行了广泛的研究。以 Grätzel、Yanagida、Arawaka 和 Meyer 等小组的研究工作尤为突出。根据他们的研究工作, 我们将目前用作纳米晶太阳能电池的钌配合物分为以下几类:

a) 钌的联吡啶配合物

早在 19 世纪 70 年代末, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (化合物 1, 见图 1.9) 就被用作光敏化剂分解水, 由于它没有可以与半导体表面结合的基团, 所以不适合作为太阳能电池的敏化剂^[59]。但是却为研究染料敏化太阳能电池的电子转移机理^[60-63]提供了模型, 为随后染料敏化太阳能电池的发展奠定了坚实的理论基础。

1985 年, Grätzel 等^[64]首次将 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_3^{2+}$ (化合物 2, 见图 1.9) 用于二氧化钛纳米多晶电极 (粗糙因子~100) 的敏化剂, 最高 IPCE 达到 44%。该化合物带有多个羧基, 可以与二氧化钛表面的羟基形成酯键而吸附于二氧化钛表面。1988 年, 他们^[63]使用粗糙因子约为 200 的纳米晶二氧化钛膜, 用 Γ^- 为电子给体, 得到了 73% 的 IPCE。白光照射下得到 1.2% 的转换效率, 使我们看到了染料敏化宽带隙半导体电极的美好应用前景。

1990 年, Grätzel 研究小组^[65]合成了三核钌联吡啶配合物 (化合物 3, 见图 1.9), 在单色光 480nm 下获得了 90% 的 IPCE, 在单色光 520nm 下获得了 11.3% 的转换效率。

1991 年, Grätzel 研究小组^[6]利用化合物 3 作为敏化剂, 在 10 μm 厚的二氧化钛纳米晶电极上获得了史无前例的结果。IPCE 接近 100%, Am1.5 模拟太阳光下, 短路电流达到 12mA cm^{-2} , 转换效率 7.1~7.9% 之间。而在漫反射日光下的总能量转换效率高达 12%。为高效率 DSSCs 的诞生打下了良好的基础。

1993 年, Grätzel 研究小组^[9]研究了一系列用于 DSSCs 的敏化剂的配合物 $\text{cis-Ru}(\text{dcbyp})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$ 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、和 SCN^-) 的光电化学性质, 其中红染料 $\text{Ru}(\text{dcbyp})_2(\text{NCS})_2$ (化合物 4, 见图 1.9) 敏化的二氧化钛纳米晶电极在较宽的波长范围内 (480~600nm) 产生了超过 80% 的 IPCE, 并在 AM1.5 模拟太阳光下产生了 17mA cm^{-2} 的短

路电流、720mV 的开路电压以及 10%的总能量转换效率。

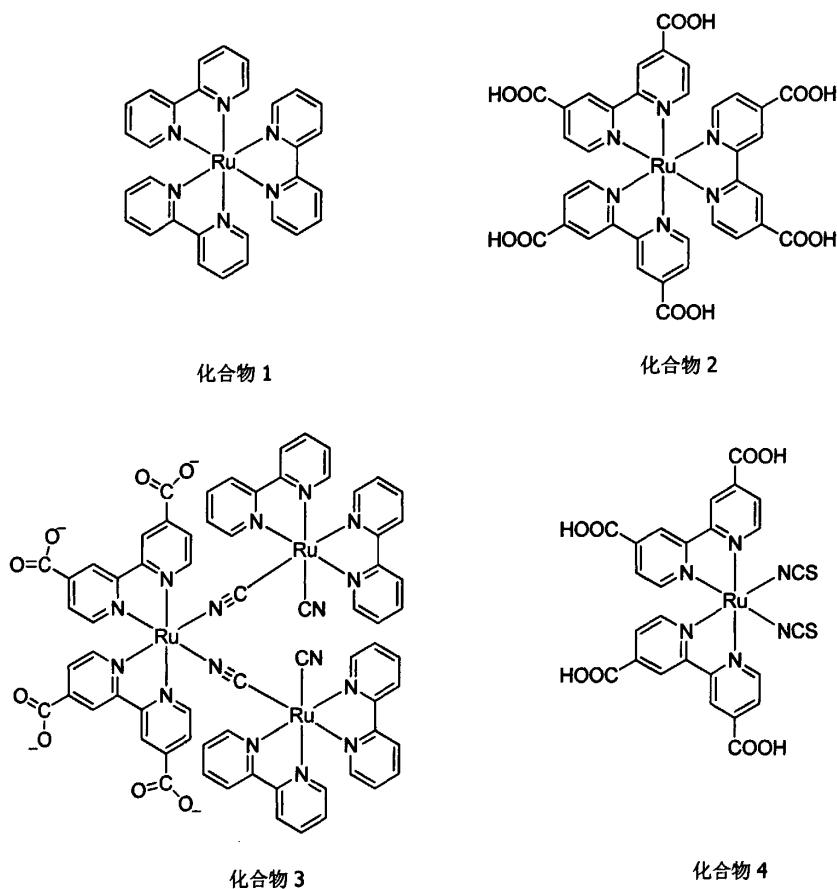


图 1.9 化合物 1~4 的分子结构式

Fig. 1.9 The molecular structures of compound 1~4.

Grätzel 小组分别在 1997 年^[66]和 2001 年^[67]报道了利用三联吡啶合成的一种黑染料 $\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{NCS})_3^-$ (见图 1.10) 的光电化学特性, 发现在近红外区, 它具有比 N3 更好的光电响应。光电流产生的起始激发光波长为 920nm, 随着波长的减小, IPCE 逐渐升高, 到 700nm 处为一 80% 的平台。在 AM1.5 模拟太阳光下, 短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率分别为 20.53mA cm^{-2} 、721mV、0.704 和 10.4%。黑染料的发现使得电池的光捕获效率扩展到红外和近红外区, 从而改善了 DSSCs 的总能量转换效率。

迄今为止, N3 和 Black dye 是最有效的两个 DSSCs 敏化剂, 特别是前者被广泛用作动力学研究, 并经常用作一种标准染料进行比较研究。但是它们本身也存在一定的缺陷, 比如: 羧基的亲水性大大影响了电池的寿命, 另外光捕获效率和光电转换效率需要进一步提高。所以, 人们在开发新的染料上做出了不懈的努力, 分子的设计和合成主要集中在两个方面: 一是引入大共轭体系, 以大幅度增加 700~900nm 范围内的摩尔消光

系数, 进一步增强近红外区的光电响应^[66-68]; 二是引入修饰官能团以增加电荷分离态寿命^[69-70]。从而进一步改善电池的性能。

表 1.2 联吡啶钌(II)配合物的吸收光谱光电特性数据

Table 1.2 The absorption spectra and photoelectric parameters of some bipyridine ruthenium(II) complex

染料	最大吸收波 长 ($\epsilon/10^3 \text{ m}^2$ mol^{-1})	IPCE(%)	$J_{sc}(\text{mA cm}^{-2})$	$V_{oc}(\text{mV})$	FF	η
N3	534(1.42)	83	18.20	720	0.730	$10^{[9]}$
N719	532(1.4)	85	17.73	846	0.750	$11.18^{[71]}$
Black dye	605(0.75)	80	20.53	720	0.704	$10.4^{[67]}$
Black dye	—	80	20.90	736	0.722	$11.1^{[72,73]}$
Z907	526(1.22)	72	13.60	721	0.692	$6.8^{[74,75]}$
Z907	526(1.22)	72	14.60	722	0.693	$7.3^{[74]}$
K8	555(1.80)	77	18.00	640	0.750	$8.64^{[76]}$
K19	543(1.82)	70	14.61	711	0.671	$7.0^{[77]}$
N945	550(1.89)	80	16.50	790	0.720	$9.6^{[78]}$
Z910	543(1.70)	80	17.20	777	0.764	$10.2^{[79]}$
K73	545(1.80)	80	17.22	748	0.694	$9.0^{[80]}$
K51	530(1.23)	70	15.40	738	0.685	$7.8^{[81]}$
HRS-1	542(1.87)	80	20.00	680	0.690	$9.5^{[82]}$
Z955	519(0.83)	80	16.37	707	0.693	$8.0^{[83]}$

在随后的科研工作中, 人们又对大量的联吡啶钌染料作为 DSSCs 敏化剂的光电化学特性进行了研究。取得了大量的实验数据。为该类太阳能电池将来的实际应用奠定了基础。表 1.2 为这些染料的紫外光谱和敏化太阳能电池的光电性能数据, 并列出了以前的研究成果作为对比。它们的结构式见图 1.10。

值得进一步强调的是, 羧酸联吡啶钌染料虽然具有许多优点, 但在 $\text{pH}>5$ 的水溶液中容易从纳米半导体的表面脱附^[84]。而磷酸联吡啶钌的吸附基团是磷酸基, 其最大特性是在较高的 pH 下也不易从 TiO_2 表面脱附。单就与纳米半导体表面的结合能力而言, 磷酸联吡啶钌是比羧酸联吡啶钌优越的染料敏化剂。但磷酸联吡啶钌的缺点也是显而易见的: 由于磷酸基团的中心原子磷采用 sp^3 杂化, 为非平面结构, 不能和联吡啶平面很好地共轭, 电子激发态寿命较短, 不利于电子的注入。Péchy 等^[85]开发出了第一种磷酸联吡啶钌染料(Complex 1, 见图 1.10), 其激发态寿命为 15ns, 而在 TiO_2 上的 Langmuir 吸附常数约为 8×10^6 , 大约是 N3 染料的 80 倍。其 IPCE 在 510nm 处达到了最大值 70%。Grätzel 组^[83]开发了结构与 Z907 类似的磷酸联吡啶钌染料 Z955 (见图 1.10), 利用该染料为敏化剂, 在太阳能电池中获得了 $\geq 8\%$ 的光电转换效率。

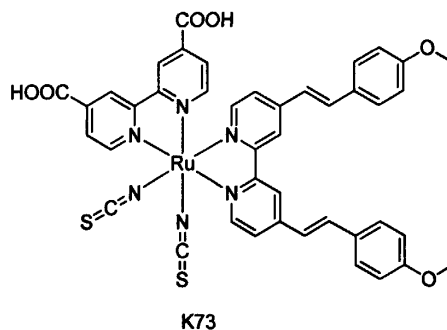
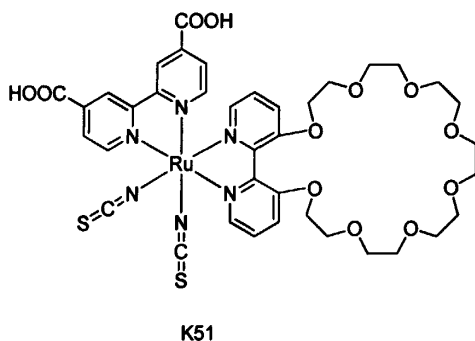
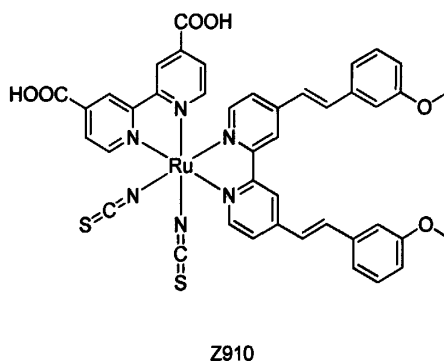
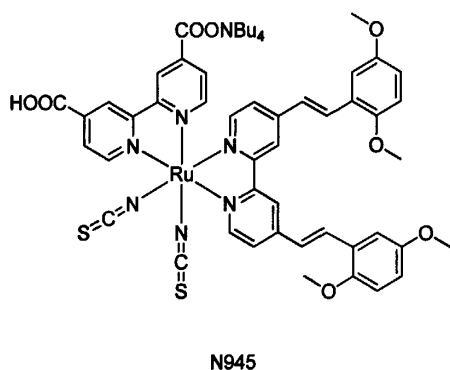
b) 钌的邻菲罗啉配合物

邻菲罗啉比联吡啶具有更大的共轭体系, 用它作为配体与钌配位所形成的配合物 DCP2(见图 1.11)也是一个理想的光电敏化剂, 该染料敏化太阳能电池的光电流作用谱有一个非常宽的峰^[86, 87], 所产生的短路电流为 13.6mA cm^{-2} , 开路电压为 670mV, 总能量

转换效率为 6.1%。这一结果说明邻菲罗啉也是一个理想的配体。经过分子设计优化后, 用它与钌形成的配合物为敏化剂可能会得到更好的光电转换效果。而后, Arakawa 等对此类敏化剂进行了进一步的研究, 合成了化合物 DCP2、MCP2、DCPP 和 MCP2^[88], 并对它们的动力学过程进行了研究^[89]。瞬态吸收光谱的研究表明, 吸附在 TiO_2 表面的非活性 MCP2 染料分子导致 MCP2/ TiO_2 的电子注入效率仅为 DCP2 的 25%; 他们的研究还表明, 四丁基铵(TBA)能够抑制 TiO_2 导带与 I^-/I_3^- 的反应, 从而提高光电转换效率。因此配体的微结构对敏化剂的敏化效果有很大影响。

c) 钌的喹啉配合物

Arakawa 等人在 2002 年和 2003 年分别报道了化合物 5^[90]和化合物 6^[91](见图 1.12) 的合成和光电转换特性。喹啉环的引入对改善长波方向的光捕获效率是非常有利的。不足的是由于配合物激发态能级与 TiO_2 导带能级匹配不是很好, 电子注入能力减弱, 电子反向复合比较严重, 导致较大的暗电流^[90]。其中化合物 5 的光电转换效率较高, 达到 5%。



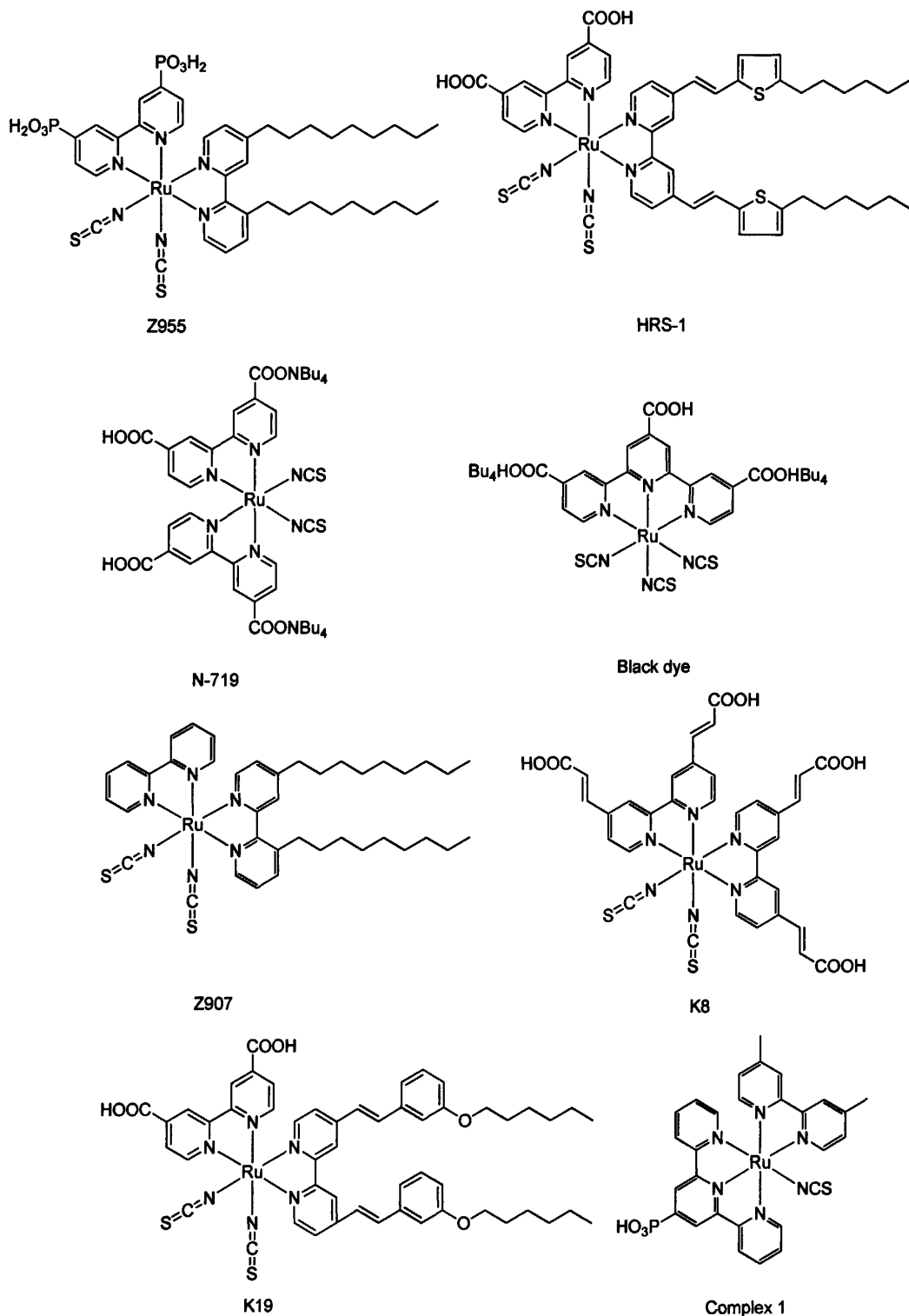


图 1.10 几种钌配合物染料的结构式

Fig. 1.10 Molecular structures of some ruthenium complex dyes

2) 其它金属的配合物

a) 钌配合物

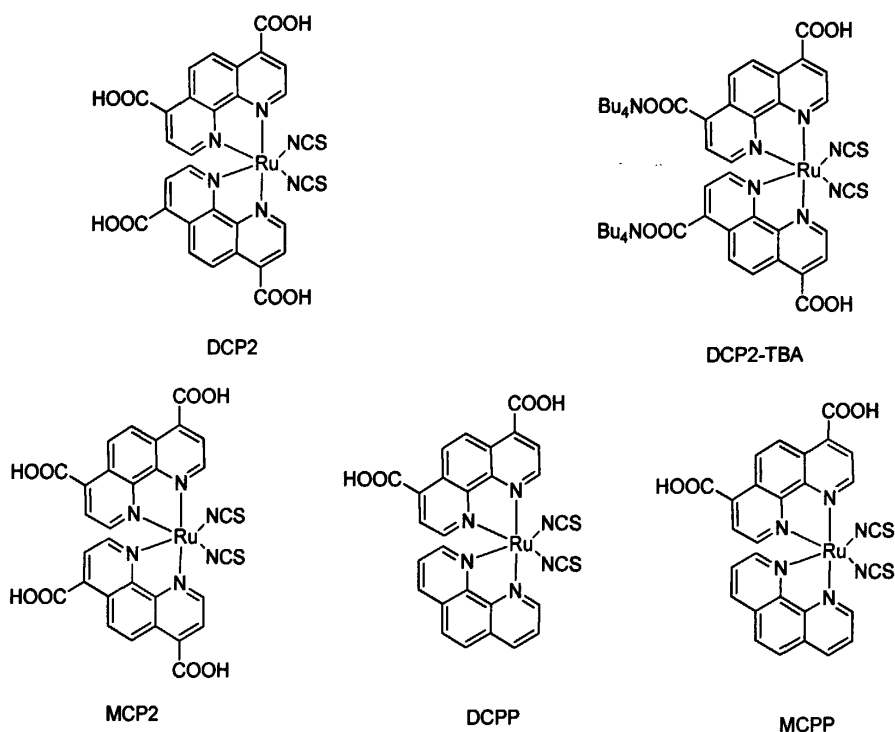


图 1.11 钌的几种邻菲罗啉配合物结构式

Fig. 1.11 The structures of some phenanthroline ruthenium(II) complexes

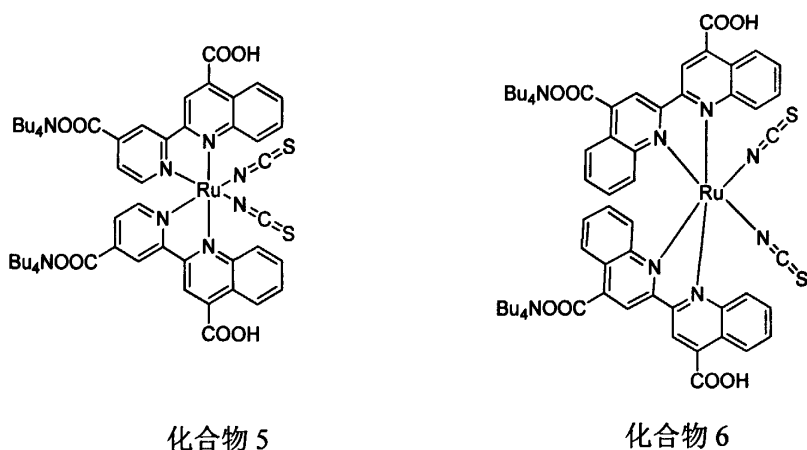


图 1.12 钌的两个喹啉配合物结构式

Fig. 1.12 The structures of two quinoline ruthenium(II) complexes

与钌联吡啶配合物相比，钌联吡啶配合物在长波方向具有较强的光谱响应。为此

Lewis 等^[92]研究了化合物 7 $\text{Os}(\text{dcbpy})_2(\text{CN})_2$ 和化合物 8 $\text{Os}(\text{dcbpy})_3^{2+}$ (见图 1.13) 在二氧化钛纳米晶电极上的光电化学性质, 见表 1.3。从表 1.3 中的数据可以看出, 铱配合物与钌配合物的光电转化性质比较接近, 化合物 $\text{Os}(\text{dcbpy})_2(\text{CN})_2$ 甚至更好。铱联吡啶配合物也是非常有效的光电敏化剂。

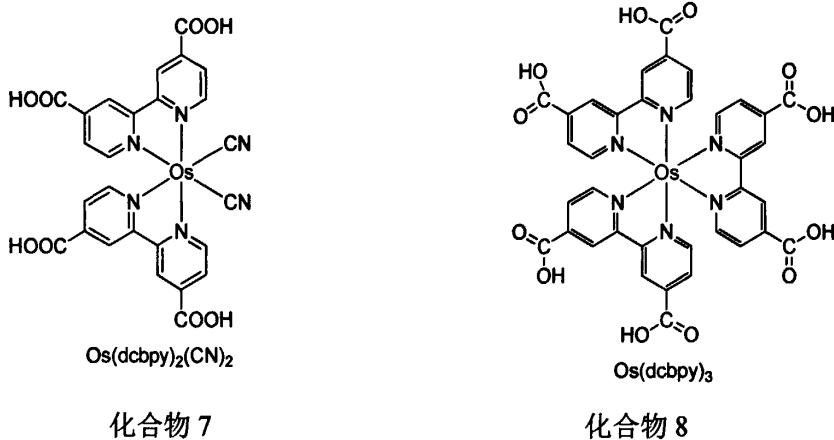


图 1.13 两个铱配合物的结构式

Fig. 1.13 The structures of two osmium complex

表 1.3 铱配合物与钌配合物的光电化学性质对比

Table 1.3 The comparison of photoelectrochemical parameters of osmium complexes and ruthenium(II)

complexes		
配合物	$I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/mV
$\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$	10.8	520
$\text{Os}(\text{dcbpy})_2(\text{CN})_2$	11.6	570
$\text{Os}(\text{dcbpy})_3$	10.0	510

b) 铁配合物

由于钌和铱都为贵金属, 限制了染料敏化纳米晶太阳能电池的实际应用, 于是人们便开始寻求价格更便宜的其它金属配合物作为 DSSCs 的敏化剂。1998 年 Ferrere 和 Gregg 报道了第一个铁的配合物 $\text{Fe}(\text{dcbpy})_2(\text{CN})_2^{[93]}$ (化合物 9, 见图 1.14) 在二氧化钛纳米晶电极上的敏化效果: 短路光电流为 0.29mA cm^{-2} , 开路光电压为 360mV。另外该配合物存在有趣的“谱带选择性”敏化现象, 即在最低能量的 MLCT 峰对应的波长处, 光电转化效率很低。进一步研究发现^[94], 工作谱的形状与溶剂有关。在乙醇中, 光电流工作谱与吸收谱相似; 而在 DMF 中, 最低能量吸收峰对光电流产生没有贡献。尽管短路光电流和开路光电压的值都很低, 但由于铁的价格是钌的 1%, 所以经过优化可以进一步降低染料敏化太阳能电池的成本, 有进一步研究的意义。

c) 铂配合物

2000 年, Islam 等人^[95]首次报道将铂配合物作为 DSSCs 的敏化剂。2001 年, Islam

等^[96]通过改变电子给体和电子受体的推拉电子能力,研究了一系列含电子给体和电子受体的铂配合物敏化剂的光电转化性质,其中以铂配合物 Pt(dcbpy)(qdt)(化合物 10,见图 1.14)的效果最好 ($I_{sc}=7.0\text{mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc}=600\text{mV}$ 、 $FF=0.77$ 、 $\eta=3.0\%$)。

e)其它配合物

一价金属 Re(I)^[97]、Cu(I)^[98]配合物作为敏化剂也有报道,但它们的光电转化效率明显低于钌配合物敏化剂。

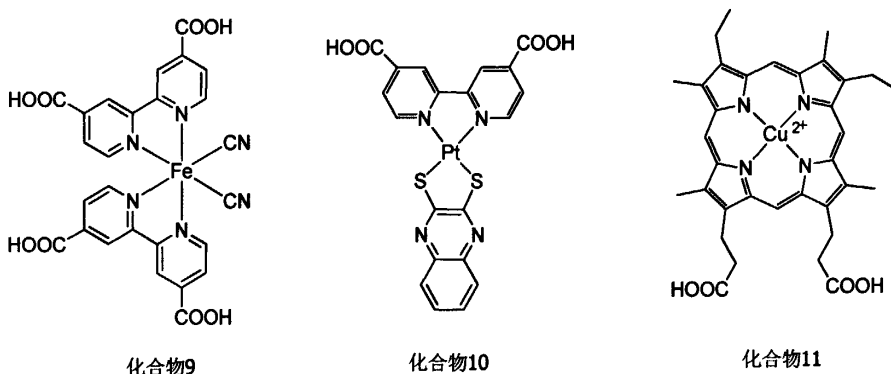


图 1.14 化合物 9~11 的分子结构式

Fig. 1.14 The molecular structures of compounds 9~11.

1993 年, Grätzel 等^[99]研究了叶绿素衍生物和有关的天然卟啉在 TiO_2 纳米晶电极上的光电转化性质,所产生的光捕获和电荷分离效率可以与天然光合作用相媲美。其中用铜卟啉(化合物 11,见图 1.14)作为敏化剂,在模拟 AM1.5 太阳光照射下,产生的短路光电流为 9.4mA cm^{-2} ,开路光电压为 520mV ,转化率为 2.6%。

以上这些实验结果表明,以增大共轭体系和增长烷基链的方法获得效率高、热稳定性好的染料敏化剂是可行的。其光电性能的结果使人们看到,改变染料敏化剂的结构是改善电池性能的有效手段之一。

1.4.3.2 纯有机染料在染料敏化太阳能电池中的应用

与金属络合物相比,非金属有机染料具有较高的摩尔吸光系数,合成和提纯比较简单,可以较容易地通过改变分子的结构来改变其光电化学性能,满足不同的需要。更为重要的是,非金属有机染料价格低廉且环境友好。因而合成新型的非金属有机染料敏化剂,研究其在 DSSCs 中的光电化学性能,对于提高 DSSCs 的光电转化效率具有重要的意义。近年来,人们对纯有机染料敏化剂的研究逐渐增多,发现了一些优良的有机染料敏化剂,从而拓宽了染料敏化剂的研究范围。

有机染料敏化剂一般具有“给体(D)-共轭桥(π)-受体(A)结构”。借助电子给体和受体的推拉电子作用,使得染料的可见吸收峰向长波方向移动,有效地利用红光和近红外光,达到不断提高 DSSCs 短路光电流的目的。基于 D- π -A 结构的有机染料已经广泛用于 DSSCs 中,图 1.15 列出了几种具有较高摩尔消光系数的高效有机染料的结构。其名称和光电转换效率在表 1.4 给出。

2001 年, Arakawa 等^[103]研究了一系列香豆素染料作为二氧化钛纳米晶电极的敏化剂, 其中化合物 16(见图 1.15)敏化的太阳能电池产生的短路电流为 13.8mA cm^{-2} 、开路电压为 630mV 和能量转换效率为 5.6%。

2002 年他们^[100]又研究了一系列菁染料作为二氧化钛纳米晶电极的敏化剂, 考察了烷基链长度、连接基团和发色团之间的距离对光电性质的影响。发现合适长度的烷基链的存在有利于光电流的产生, 而连接基团与发色团之间的距离则越短越好。化合物 12(见图 1.15)则具有高效的电子转移性质, 并利用 $13\mu\text{m}$ 厚的二氧化钛膜获得了 11.4mA cm^{-2} 的短路电流、600mV 的开路电压及 4.5% 的光电转换效率而且稳定性非常好。

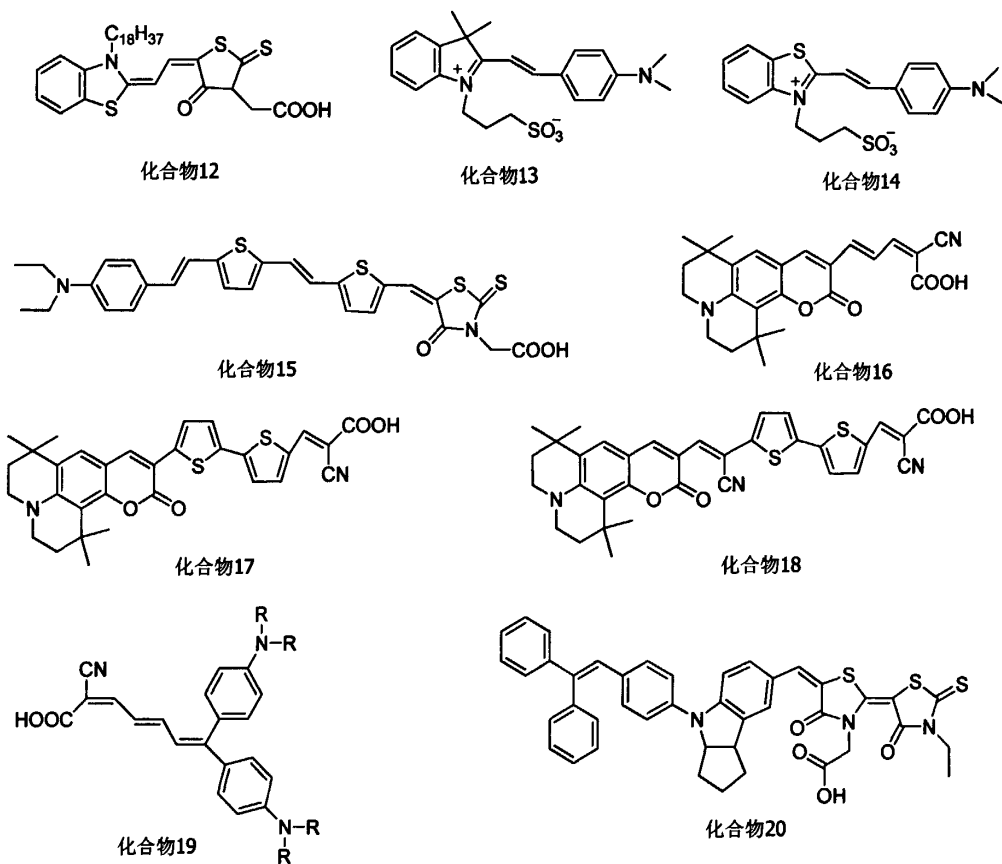


图 1.15 几种具有较高摩尔消光系数的高效有机染料的结构式

Fig. 1.15 The structures of some high-activity organic dyes which has higher molar extinction coefficients.

2002 年, Arakawa 组^[108]研究了一组菁类染料, 考察了聚乙烯共轭桥的长度及给电子基团对染料光电化学性质的影响, 结果发现化合物 19(见图 1.15)当烷基取代基为甲基时, 在 $\text{Am}1.5\ 100\text{mW cm}^{-2}$ 的模拟太阳光照射下, 产生的短路光电流 12.9mA cm^{-2} , 开路电压为 710mV, 填充因子为 0.74, 光电转换效率为 6.8%。随后, 2003 年, 他们引入了噻吩基团^[104]合成了化合物 17(见图 1.15), 在 $\text{Am}1.5\ 100\text{mW cm}^{-2}$ 的模拟太阳光照射下, 产生的短路电流为 14.3mA cm^{-2} , 开路电压为 730mV, 填充因子为 0.74, 光电转换效率

为 7.7%。2004 年, Uchida 等人[109]以化合物 20 为敏化剂(见图 1.15), 在 450~650nm 的 IPCE 值超过 80%, 在 $Am1.5\ 100mW\ cm^{-2}$ 的模拟太阳光照射下, 产生的短路电流为 $18.5mA\ cm^{-2}$, 光电转换效率达到 8.0%。就转换效率而言, 非金属有机染料作为 DSSCs 的敏化剂不断取得新的进展。

根据 Hara 等的研究, 发现对于香豆素敏化的 DSSCs 而言, 电子寿命(τ)比使用钌染料 N719 作敏化剂的电池短, 较短的电子寿命可能是导致使用香豆素为敏化剂的 DSSCs 的开路电压(V_{oc})比较低的原因^[111]。引发分子间能量传递的染料聚集状态, 也应考虑为导致基于纯有机染料的 DSSCs 的光电行为较低的因素^[112]。根据 Hara 等的观点, 对于较高光伏特性的纯有机染料的分子设计应基于吸附在 TiO_2 表面的染料分子间的界面设计, 即通过分子的结构修饰来降低电子与受体 (I_3^- 和染料离子) 间的电荷复合, 以及改善染料分子的聚集状态。另外, 尽量简化用于敏化太阳能电池的染料的合成路线。根据这一思想他们设计了新的具有 D- π -A 结构有机染料, 如图 1.16。

表 1.4 图 1.15 所示染料名称及其光电转换效率

Table 1.4 Names and photoelectric conversion efficiencies of organic dyes shown in Figure 1.15.

序号	名称	光电转换效率(%)
化合物 12	merocyanine dye Mc[18,1]	4.50 ^[100]
化合物 13	IDS	4.80 ^[101]
化合物 14	BTS	5.10 ^[101]
化合物 15	D-SS	6.23 ^[102]
化合物 16	coumarin	5.60 ^[103]
化合物 17	NKX-2677	7.70 ^[104] , 7.40 ^[105]
化合物 18	NKX-2883	7.60 ^[106]
化合物 19	phenyl-conjugated oligoene dye, polyene dye	6.60, $R=C_2H_5$ ^[107]
		6.80, $R=CH_3$ ^[108]
化合物 20	Indoline dye, D149	8.00 ^[109] , 9.03 ^[110]

这三个染料最重要的特征是在噻吩链上具有正己基取代基。根据 Hara 等的研究, 同样条件下, 基于 MK-1 和 MK-2 染料的 DSSCs 的开路电压 V_{oc} (710-720mV)较基于 MK-3 的(630-640mV)高。在 $Am1.5(100mW\ cm^{-2})$ 标准模拟太阳光照射下, 以 MK-2 染料得到的最高转换效率达到 7.7%(短路电流密度 $J_{sc}=14.0mA\ cm^{-2}$, $V_{oc}=740mV$, 填充因子 $FF=0.74$)。MK-3 敏化的 DSSCs 的光电性能之所以较 MK-1 和 MK-2 低, 是因为其电子寿命 τ 较 MK-1 和 MK-2 短。因此, 烷基链可有效的增加该染料敏化的太阳能电池的电子寿命, 因而提高其光电化学性能。

Haque^[114]和 Moser^[115]等以三苯胺为钌染料的电子给体敏化纳米晶半导体电极, 取得了令人兴奋的实验结果。而目前以三苯胺为电子给体的高摩尔消光系数的非金属染料也得到广泛研究, 比如 Stille 或 Suzuki 组或其他组^[107,116]。可合成路线都比较复杂。2006 年, Hagberg 等^[117]以三苯胺为电子给体设计了合成路线简单的纯有机染料 D5 (见图

1.17), Am1.5 (100mW cm^{-2}) 标准模拟太阳光下光电转换效率超过 5% ($J_{\text{sc}}=11.9\text{mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=660\text{mV}$, $ff=0.68$)。染料的高摩尔消光系数可满足固体器件较薄 TiO_2 膜的要求^[118]。

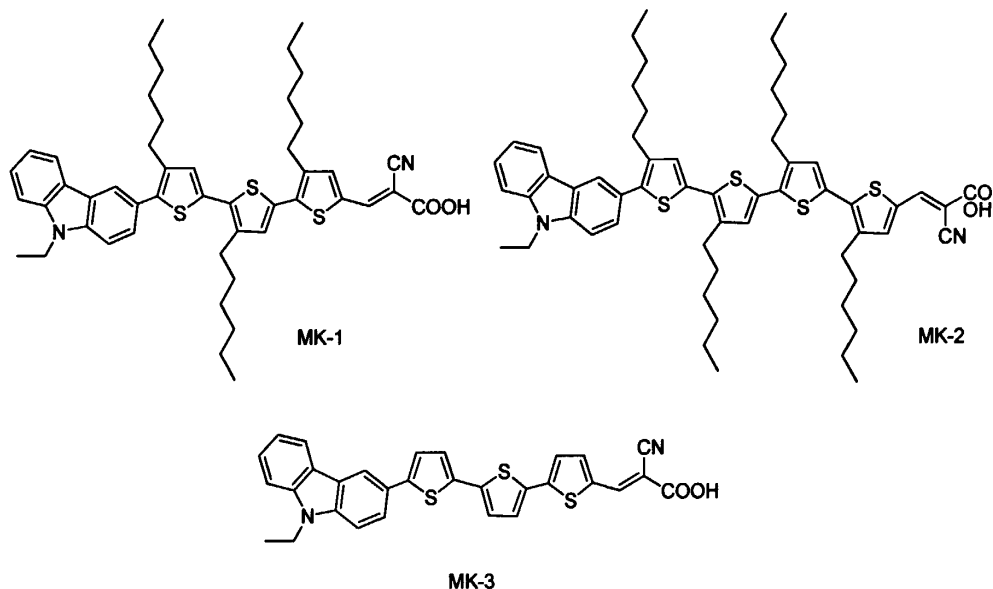


图 1.16 Hara 等合成的新的纯有机染料结构式

Fig. 1.16 The structures of new organic dyes which were synthesized by Hara et al.

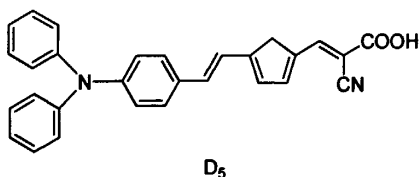


图 1.17 Hagberg 合成的以三苯胺为电子给体的非金属有机物敏化剂结构式

Fig. 1.17 The structure of nonmetal organic sensitizer with diphenylamino-phenyl as donor which was synthesized by Hagberg et al.

随着纯有机染料的结构进一步优化, 由它敏化的太阳能电池的光电转换效率不断的提高, 有望达到或超过钌配合物敏化的太阳能电池的效率。

1.5 电解质

1.5.1 液体电解质的研究进展

基于有机溶剂的液体电解质由于其粘度低, 离子扩散快, 光电转换效率高, 组成成分易于设计和调节, 对纳米多孔膜的渗透性好等特点而被广泛研究^[119,120]。它主要是由三个部分组成: 有机溶剂、氧化还原电对 (目前用的最多的是 I_3^-/I^-) 和添加剂 (比如: 4-叔丁基吡啶, N-甲基苯并咪唑等)。

用作液体电解质中的有机溶剂常见的有：腈类如乙腈(ACN)、戊腈(VN)、甲氧基丙腈(MPN)等；酯类如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和 γ -丁内酯(γ -butyrolactone)等。

液体电解质中的氧化还原对主要是 I_3^-/I^- 。除 I_3^-/I^- 外，Wang等[121]研究了 Br^-/Br_2 电对用于曙红敏化的太阳电池。Oskam等^[122,123]研究了 $SCN^-/(SCN)_2$ 和 $SeCN^-/(SeCN)_2$ 作为氧化还原电对，N3作为染料敏化剂的电池性能。就现有DSSCs体系而言，其它氧化还原电对还很难与 I_3^-/I^- 电对相媲美。

另外对于抗衡阳原子，在 DSSCs 的研究中用的最多的是 Li^+ 和咪唑类阳离子^[124,125,120b]。在各种阳离子中 Li^+ 离子体积较小，如果电解质中 Li^+ 浓度很小，则主要表现为 Li^+ 在 TiO_2 膜表面的吸附；增大 Li^+ 浓度，则 Li^+ 在 TiO_2 膜表面的吸附和 Li^+ 嵌入 TiO_2 膜内这两种情况共存，这时吸附在表面的 Li^+ 和嵌入在 TiO_2 膜内的 Li^+ 可与导带电子形成偶极子 Li^+-e^- 。由于表面的 Li^+-e^- 偶极子既可在 TiO_2 膜表面迁移，也有可能脱离 TiO_2 膜表面迁移，其结果是明显缩短了导带电子在相邻的或不相邻的钛原子之间的传输阻力和距离。因此，在电解质溶液中加入 Li^+ ，可大幅度改善电子在 TiO_2 膜中的传输，从而提高太阳电池的短路电流。但形成的 Li^+-e^- 偶极子与溶液中 I_3^- 复合反应的速率也快，会导致太阳电池的填充因子下降。

咪唑类阳离子不但可以吸附在纳米 TiO_2 颗粒的表面，而且也能在纳米多孔膜中形成稳定的 Helmholtz 层，阻碍了 I_3^- 离子与纳米 TiO_2 膜的接触，有效地抑制了导带电子与电解质溶液中 I_3^- 离子在纳米 TiO_2 颗粒表面的复合，从而大大提高了电池的填充因子、输出功率和光电转换效率。此外，由于咪唑类阳离子的体积大于碱金属离子的体积，因此增大碘盐中阳离子的体积，会导致阳离子对 I^- 的束缚力减弱，从而使 I^- 的还原活性和溶剂中的迁移速率增强。这有利于提高氧化态染料 Ru(III)再生为基态 Ru(II)的速率，使得在连续光照条件下，基态 Ru(II)仍能保持高浓度，提高光的吸收效率和染料的稳定。所以咪唑类阳离子在染料敏化纳米薄膜太阳电池中的应用是十分重要的。

用于液体电解质中的常用添加剂有 4-叔丁基吡啶(TBP)和 N-甲基苯并咪唑(NBI)等(见图 1.18)。H. Kusama^[126,127]等对这两种添加剂对电池性能的影响作了详细的讨论。

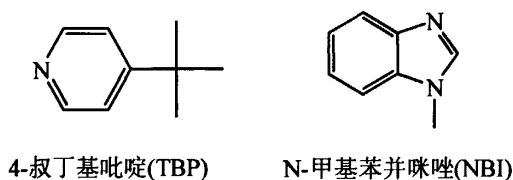


图 1.18 液体电解质中常用添加剂的结构式

Fig. 1.18 The structures of two additives in liquid electrolyte in common use.

由于 4-叔丁基吡啶可以通过吡啶环上的 N 与 TiO_2 膜表面上不完全配位的 Ti 配合，阻碍了导带电子在 TiO_2 膜表面与溶液中 I_3^- 复合，可明显提高太阳电池的开路电压、填充因子和光电转换效率。在吡啶环上引入叔丁基等大体积基团，以增大导带电子与溶液中 I_3^- 在 TiO_2 膜表面复合的空间位阻，从而减小导带电子与 I_3^- 的复合速率，此外，叔丁基的给电子诱导效应强，可促进吡啶环上的 N 与 TiO_2 膜表面上不完全配位的 Ti 配合^[126]。

另外也有研究组发现在有咪唑类阳离子形成的 Helmholtz 层存在下, 4-叔丁基吡啶主要是通过减少 $\text{Dye}-\text{Ru}(\text{II})-\text{NCS}\cdots\text{I}_2^-$ 、 $\text{Dye}-\text{Ru}(\text{III})-\text{NCS}\cdots\text{I}_2^-$ 、 $\text{Dye}-\text{Ru}(\text{II})-\text{NCS}\cdots\text{I}_2$ 和 $\text{Dye}-\text{Ru}(\text{II})-\text{NCS}\cdots\text{I}_3^-$ 的等中间态的浓度, 来加速 I 被氧化态染料的氧化, 抑制其与导带电子的复合, 从而加快染料的再生, 促进光的吸收。

H. Kusama^[127]等详细研究了20多种苯并咪唑衍生物在以 I_3^-/I^- 为氧化还原电对的电解质中对光电转化的影响, 结果发现苯并咪唑衍生物的加入能提高电池的开路电压、填充因子, 但同时会降低短路电流。他们的研究表明苯并咪唑基团上3位的N原子的局部电荷密度越大, 越容易吸附在电极上有自由的路易斯酸的部位, 从而抑制了暗电流的产生。从另外一个角度来说, 由于苯并咪唑衍生物吸附在电极上, 使得电极的平带电位上升, 假设衍生物的加入并不影响电解质的氧化还原电位, 根据式1.15也可发现开路电压是增高的。

$$V_{\text{oc}} = |V_{\text{FB}} - V_{\text{red}}| \quad (1.15)$$

V_{FB} 为电极 TiO_2 的平带电位, V_{red} 为电解质的氧化还原电位。

1.5.2 准固态电解质研究进展

与固体电解质相比, 液体电解质具有离子扩散快, 光电转换效率高等优势, 但存在许多无法克服的缺陷^[128,129,130]如: ①溶剂容易挥发, 且易导致染料的脱附和降解; ②密封程序复杂, 密封剂可能与电解质发生反应; ③由扩散控制的载流子迁移速度慢, 在高强度光照下光电流变得不稳定; ④除了氧化还原循环反应外, 电解质还存在不可逆反应。因此, 许多科学家在染料敏化纳米晶太阳电池的固态化方面进行了大量的研究工作。

从实用的角度考虑, 用固体电解质替代液体电解质将是染料敏化太阳能电池发展的必然趋势。然而, 直到目前为止, 全固态染料敏化纳米晶太阳能电池转换效率仍然很低。而准固态电解质介于液态电解质和固态电解质之间, 它可以较好地避免液体电解质中溶剂易挥发的缺点, 也可以克服全固态电解质中空穴传输材料本身的导电率低的问题, 目前准固态电解质的研究引起了研究者们的极大兴趣。

1.5.2.1 基于小分子凝胶剂的准固态电解质

在DSSCs中应用的有机小分子胶凝剂, 主要包括氨基酸类化合物、酰胺(脲)类化合物、糖类衍生物、联(并)苯类化合物和甾族衍生物等, 其中最为典型的是含有酰胺键和长脂肪链的有机小分子。通过酰胺键之间的氢键和在有机液体中伸展开的长脂肪链之间的分子间力, 能够使液态电解质固化形成准固态的凝胶电解质^[131]。这些小分子凝胶在被加热的时候可以呈液体状态, 冷却的时候又可转化成凝胶状, 所以在升高温度的时候容易使电解质进入多孔电极中。

2001年Yanagida小组报道了4种有机凝胶小分子化合物21-24(见图1.19)用来胶凝液态电解质^[132]。他们所用的液态电解质的组成成分为0.6 mol/L 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPH)、0.1 mol/L I_2 、0.1 mol/L LiI、1 mol/L 4-叔丁基吡啶(TBP)和3-甲氧基丙腈(MePN), 通过改变脂肪链的长度和胶凝剂的加入量等方法, 得到了胶凝温度分别为47-49℃、58-60℃、61-63℃和85-87℃的溶胶—凝胶准固态电解质, 详细地比较了四种不同胶凝

子的存在对电池光电转化性能及寿命的影响。

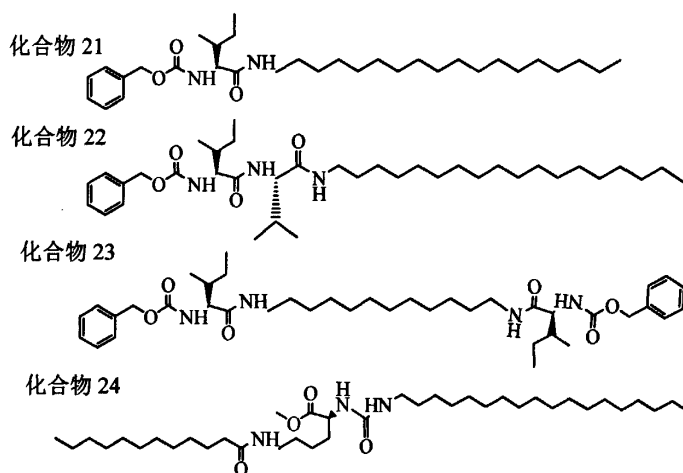


图 1.19 四种有机凝胶小分子结构式

Fig. 1.19 The structures of four organic gel small molecules.

Murai 等^[133]利用各种多溴代烃和含杂原子氮的芳香环(如吡啶、咪唑等)的有机小分子形成季铵盐的反应,也能够胶凝有机溶剂液态电解质,得到准固态电解质,这类胶凝属于化学胶凝型,其凝胶化过程是热不可逆的。

1.5.2.2 基于高分子凝胶剂的准固态电解质

用于有机溶剂电解质胶凝的高分子胶凝剂常见的有聚氧乙烯醚(PEO)^[134-136]、聚丙烯腈(PAN)^[137, 138]和聚硅氧烷^[139]、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)(P(VDF-HFP))^[82, 140, 141, 142]等,这些有机高分子化合物在液态电解质中形成凝胶网络结构而得到准固态的聚合物电解质。Cao等采用聚丙烯腈(PAN)使液体电解质(组成成分为 I_2 、NaI和乙腈、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC))成凝胶态,获得了4.4%的光电转换效率^[137]。

Grätzel组选用了PVDF-HFP (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))作为胶凝剂,成功地将以有机溶剂^[75]和离子液体^[142]为介质的液体电解质凝胶化。虽然宏观上凝胶态电解质的粘度要远大于液态电解质,但体系中存在有液体传输的通道,并不影响 I_3^-/I^- 的扩散,因此光电转化性质与液态电解质在同一量级。

1.5.2.3 基于离子液体和纳米 SiO_2 的准固态电解质

因为其相对较高的离子导电性和低的粘度,室温离子液体(Room-temperature ionic liquid, RTIL)作为溶剂和重要的氧化还原对的碘源而被广泛应用于DSSCs^[131, 143]。为了降低RTIL基电解质的流动性,多种措施被采用,包括使用小分子有机凝胶^[140, 144]和 SiO_2 纳米粒子^[128]。最近,Grätzel等利用Aesoil 200纳米 SiO_2 将离子液体固化成功应用于DSSCs,在Am1.5标准模拟光下,以联吡啶钉为敏化剂获得7%的光电转换效率^[128]。

然而,如果电解质使用低粘度离子液体如1-丁基-3-甲基咪唑碘和具有特定表面积的纳米 SiO_2 (比如: Aesoil 200)仍然具有一定的流动性,所以黄春晖等在该类准固态电解

质中引入 BF_4^- 离子。该离子在电解质固化和性能改善起到了重要作用,在 60°C 较高温度下,以该电解质为基础的DSSCs的转换效率达到 5% ($J_{\text{sc}}=8.0\text{mAcm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=655\text{mV}$, $FF=0.67$)^[145]。

1.5.3 全固态电解质研究进展

虽然准固态电解质可以防止泄漏,较易封装,而且降低了有机溶剂的蒸汽压,减缓了有机溶剂的挥发。但是很难保证长期的稳定性,所以开发全固态太阳能电池仍然是DSSCs研究的最终目标,目前对于全固态电解质的研究主要集中在p-型无机半导体材料、有机或有机聚合物空穴传输材料等。

可用于染料敏化纳米晶太阳能电池的空穴传输材料,一般应满足如下条件:(1) 必须在敏化剂染料将电子注入到 TiO_2 导带后能够从氧化态染料转移空穴,也就是,p-型半导体价带上沿必须高于染料的基态能级;(2) 必须能够沉积到多孔 TiO_2 的孔内;(3) 必须具有合适的方法来沉积p-型半导体材料,以保证吸附在 TiO_2 纳米晶上的染料不会溶解或降解;(4) 必须在可见光区透明,或,如果它吸收光,必须和染料具有相同的电子注入效率。

许多无机p-型半导体满足上述部分要求。然而,所熟悉的宽带隙p-型半导体比如 SiC 和 GaN 并不适合用于DSSCs,因为这些材料的沉积温度高,容易造成染料的降解。经过广泛的实验研究,一类基于Cu化合物的无机p-型半导体例如 CuSCN ^[146,147], CuI ^[148,149]等满足上述所有要求,但转换效率仍然很低。主要原因除了固态电解质本身导电率低外,还存在 TiO_2 半导体-电解质界面电荷复合率太高。为了克服这些缺陷,科研工作者尝试了不同材料和沉积方法制备全固态染料敏化纳米晶太阳能电池。下面就这两类全固态染料敏化纳米晶太阳能电池的研究动向分别阐述。

1.5.3.1 p-型无机半导体材料

基于 CuI 的全固态DSSCs 1995年由Tennakone等^[150]证实是可行的。在约 800W m^{-2} 的白光下短路电流密度达到 $1.5\text{--}2.0\text{mA cm}^{-2}$,这是当时全固态DSSCs的最高记录。后来,以联吡啶钉敏化剂代替花青素染料^[52,151], Tennakone等^[52]报道的基于 CuI 的全固态DSSCs效率达到 2.4% 。

2003年, Sirimanne等^[152]发现基于 CuI 的全固态DSSCs不是很稳定,退化速率甚至比液态的还快。导致电池退化的原因之一是 CuI 膜内过量的碘元素抑制了电池的光电流^[153]以及 CuI 在持续光照下容易被氧化^[154]。另外一个影响 CuI 基DSSCs退化的因素为 TiO_2 纳米晶与 CuI 晶体接触松散,这样易增加电荷的反向复合。这是由于直接从乙腈溶液中结晶出来的 CuI ($\sim 10\mu\text{m}$)颗粒较大很难渗透到纳米晶矩阵的孔中与 TiO_2 形成松散接触^[149b]。Tennakone等^[149b]发现在沉积 CuI 的溶液中加入少量的($\sim 10^{-3}\text{M}$) 1-甲基-3-乙基咪唑硫氰酸盐(MEISCN)可提高 CuI 基DSSCs的稳定性。这种情况下, MEISCN 作为 CuI 晶体成长的抑制剂同时在 CuI 晶粒表面或 CuI 与 TiO_2 之间形成的 MEISCN 薄膜似乎也允许传导空穴。

另一可取代 CuI 的 p-型半导体为 CuSCN ,以该半导体为固态电解质不存在电解质的

分解和由于SCN⁻的化学计量数过量而增加CuSCN的表面势阱等问题。使用CuSCN半导体的主要困难是寻找一满意的沉积方法。2002年, O'Regan等^[147b]以CuSCN的丙硫醚稀溶液为沉积溶液制备的全固态DSSCs, 在1个太阳下, 电池的效率达到2%。孔的填充程度对于2 μ m厚的膜达到100%, 6 μ m厚的膜达到65%。这样的填充程度在固态电解质太阳能电池中是相当高的。然而, 以CuSCN为电解质的全固态DSSCs的光电化学行为仍然比CuI电解质低。

1.5.3.2 有机空穴传输材料

有机空穴传输材料主要是2,2',7,7'-四(N,N'-二对甲氧基苯基氨基)-9,9'-螺环二芴(OMeTAD)^[155]、聚3-己基噻吩(P3HT)^[156]、聚3-辛基噻吩(P3OT)^[157]、噻吩异硫茆共聚物(PDTI)^[157]、聚三苯基二胺(PTPD)^[158]、聚吡咯^[159]等三苯胺类的衍生物、噻吩和吡咯类芳香杂环类衍生物的聚合物。与无机p-型半导体相比, 有机空穴传输材料具有来源广泛, 易成膜和成本低等优点。这种有机材料广泛用于有机太阳能电池^[160-163], 有机薄膜晶体管^[164-166]和有机发光二极管^[167-169]。

Bach等^[155]用取代三苯胺类的衍生物(如OMeTAD)作为DSSCs的有机空穴传输材料, 并加入掺杂剂N(PhBr) SbCl₆和LiTFSI, 在弱光下光电转换效率达到0.74%(9.4 mW/cm²), 单色光光电转换效率(IPCE)达到33%。Krüger等^[170]通过掺杂4-叔丁基吡啶和LiTFSI控制界面电荷复合, 将该类固态DSSCs的效率提高至2.56%。在这些工作的基础上, Krtiger等^[155]用含银离子的染料替代N3染料, 从而其光电效率提高到了3.12%, 这也是目前为止使用有机空穴传输材料为电解质的全固态DSSCs所达到的最高效率。就目前的研究而言, 使用有机空穴传输材料的全固态DSSCs在没有盐(常用的是锂盐)存在的情况下通常效率都比较低, 而由于盐绝大多数都不溶于有机空穴传输材料, 因此寻找共溶剂以增加盐在有机空穴传输材料的溶解是有机空穴传输材料全固态DSSCs研究的重要内容。有机空穴传输材料作为DSSCs的一类全固态电解质, 虽然研究十分活跃, 但由于纳米多孔膜存在着孔径大小、分布和形貌等许多复杂性因素, 如何改善有机空穴传输材料和纳米多孔膜的接触, 提高空穴传输的速率, 降低有机空穴传输材料自身的电阻, 提高固态电解质太阳能电池的光电转换效率等许多问题尚需进一步深入研究。

1.6 本课题的一些设想

经过世界范围内的研究人员的共同努力, 染料敏化太阳能电池已取得了长足的进展, 但它们本身还存在一些缺陷阻碍了进一步的发展。首先, 公认使用效果最好的染料联吡啶钌配合物的制备和提纯都比较困难, 而钌本身又是稀有金属, 价格昂贵, 来源也较困难。其次, 现有的染料敏化剂的吸收光谱较窄, 若能找到具有吸收范围更宽的染料敏化剂, 将有助于进一步提高光电转换效率。如何降低染料成本、拓宽染料吸收光谱、提高光电转换效率是染料敏化太阳能电池发展的重要课题。

我们课题组具有优越的合成条件和强大的合成团队。这样可以在寻找新的纯有机敏

化剂上展开工作。合成新型敏化剂来研究其构效关系的同时也在器件上下功夫来提高光电转换性能。器件的改善主要包括： TiO_2 胶体的制备工艺、涂膜方法、膜的厚度、封装方法和电解质的选用等。

另外，对电解质进行固化来克服由于液体电解质的挥发而导致电池的封装困难，也是目前染料敏化太阳能电池的研究热点。在充分考虑试验条件的前提下，我们考虑先从准固态电解质入手对太阳能电池的电解质进行固化。如果时间允许可以发展到固态电池。

第 2 章 半菁类染料敏化太阳能电池的光电化学性能研究

染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 由于制备工艺简单、转换效率高和制作成本低而受到广泛的关注, 尤其是钌络合物敏化的 TiO_2 太阳能电池^[9,77]。与金属钌络合物相比, 纯有机染料具有较高的摩尔消光系数, 合成和提纯较简单, 可以很容易地通过改变分子结构来改变染料的光电化学性能, 满足不同的需要。更为重要的是, 纯有机染料, 价格低廉且环境友好。因而合成新型的纯有机染料敏化剂, 研究其在染料敏化太阳能电池中的光电化学性能, 对于提高染料敏化太阳能电池的光电转化效率具有非常重要的意义。

在纯有机染料敏化的二氧化钛纳米多孔膜太阳能电池中, 研究最多且效果最好的染料是菁染料和多甲川染料^[100, 101, 103, 104, 108, 170-180]。本章报道了三种不同长度碳链取代的半菁类染料 (图 2.1) 敏化的 DSSCs 光电化学性质。研究表明, 半菁类染料敏化的 DSSCs 光电化学性能在一定程度上依赖于取代基的碳链长度, 随着半菁染料碳链取代基的增长, 光电转换效率逐渐降低。并且随着碳链长度的增长能增加染料抑制反向饱和电流的能力。

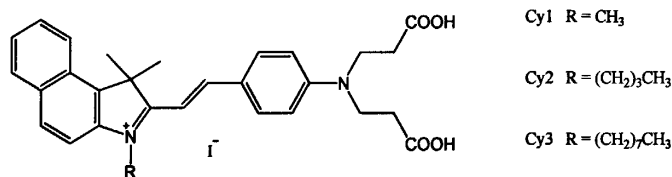


图 2.1 三种不同长度碳链取代的半菁染料结构式

Fig. 2.1 Structure of the hemicyanine dyes

2.1 实验部分

2.1.1 试剂和材料

六氟磷酸四丁基胺, 钛酸异丙酯, LiI, Triton X-100 购于 Aldrich; 碘和丙酮购于上海凌峰化学试剂有限公司; 乙醇购于上海胜德化工有限公司; 乙腈购于 SK Chemical, Korea; 异丙醇购于上海菲达工贸有限公司; 68%的硝酸购于上海试剂四厂; 聚乙二醇 20,000 购于国药集团化学试剂有限公司; 除乙腈为色谱纯外, 其他均为分析纯。使用前未经进一步处理。

2.1.2 TiO_2 胶体的制备及 TiCl_4 水溶液的配制

1) TiO_2 胶体的制备, 根据文献[6], 将 50 mL $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 溶于 20 mL 异丙醇中, 剧烈搅拌下将上述溶液逐滴滴加到 300 mL 二次水(含 1.1 mL 68%的硝酸)中, 发现有白色沉淀生成。然后于 80℃下搅拌 8 h 形成乳白色胶体。取该胶体 50 mL 置于自制的 60mL 小型高压釜(聚四氟内衬不锈钢外套)中, 在 220℃下于马弗炉中加热 12h 后冷却至室温

得到白色沉淀。由于在此过程中用于稳定胶体的 HNO_3 已挥发掉, 所以需要往压热后的胶体中加入几滴硝酸。搅拌下将 TiO_2 胶体胶溶, 然后超声分散 30 min。分散后将胶体于 70°C 下旋转蒸发浓缩至 $120\sim 150\text{ g dm}^{-3}$, 再加入一定量的聚乙二醇-20,000(约为二氧化钛质量的 40%), 搅拌 12 h 超声 1 h。最后加入 1 滴 Triton-X 100 搅拌 10 min 以利于胶体在导电玻璃基底上展开。

2) TiCl_4 水溶液的配制, 取干净的 50mL 小烧杯, 加入约 20mL 二次水, 置于冰浴中约 5-10min, 使烧杯中的水的温度降至 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 。将烧杯置于通风厨中的磁力搅拌上快速搅拌, 然后在通风厨中用移液管移取 0.6mL TiCl_4 慢慢滴加到小烧杯中, 再搅拌约 5min, 将搅拌好的水溶液倒入 25mL 容量瓶中, 用二次水滴加到刻度, 摇匀, 得到 0.2 mol dm^{-3} 的 TiCl_4 水溶液。低温保存待用。

2.1.3 光阳极的制备及 DSSCs 的组装

1) 导电玻璃的预处理

光学透明导电玻璃 (ITO, 可见光透光率 $> 85\%$, 方块电阻 $15\ \Omega/\square$) 购于秦皇岛耀华玻璃有限公司。将裁好的 ITO ($2\text{cm}\times 5\text{cm}$) 置于玻璃清洗剂的水溶液中浸泡一段时间后, 超声清洗 10min, 用自来水冲洗几遍。然后再分别用丙酮、二次水、乙醇超声清洗, 用电风吹干后待用。

2) 光阳极的制备

半菁染料由本课题组自制。将清洗好的 $2\text{cm}\times 5\text{cm}$ 的导电玻璃导电面冲上, 在四周粘上具有均一厚度的 $40\ \mu\text{m}$ 的 3M 胶带, 其中窄边覆盖约 0.5 cm, 预留出电池电极, 宽边约 1-2mm, 在中间形成凹槽, 这样可以控制成膜的厚度。再将制备好的 $100\sim 150\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 TiO_2 胶体滴加到窄边胶带上, 用一根粗细均匀的玻璃棒沿胶带来回滑动, 直至成均匀膜。将涂好的膜置于红外灯下烘干, 如果天气晴朗干燥也可自然晾干, 再放入马弗炉内 80°C 保持 30min, 升温至 450°C 煅烧 30min。然后, 用 0.2 M TiCl_4 水溶液将膜浸润, 置于密闭容器内过夜, 经证明这样处理可有效提高电池的短路电流^[9]。取出后, 分别以二次水和无水乙醇清洗, 吹干。再置于马弗炉内 450°C 下煅烧 30min。为了克服由于纳米膜吸水造成染料的脱附而影响电池的光电性能, 待马弗炉内的膜电极冷却到约 80°C 时, 将三块涂有 TiO_2 膜的导电玻璃分别浸泡在 $3\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ Cy1, Cy2 和 Cy3 的乙腈和乙醇 (1:1, V/V) 溶液中 12h。

3) DSSCs 的组装

DSSCs 的组装参考文献[181], 将浸泡好的光阳极从染料溶液中取出, 用无水乙醇将多余的染料溶液冲洗掉, 吹干, 在染料敏化光阳极表面滴加一滴 LiI/I_2 的氧化还原电解质溶液, 由于毛细作用, 电解质会渗透到 TiO_2 膜的纳米孔内。然后将一片镀铂的 ITO 导电玻璃导电面冲下放于 TiO_2 膜上, 用夹子夹紧, 四周涂上 HY-914 树脂, 即构成夹心型染料敏化太阳能电池。

2.1.4 测试方法

紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 使用 CARY 100 型分光光度计测试。用 Cary Eclipse

型荧光光度计测试荧光发射光谱。循环伏安曲线通过电化学分析仪测试,工作电极为 CHI102 型铂电极,对电极为 CHI115 型铂丝电极,参比电极为 CHI111 型 Ag/AgCl 电极。

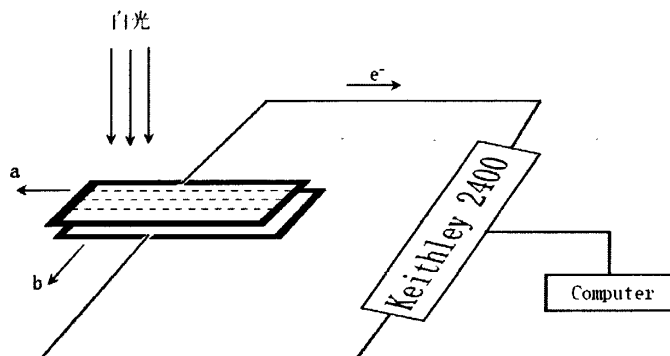


图 2.2 I-V 曲线测试装置示意图

a: 工作电极, b: 辅助电极

Fig. 2.2 The schematic plan of Photocurrent-voltage curves testing device(a)working electrode, (b) auxiliary electrode.

使用 SR830 DSP 型锁相放大器和 SR540 型斩波器(Stanford Research Corporation, USA)配合单色仪、氙灯光源和数据采集软件测试单色光下的光电转换效率即 IPCE (incident photo-to-current conversion efficient)。电压—电流关系特性曲线的测试是将电池受光面加一固定面积的蔽光框(mask)置于白光光源下,电池通过改变外电路电压以 Keithley 2400 数据源表(Keithley Instruments, Inc. USA)记录总的光电流,用 GRB3 滤光片滤掉部分红外光以保护电池,测试装置连接如图 2.2 所示,白光光源为 500W 氙灯。之所以选择 GRB3 滤光片,是因为在氙灯光谱中(如图 2.3 所示)红外线的相对强度要比太阳光谱大的多而且分布范围更宽,而 GRB3 的透光率曲线与太阳光谱及其相似,这就保证了我们的测试条件更加接近太阳光。整个过程是通过 Keithley 自带的免费软件完成的。电解液的组成为: 0.3 mol/L LiI, 0.03 mol/L I₂ 的乙腈和 3-甲基-2-噁唑烷酮(9:1,V/V)。电池的有效面积为 0.36 cm²。

2.2 结果和讨论

对 TiO₂ 纳米晶电极的敏化要求染料的激发态氧化还原电位 [$\phi^0(S^+/S^*)$] 必须高于 TiO₂ 的导带能级,以保证电子从激发态染料到 TiO₂ 导带的注入。 $\phi^0(S^+/S^*)$ 的近似值可通过染料的基态电位 $\phi^0(S^+/S)$ 和它的激发能隙 (E_{0-0}) 根据方程 (2.1) (式中 F 为法拉第常数)计算。其中 $\phi^0(S^+/S)$ 和 (E_{0-0}) 值可通过电化学和光学方法测试。

$$\phi^0(S^+/S^*) = \phi^0(S^+/S) - E_{0-0}/F \quad (2.1)$$

根据参考文献[79],并结合吸收光谱数据来确定三种染料的能级。图 2.4 为 Cy1, Cy2 和 Cy3 的循环伏安曲线,由图 2.4 可得其氧化电位分别是 1.42V, 1.38V, 1.39V(vs.

NHE)。图 2.5(a)(b)(c)分别为 Cy1, Cy2 和 Cy3 的 1×10^{-5} mol/L 乙腈溶液的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱。由图 2.5 可知其发射中心分别为 589 nm, 606 nm 和 604 nm, Cy1, Cy2 和 Cy3 的激发能隙 E_{0-0} 分别为 2.20 eV, 2.12 eV 和 2.12 eV, 因此, 其 $\phi^0(S^+/S^\bullet)$ 分别为 -0.78 V, -0.74 V 和 -0.73 V (vs. NHE)。即三种染料的最低未占有轨道 (LUMOs) 分别位于 -3.72 eV, -3.76 eV 和 -3.77 eV。Cy1, Cy2 和 Cy3 的吸收光谱和氧化还原电位数据见表 2.1。

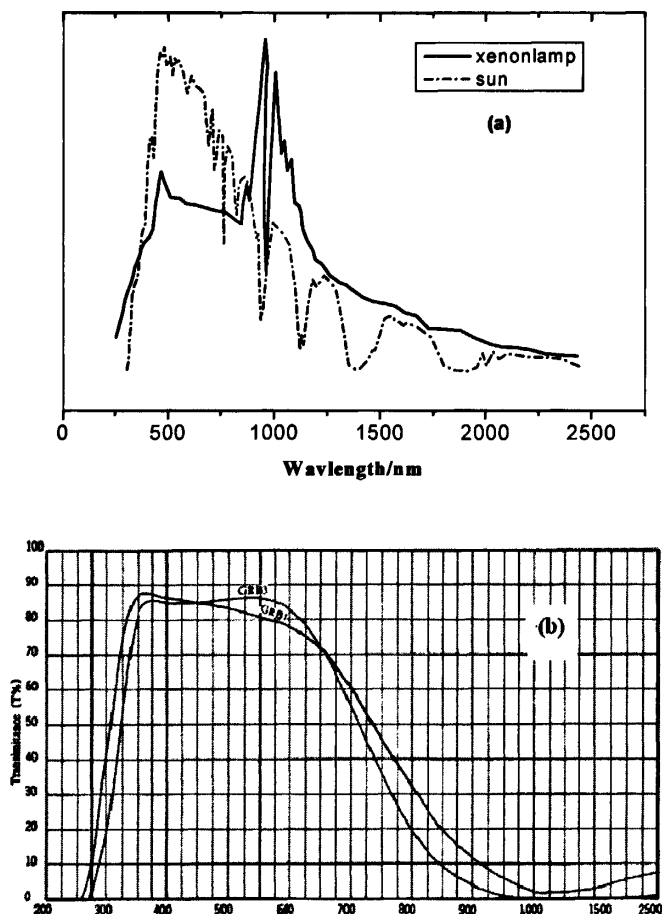


图 2.3 氙灯光谱和太阳光谱 (a) 和 GRB1 及 GRB3 滤光片的透光率曲线 (b)

Fig. 2.3 The spectrum of the sun and xenon lamp (a) and the transmittance curves of GRB1 and GRB3 (b) .

如表 2.1 所示, Cy1, Cy2 和 Cy3 的最大摩尔消光系数均高于钌络合物的 $(1.4 \times 10^4)^{[9]}$ 。它们的 LUMO 也均高于 TiO_2 的导带能级 (-4.4 eV)。这都表明电子从染料激发态注入到 TiO_2 导带的热力学可能性。

图 2.5(d)为三种染料吸附在 TiO_2 电极上的紫外可见吸收光谱, 从图 2.5(d)可以看出, 染料吸附在 TiO_2 纳米晶膜上的吸收光谱同时发生红移和蓝移, 这是由于菁染料吸附在

纳米晶 TiO_2 上会形成 H-或（和）J-聚集态，使电极的吸收光谱发生红移和蓝移，因而其吸收光谱要比溶液中的吸收光谱宽^[170,171]。无论是菁染料的单体、H-聚集态或 J-聚集态，对二氧化钛电极都具有同样的敏化性能，在光的激发下各种形式的菁染料都可以有效地把电子注入到二氧化钛电极的导带，产生有效的电荷分离。另外，吸收光谱的拓宽可实现更宽光谱范围的有效光电响应。

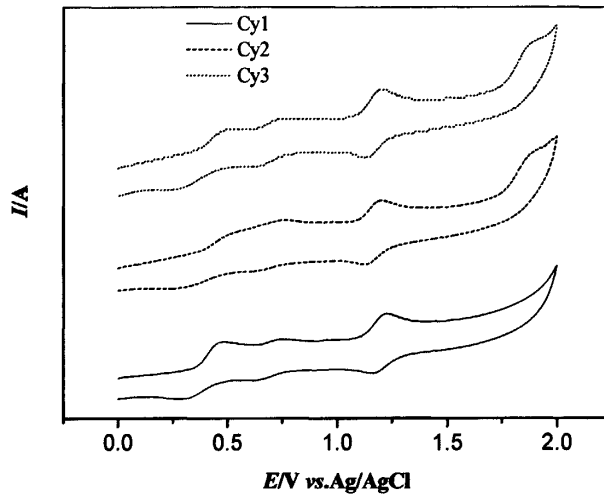


图 2.4 Cy1, Cy2 和 Cy3 的循环伏安曲线（扫描速度：25mV/s）

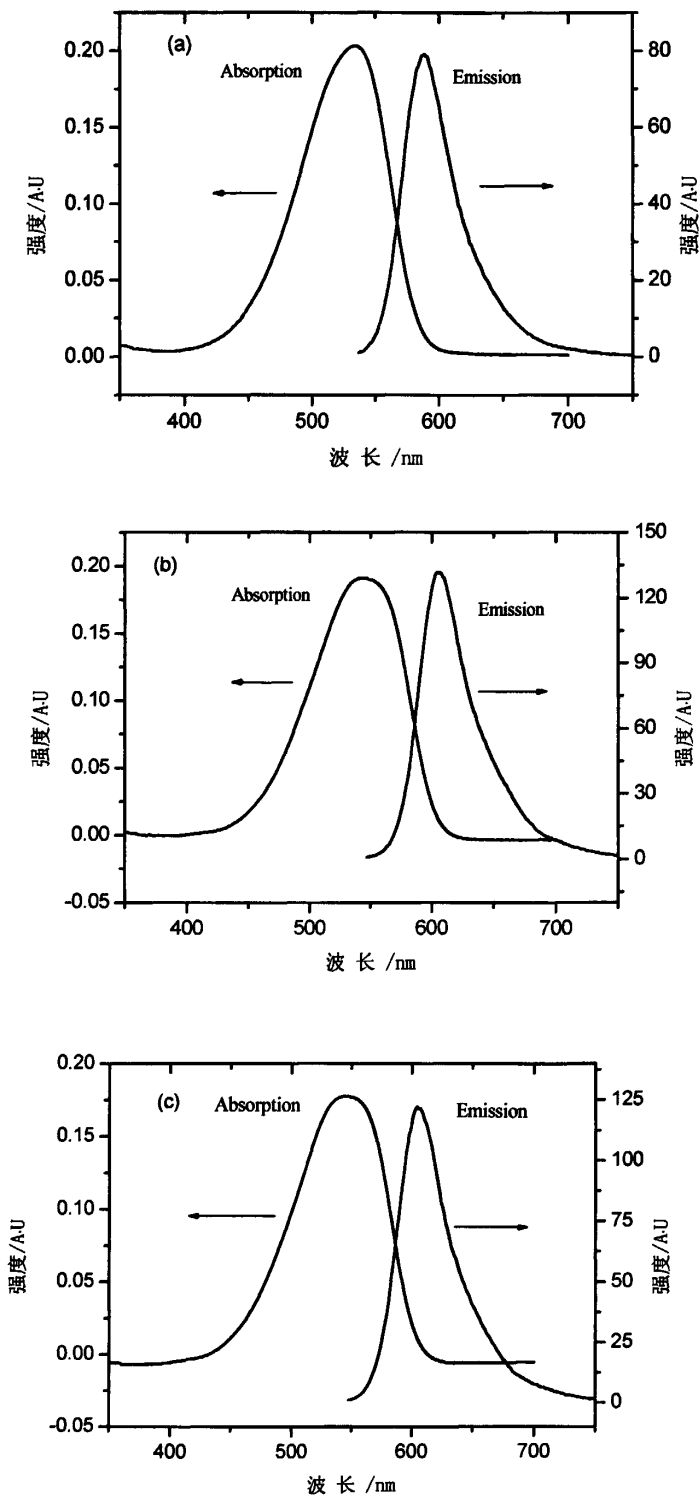
Fig. 2.4 Cyclic voltammograms of Cy1, Cy2 and Cy3, scanning rate: 25mV/s

单色光光电转换效率(The monochromatic incident photo-to-electron conversion efficiency, IPCE), 定义为外电路的光生电子数与入射单色光光子数的比值, 可以由方程 (2.2) 确定。

$$\text{IPCE}(\%) = \frac{1240 I_{sc} (\mu\text{A cm}^{-2})}{\lambda(\text{nm}) P_{in} (\text{W m}^{-2})} \quad (2.2)$$

式中 1240 是由单位转换产生的常数, I_{sc} 是单色光产生的短路光电流, λ 是单色光波长, P_{in} 是单色光强度, 各个量的单位已标在图中。作 IPCE 和波长的关系曲线称为光电流作用谱。图 2.6 为 Cy1, Cy2 和 Cy3 敏化的 DSSCs 的光电流作用谱, 其中经导电玻璃反射或吸收损失的光未经修正。比较图 2.5 和图 2.6, Cy1, Cy2 和 Cy3 在可见光区具有明显的敏化效果, 只是敏化区域由于碳链的影响而有所区别。其光电流作用谱 Cy2 和 Cy3 较 Cy1 红移, 其中 Cy1 敏化的 DSSCs 的 IPCE 值在 504 nm 处达到最大值 17%, 这与其紫外—可见吸收光谱相对应。另外, 对于给定的太阳能电池, 以标准大气质量 AM 1.5(1000W m^{-2}) 时的太阳光谱对其光电流作用谱进行重叠积分, 可以计算大气质量 AM 1.5 太阳光下的短路电流, 根据文献[9,79], 计算值和实测值相一致。我们对图 2.6 三条曲线进行了重叠积分, 得到 AM 1.5 标准太阳光下, Cy1, Cy2 和 Cy3 敏化的 DSSCs 的

短路电流的计算值分别是：1.43mA/cm², 1.27mA/cm² 和 0.62mA/cm²。



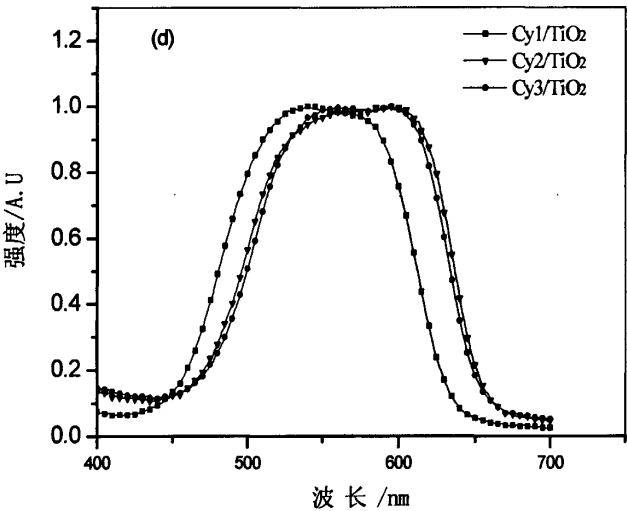


图 2.5 Cy1 (a), Cy2 (b) 和 Cy3 (c)在乙腈溶液 ($3\times10^{-5}\text{ mol/L}$)中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱; (d) Cy1, Cy2 和 Cy3 分别吸附在 TiO_2 电极上的归一化紫外-可见吸收光谱

Fig. 2.5 UV-Vis absorption and fluorescence emission spectra of Cy1 (a), Cy2 (b), Cy3 (c) in acetonitrile; UV-Vis absorption spectra of Cys on TiO_2 electrode after adsorption for 12 hours, the absorption of the glass and TiO_2 film was corrected (d) and it was normalized

表 2.1 三种染料的吸收光谱 ($1\times10^{-5}\text{ mol/L}$ 的乙腈溶液) 和氧化还原电位

Table 2.1 Absorption properties (in $1\times10^{-5}\text{ M}$ acetonitrile) and energy levels for Cys				
敏化剂	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	HOMO/eV	LUMO/eV
Cy1	527	6.78×10^4	-5.92	-3.72
Cy2	537	6.37×10^4	-5.88	-3.76
Cy3	538	5.92×10^4	-5.89	-3.77

Cy1, Cy2 和 Cy3 敏化的 DSSCs 的光电化学性能数据见表 2.2, 而图 2.7 为这三种太阳能电池的电流-电压特性曲线。由图 2.7 和表 2.2 可知, Cy1 敏化电池的短路电流(I_{sc})高于 Cy2 和 Cy3 敏化的电池。Cy3 敏化电极的短路电流最低, 这与其光电流作用谱是一致的。其中 Cy1 敏化的 DSSCs 的短路电流(J_{sc})为 1.31 mA cm^{-2} , 开路电压(V_{oc})430mV, 填充因子(FF)0.52, 总的光电转换效率(η)为 0.29%。

从图 2.6 和图 2.7 不难看出光电化学特性与分子结构的关系。IPCE、短路电流、开路电压和光电转换效率均随着取代基碳链的增长而降低, 这是因为碳链的增长对染料吸收强度、能级以及单位面积工作电极上的吸附量的影响而导致的结果。

除了以上因素外, 更多的证据表明, 电荷的复合过程也是限制器件光电转换效率的重要因素^[182-184]。电荷复合的途径主要有两个^[120c]: 一是注入半导体导带的电子与氧化态染料的复合, 二是该电子与电解质中的氧化还原对发生反应。前者氧化态染料可被较高浓度的 I^- 还原且速率常数很大, 所以可被忽略, 因此在 DSSCs 中电荷复合主要是后者。

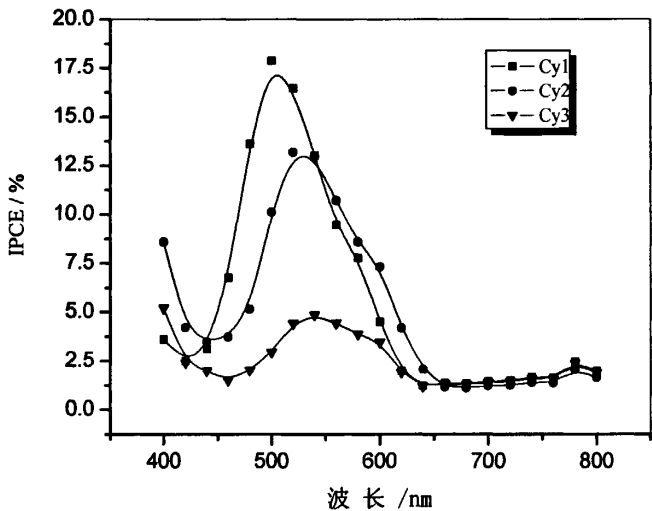


图 2.6 三种染料 Cys 敏化 TiO₂ 电极组装的 DSSCs 的光电流作用谱

Fig. 2.6 Photocurrent action spectra of solar cells for Cys

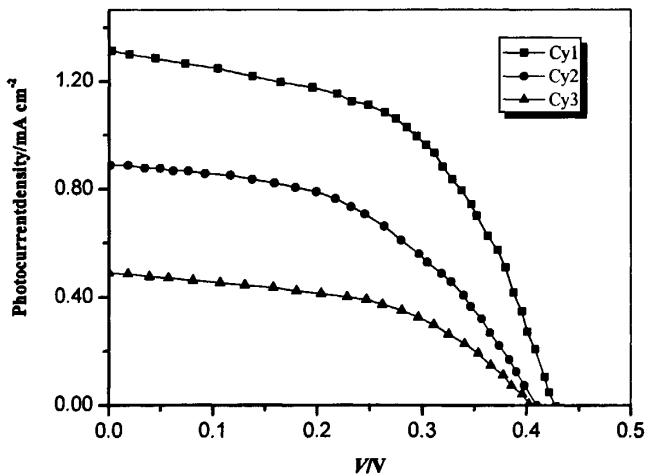


图2.7 三种染料Cys敏化TiO₂电极组装的DSSCs的电流—电压特性曲线，光强为100 mW/cm²，光源为500W氙灯

Fig. 2.7 Photocurrent-voltage curves for Cys. Solar cells were illuminated under white light of 100 mW/cm² from a xenon lamp

为了确定分子结构对反向饱和电流的影响，我们使用理论模型(方程 (2.3))^[185]对图 2.6 的三条曲线拟合，通过拟合，可以得出三种电池的反向饱和电流，从而可以从理论上对比三种染料对电荷反向复合的抑制。计算所得值也列于表 2.2。

$$I=I_{sc}-I_s(e^{qV/\kappa Tm}-1) \tag{2.3}$$

式中：I_s 为反向饱和电流密度，A/cm²；q 为电子电量，C；κ 为玻耳兹曼常数，J/K；

m 为理想因子。由表 2.2 可知, I_{sc} 随着碳链的增长而降低, 但单位物质的量的 I_{sc} 却随着碳链的增长而增大, 这可能是由于具有超共轭效应的碳链取代基的增长更有利于电子的传输。但同时碳链的增长也增大了分子与电解液或氧化态染料的接触面积而增大了单位摩尔量的染料的反向饱和电流 I_s 。

由于初次做光电化学实验, 还有许多工作需要进一步优化。这些工作将在随后的科研工作中展开。

表 2.2 基于三种染料Cys的DSSCs的光电化学性能

Table 2.2 Photoelectrochemical properties of solar cells based on Cys

敏化剂	$I_s/\text{mA cm}^{-2}$	单位面积	$I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$		V_{oc}/mV	FF	$\eta(\%)$	$I_{sc}^a/\text{mA mol}^{-1}$	$I_s^b/\text{mA mol}^{-1}$
		工作电极 吸附量/mol cm^{-2}	实验 值	计算 值					
Cy1	0.014	4.37×10^{-7}	1.31	1.43	430	0.52	0.29	3.00×10^6	3.21×10^4
Cy2	0.01	1.38×10^{-7}	0.89	1.27	420	0.48	0.18	6.44×10^6	7.24×10^4
Cy3	0.0028	0.273×10^{-7}	0.49	0.62	410	0.49	0.1	1.80×10^7	1.03×10^5

^a 每摩尔染料产生的光电流, ^b 每摩尔染料的反向饱和电流

2.3 结论

本章研究了三种不同长度碳链取代基的半菁类染料 Cy1, Cy2 和 Cy3 敏化的 DSSCs 的光电化学性能, 发现三种染料中碳链最短的 Cy1 敏化效果最好, 在 100 mW/cm^2 氙灯光源下, 其开路电压、短路电流、填充因子和转换效率分别达到 430 mV 、 1.31 mA/cm^2 、 0.52 和 0.29% 。使用重叠积分计算了 Cy1, Cy2 和 Cy3 在 AM 1.5 太阳光下的短路电流分别为: 1.43 mA/cm^2 , 1.27 mA/cm^2 and 0.62 mA/cm^2 。另外, 测定了三种染料在单位面积工作电极上的吸附量并使用理论模型计算了它们的反向饱和电流。

第 3 章 三种新型菁染料敏化的纳米晶太阳能电池的光电化学性能

3.1 引言

染料敏化太阳能电池,尤其是钌复合物敏化的TiO₂太阳能电池,由于其高效率 and 低成本而受到广泛关注^[9,77]。然而,由于RuCl₃相对较高的价位以及联吡啶钌复合物合成困难等限制了以它们为敏化剂的DSSCs的实际应用。与Ru(II)复合物相比,纯有机染料不仅制备简单而且成本更低。因此,具有丰富的光物理特性的纯有机染料,有望成为更加优越的纳米晶太阳能电池敏化剂。最近纯有机染料敏化的太阳能电池的光电转换效率进一步提高,表明纯有机染料将成为更有希望的DSSCs敏化剂^[100, 104, 105, 110, 117, 186-191]。

纯有机染料中,菁染料由于在可见光区和近红外区具有很强的吸收和宽的吸收带,已成功用于摄影领域并表现出优越的敏化特性。最近,它们被用于DSSCs的敏化剂并取得了一定的进展。Sayama^[11]等研究了一系列不同碳链长度的苯并噻唑部花菁染料敏化的DSSCs,发现随着连接在苯并噻唑上的烷基链长度的增加光电转换效率和单色光转换效率(IPCE)也随着增加。其中最好的敏化剂在Am1.5, 100mW cm⁻²的标准模拟太阳光下,得到的光电转换效率为4.5%,短路电流(J_{sc})为11.4mA cm⁻²,开路电压(V_{oc})为600mV和填充因子为0.65。Chen等^[12]合成了新的含羧基苯甲基和不同亚甲基链的菁染料(Sqb和Cyb3)作为纳米晶太阳能电池的敏化剂。结果表明,对于厚度为6.5μm 的纳米结构TiO₂多孔膜,以Sqb为敏化剂的DSSCs的光电特性要优于以Cyb3为敏化剂的。得到的最佳光电数据为 I_{sc} =2.76 mA/cm², $IPCE_{max}$ = 46% 和 η = 1.7%。另一方面,Guo等^[189]研究了以两种新的菁染料的共敏化,发现菁染料的聚集态具有更好的光捕获效率,两种染料的混合应用吸收光谱几乎跨越整个可见光区。光电转换效率达到3.4%。

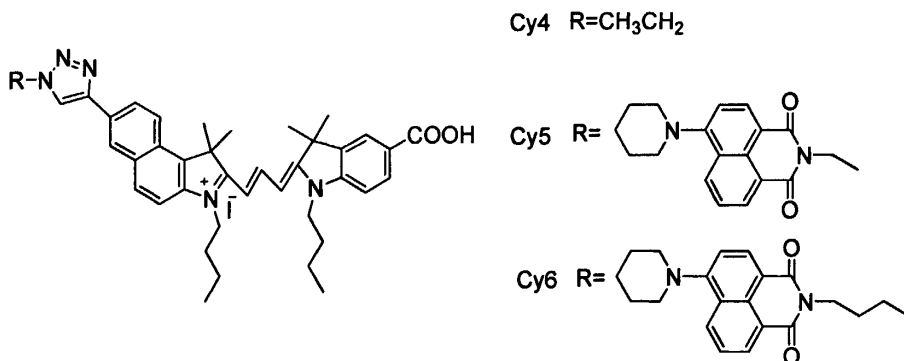


图3.1 Cy4, Cy5和Cy6的分子结构式

Fig. 3.1 Molecular structures of Cy4, Cy5 and Cy6.

最近,我们课题组^[192-194]成功合成了一系列半菁和菁染料。我们发现通过合理的设计这些染料可表现出优良的光谱敏化特性。为了丰富用于DSSCs的菁染料种类,获得更多丰富的结构特性信息,我们研究了三种新型菁染料(Cy4-Cy6)用于DSSCs研究,三种染

料的不同之处为含或不含萘酰亚胺基团以及在萘酰亚胺和三唑之间的碳链长度不同(见图3.1)

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料

FTO导电玻璃(掺氟 SnO_2 , 方块电阻 $<15\Omega/\square$, 可见光区透光率 $>90\%$)购于格奥科教仪器有限公司, 中国, 以标准的清洗过程清洗。(本章以后的研究工作使用的玻璃均为这种FTO导电玻璃)。纳米 TiO_2 (P25, 粒径 $<20\text{nm}$)购于上海海逸科技贸易有限公司。除第2章列出的溶剂和试剂外其他所有化学试剂均购于国药化学试剂有限公司, 中国(试剂级)。所有试剂都未经进一步处理而直接使用。Cy4-Cy6的合成根据文献[194], 图3.2简单的描述了其合成路线。三个菁染料的结构经 ^1H NMR, ^{13}C NMR和MS-ESI确定。

Cy4. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz), δ : 8.75 (s, 1H), 8.55 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 8.5 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.15 (m, 2H), 8.05 (s, 1H), 7.9 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.7 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.3 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.5 (m, 2H), 4.5 (m, 2H), 4.25 (m, 4H), 2.0 (s, 6H), 1.75 (m, 10H), 1.55 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.40 (m, 4H), 0.95 (m, 6H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz), δ : 175.2, 174.8, 149.4, 146.9, 142.3, 139.4, 137.9, 133.5, 132.2, 131.1, 130.8, 128.8, 127.9, 127.4, 126.2, 123.9, 122.5, 120.1, 111.0, 109.6, 102.9, 101.9, 50.9, 49.2, 45.5, 44.5, 29.8, 29.6, 29.3, 28.9, 27.9, 27.7, 22.6, 20.2, 15.6, 13.9, 13.8, 10.9; MS (EI): 629.4 (M- I^-).

Cy5. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz), δ : 8.75 (s, 1H), 8.50 (m, 3H), 8.38 (m, 3H), 8.19 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.5 (m, 2H), 4.8 (t, $J = 5.32$ Hz, 2H), 4.50 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 4.20 (m, 4H), 3.20 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H), 2.0 (s, 6H), 1.75 (m, 16H), 1.4 (m, 4H), 0.95 (m, 6H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz), δ : 175.0, 174.7, 170.31, 164.4, 163.8, 157.7, 149.4, 146.9, 142.2, 139.4, 139.3, 138.1, 133.4, 133.0, 132.1, 131.3, 133.1, 130.0, 127.7, 127.4, 126.2, 125.3, 123.9, 122.4, 121.1, 114.9, 114.6, 111.1, 109.6, 103.1, 102.1, 54.4, 50.8, 49.2, 48.0, 44.5, 39.6, 29.8, 29.6, 27.9, 27.7, 26.1, 24.2, 20.2, 13.9, 13.8; MS(EI): 907.4 (M- I^-).

Cy6. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz), δ : 8.75 (s, 1H), 8.50 (m, 3H), 8.38 (m, 3H), 8.19 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.09 (m, 2H), 8.05 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.80 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.62 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 4.50 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.27 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 4.12 (m, 4H), 3.20 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H), 2.01 (s, 6H), 1.98 (t, $J = 9.9$ Hz, 2H), 1.82 (m, 4H), 1.77 (m, 4H), 1.75 (s, 6H), 1.63 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 0.95 (m, 6H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz), δ : 176.3, 173.1, 164.6, 164.1, 157.5, 155.7, 146.8, 139.3, 134.3, 132.8, 132.4, 131.1, 130.8, 129.9, 127.9, 127.3, 126.2, 125.3, 122.8, 115.5, 114.7, 111.6, 104.8, 103.9, 54.5, 51.1, 50.0, 48.7, 45.6, 39.0, 31.9, 30.2, 29.7, 29.3, 28.3, 27.9, 26.2, 25.1, 24.3, 22.67, 20.4, 19.1, 14.1, 14.0, 12.1, 1.23;

MS (ESI) m/e : 936.4 ($M-I$).

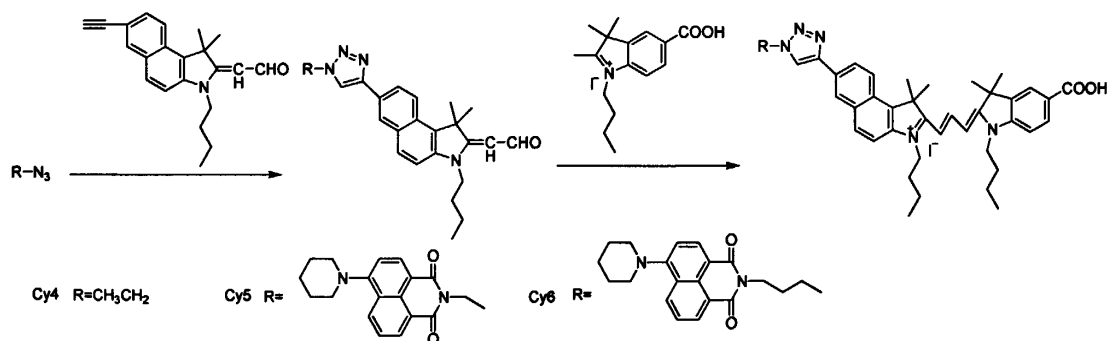


图 3.2 Cy4、Cy5和Cy6菁染料的合成路线

Fig. 3.2 Synthetic route of cyanine dyes Cy4, Cy5 and Cy6.

3.2.2 TiO_2 胶体和 TiO_2 纳米晶电极的制备

1) TiO_2 胶体的制备

本章工作中，我们尝试了使用新的 TiO_2 胶体的制备方法。该方法的优点在于可重复性好，并且制备好的膜不用 $TiCl_4$ 处理，可进一步简化制备工艺。

根据文献[195]，在100mL三口烧瓶中加入60mL二次水，然后用移液管移取0.5mL 68%的硝酸，再称取3g纳米 TiO_2 粉末，在强烈搅拌下升温至 $80^\circ C$ ，维持8h，形成乳白状胶体。将上述胶体在旋转蒸发仪上蒸干，形成 TiO_2/NO_3^- 复合物。取一个干净的梨形瓶，称取该复合物0.8g，加4mL二次水，再称取0.32g聚乙二醇-20,000。磁力搅拌12h，待用。在这里我们只加入聚乙二醇-20,000（ TiO_2 重量的40%），没有使用文献中用的纤维素聚合物。

取 $2cm \times 5cm$ 的导电玻璃在玻璃清洗剂中浸泡约30min，然后分别以丙酮、二次水和无水乙醇在超声波清洗器中各清洗15min，用电吹风吹干，待用。取一块导电玻璃导电面冲上，然后在它的四边贴上厚度为 $40\mu m$ 的具有均一厚度的3M胶带。导电玻璃的窄边覆盖的胶带宽度约为0.5cm，宽边覆盖的宽度为0.1-0.2cm。在其窄边的胶带上滴两三滴 TiO_2 胶体，使用一根粗细均匀的玻璃棒沿胶带滑动，直至在中间凹槽部分形成均匀膜并在红外灯下干燥。将上述过程重复5次形成最终的 TiO_2 膜。除第一次涂膜外，对于后来涂的 TiO_2 层，关键在于将玻璃棒快速滑动，才能涂成均一厚度的膜。将制好的膜在马弗炉中 $500^\circ C$ 下煅烧30min，形成多孔膜，然后冷却至 $80^\circ C$ 浸泡到 $3 \times 10^{-4} M$ 的染料溶液中，该溶液以乙腈和乙醇的混合溶液为溶剂(体积比: 1:1)。室温下浸泡12h。最后，以镀铂ITO为对电极组装DSSCs。组装电池的时候在工作电极和对电极边缘加KC-904热熔胶(科琪公司，上海)，在其两个侧面将热熔胶条去掉一部分留两个孔，待测试的时候注入电解质。上述制备胶体的过程示于图3.3中。

电池的制备参照2.1.3。氧化还原电解质溶液组成为 $0.5M LiI$, $0.05M I_2$ ，溶剂为乙腈和3-甲氧基丙腈的混合物(体积比: 7:3)。电池的有效面积为 $0.15 cm^2$ 。光源强度以功率

计测试。TiO₂膜的厚度约为6μm，膜厚由α-500台阶仪测试。

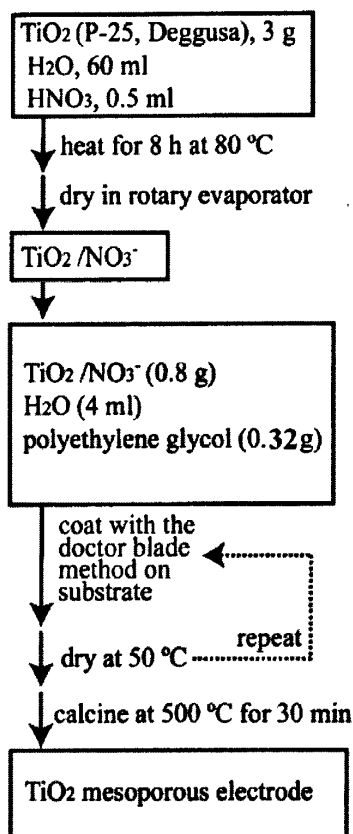


图 3.3 TiO₂胶体制备及其涂膜过程流程图

Fig. 3.3 Flow diagram of mesoporous TiO₂ films fabrication.

3.3 结果和讨论

3.3.1 染料 Cy4, Cy5 和 Cy6 在溶液中和吸附在 TiO₂ 膜上的吸收光谱

Cy4, Cy5 和 Cy6在乙腈和乙醇混合溶液中的和吸附在TiO₂纳米晶膜上的吸收光谱见图3.4。由图3.4可以看出，Cy4在溶液中的吸收峰分别在550nm和583nm，而Cy5和Cy6有三个吸收峰分别在408nm、550nm和583 nm。Cy4, Cy5和Cy6对应的最大摩尔消光系数($\epsilon_{\max}$)分别为为 9.62×10^4 , 1.42×10^5 and $1.83 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。这些值远高于Ru配合物的最大摩尔消光系数($1.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。图3.4也给出了Cy4, Cy5和Cy6吸附在TiO₂膜上的吸收光谱。与溶液中的吸收光谱相比，对于三个染料吸附在TiO₂膜上的吸收光谱均同时发生红移和蓝移，这表明染料在TiO₂表面形成聚集态。对于染料，尤其是菁染料，由于强烈的分子间引力而在溶液中或固体-液体界面分子具有强烈的聚集趋势。染料聚集通常具有三种形式：吸收光谱发生红移的J-聚集，发生蓝移的H-聚集和同时发生红移和蓝移的人字形聚集^[189]。从图3.4的分析可知，本工作中使用的染料在TiO₂纳米晶表面形成人字形聚集。Cy5和Cy6由于具有萘酰亚胺基团而比Cy4具有更强的吸收强度和更宽的吸收

光谱(如图3.4所示), 这对于光电转换性能的提高是有利的。

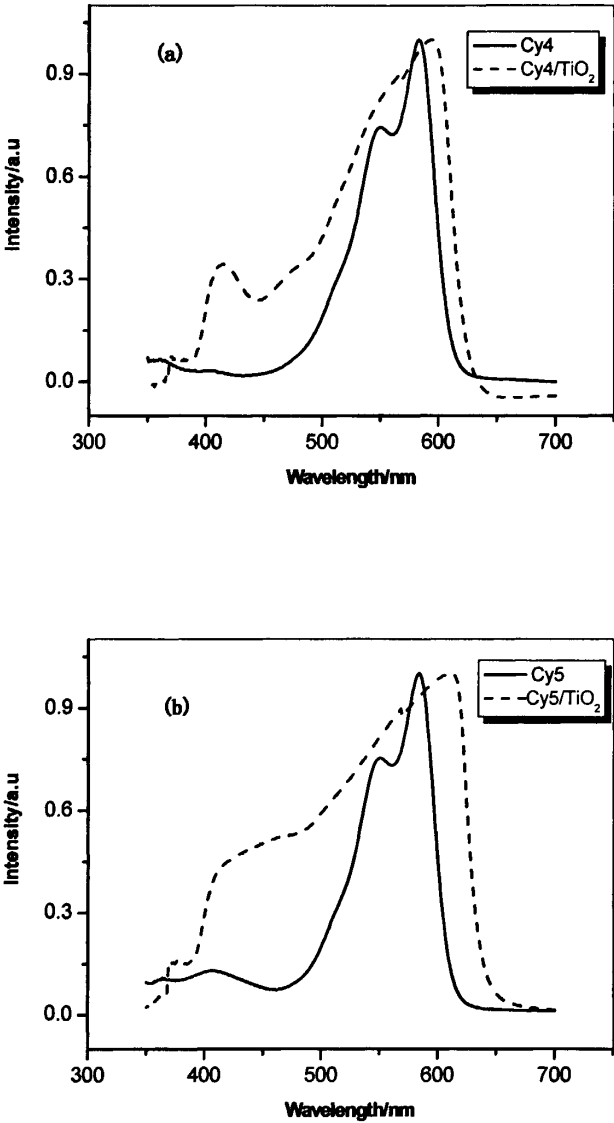
3.3.2 三种染料的能级结构

为了保证光致电子注入到 TiO_2 导带, 染料的激发态能级必须高于 TiO_2 导带能级。染料 Cy4, Cy5 和 Cy6 的激发态能级可有以下的方程式确定^[19]:

$$E_{D^+/D^*}^0 = E_{D^+/D}^0 + E_g, \tag{3.1}$$

$$E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda_g(\text{nm}), \tag{3.2}$$

式中: E_{D^+/D^*}^0 为激发态能级, $E_{D^+/D}^0$ 为基态能级, 可以通过由循环伏安曲线确定的氧化还原电位进行估算。图3.5为Cy4, Cy5和Cy6在乙醇溶液中循环伏安曲线。由图3.5可知, Cy4、



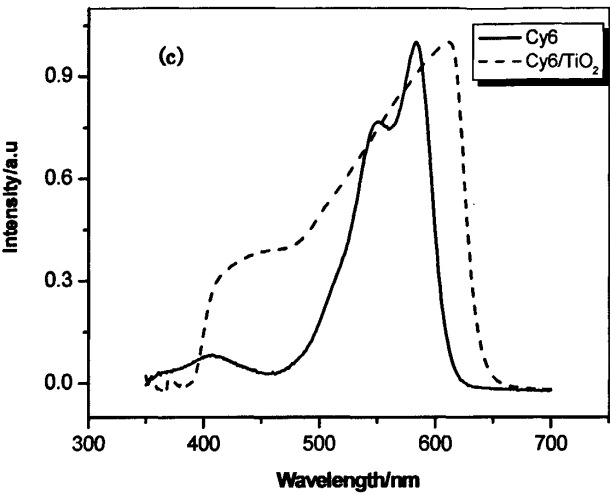


图 3.4 Cy4~Cy6 在乙腈和乙醇混合溶液(体积比: 1:1)中的吸收光谱和 Cy4~Cy6 敏化的 TiO₂ 电极的吸收光谱(a) Cy4; (b) Cy5; (c) Cy6 .

Fig. 3.4 Absorption spectrum of Cy4~Cy6 in acetonitrile and ethanol mixture solution (volume ratio: 1:1) and of TiO₂ electrodes sensitized by Cy4~Cy6 (a) Cy4; (b) Cy5; (c) Cy6 .

表 3.1: 染料 Cy4~Cy6 的光学特性 (1×10⁻⁵M 乙腈溶液) 和能级数据

Table 3.1 Optical properties (in 1×10 ⁻⁵ M acetonitrile) and energy levels for Cy4~Cy6				
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	HOMO/eV	LUMO/eV
Cy4	583	9.62×10^4	-5.82	-3.88
Cy5	583	1.42×10^5	-5.80	-3.86
Cy6	583	1.83×10^5	-5.79	-3.85

Cy5和Cy6的氧化电位分别为1.10V、1.08V和1.07V(vs. Ag/AgCl)，对应的能级也就是最高占用轨道(HOMO)分别为-5.82eV、-5.80eV和-5.79eV (vs. vac.)。从图3.4 (a)(b)(c)可知，染料Cy4, Cy5和Cy6的边带吸收约为640nm。根据方程(3.2)得到其相应的带隙宽度为1.94eV。由方程(3.1)，Cy4、Cy5和Cy6的激发态能级分别为-3.88 eV、-3.86 eV和-3.85 eV。以上结果示于表3.1。三种染料的最低未占有轨道（LUMO）均高于TiO₂的导带能级(-4.4eV)。结果表明对于这几种染料的光致电子注入到TiO₂导带在热力学上是可行的。

3.3.3 Cy4, Cy5 和 Cy6 敏化的太阳能电池的光电化学性能

以这三种染料为敏化剂的DSSCs的光电流作用谱如图3.6所示。由导电玻璃产生的光反射和吸收未经修正。由图3.6可知，三个染料在400nm—700nm波长范围内可有效的实现光电转换。Cy4敏化的电池的IPCE在600nm处达到最大值(35 %)。而对于Cy5，在520nm—640nm光谱范围内IPCE超过30%，在600nm处达到最大值57%。对于Cy6，IPCE在540nm

处达到最大值59.5%。虽然Cy5和Cy6的HOMO和LUMO能级几乎和Cy4的相等（见表1），由Cy5和Cy6敏化的电池的IPCE值却比Cy4敏化的电池高很多。这是因为Cy5和Cy6含有羰基亚胺基团，在可见光区比Cy4具有更强的光吸收强度和更宽的吸收光谱。

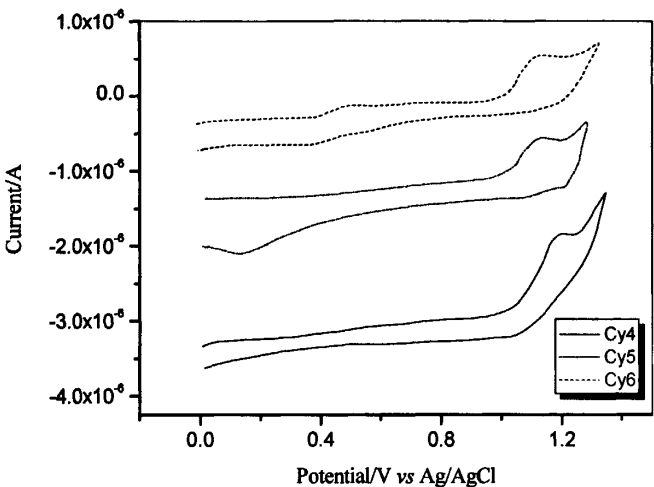


图 3.5 Cy4~Cy6 的 0.2M 乙腈溶液的循环伏安曲线，扫描速度：25mV/s

Fig. 3.5 Cyclic voltammetry curve of Cy4~Cy6 in 0.2 mM acetonitrile solution, scan rate: 25mV/s.

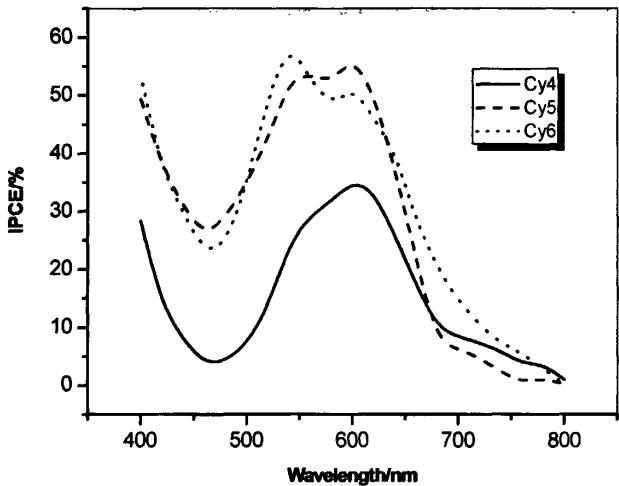


图 3.6 Cy4~Cy6敏化的TiO₂电极的光电流作用谱

Fig. 3.6 Photocurrent action spectra of the TiO₂ electrodes sensitized by Cy4~Cy6.

这三种菁染料敏化纳米晶TiO₂电极的光电化学特性数据列于表3.2，而在光强 20mW cm^{-2} (实线)和 75mW cm^{-2} (虚线)下的伏安特性曲线示于图3.7。由图3.7和表3.2我们可以看出Cy6敏化的DSSCs的短路光电流明显高于Cy4和Cy5的敏化体系。Cy4敏化的DSSCs的

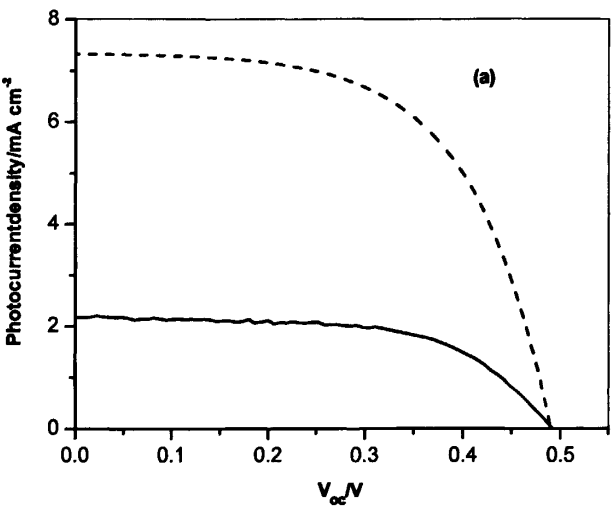
短路电流和转换效率均最低,这是由于其较低的IPCE值和可有效实现光电转换的范围较窄。而Cy5和Cy6的IPCE值较高而且在较宽光谱范围内可有效的实现光电转换,所以可得到高的短路电流。这些结果与三种染料的能级位置相一致(见表3.1)。

表 3.2 Cy4~ Cy6敏化的DSSCs光电特性数据

Table 3.2 Parameters of (Cy4~ Cy6)-sensitized solar cells

染料 (光强/ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$J_{\text{sc}}(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/mV	FF	$\eta(\%)$
Cy4(75)	7.40	490	0.60	2.90
Cy4(20)	2.17	510	0.58	3.22
Cy5(75)	13.5	470	0.47	4.00
Cy5(20)	4.07	430	0.62	5.50
Cy6(75)	14.5	500	0.49	4.80
Cy6(20)	4.34	540	0.49	5.80

从图 3.6、图 3.7 和表 3.2 我们可以看出分子结构和光电化学性质的关系。Cy5 和 Cy6 由于含有萘酰亚胺基团,吸附在纳米晶 TiO_2 膜上较 Cy4 具有更强的吸收和更宽的吸收光谱。这使得它们具有较高的 IPCE 值和光电转换效率。另外随着萘酰亚胺和三唑之间碳链长度的增加,短路电流(I_{sc})和开路电压(V_{oc})也随之增加。光电转换效率(η)之所以随着碳链长度的增加而增加,是因为碳链长度的增加可能更易阻止受体(比如: I_3^- 离子)到达 TiO_2 表面和/或降低染料的重组能,使染料阳离子还原在动力学上更具有竞争力^[113]。所以在三个染料中,含有萘酰亚胺基团和在萘酰亚胺和三唑之间的碳链更长的染料具有更好的光电化学特性。另外,对于 DSSCs,不像硅太阳能电池具有稳定的光电性能,对光照强度的变化非常敏感。当光照强度增大时,由于产生了更多的染料阳离子,



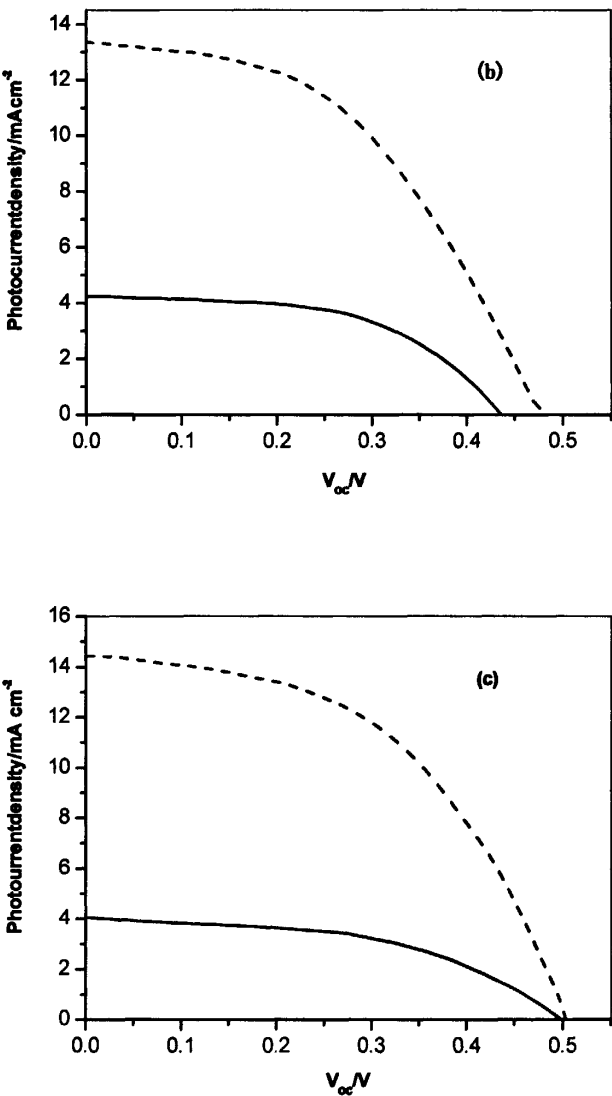


图3.7 在20mW cm⁻²(实线)和75mW cm⁻²(虚线)白光照射下由Cy4~Cy6敏化的DSSCs的I-V特性曲线，光源为500W氙灯(a) Cy4; (b) Cy5; (c) Cy6

Fig. 3.7 Photocurrent-voltage characteristics for Cy4~Cy6-sensitized solar cells under irradiation intensity of 20mW cm⁻²(solid line) and 75mW cm⁻² (dashed line) white light from a xenon lamp (a) Cy4; (b) Cy5; (c) Cy6.

而 I₃⁻/I⁻ 离子的转移速率基本不变，所以不足以及时对产生的染料阳离子还原^[30]。使得在光电流的产生过程中电解质的扩散过程成为控制步骤。这表现在 Cy4, Cy5 和 Cy6 敏化的 DSSCs 的光电转换效率随光强的变化明显降低，当光强从 20mW cm⁻² 增加到 75mW cm⁻² 时，光电转换效率分别从 3.22%、5.50 %和 5.80 %降到 2.90 %、4.00 %和 4.80%。

与钌(II)复合物相比,菁染料不仅具有高的摩尔消光系数,而且还具有制备和提纯过程简单,成本更低等优点。尤其是吸附在纳米 TiO_2 膜上的菁染料可形成 J-或 H-聚集,而使其吸收光谱同时发生红移和蓝移,这样就拓宽了它在可见光区的吸收范围继而提高了它在可见光区的光电转换。虽然本工作中使用的菁染料敏化剂总的光电转换效率比其他更高效的敏化剂低,但我们相信,通过更合理的结构修饰,将会设计出更高效的纯有机敏化剂。

3.4 结论

系统的研究了三个新型菁染料Cy4、Cy5和Cy6的分子结构与光电化学性质的关系。通过分析它们的光物理和光电化学性能, Cy6在以500W氙灯为白光光源的 75mW cm^{-2} 的光强下具有最高的光电转换效率4.80%,短路电流、开路电压和填充因子分别为 14.5 mA cm^{-2} 、500 mV和0.49,。研究表明通过合理的分子设计,菁染料可表现出非常好的光敏化性能。而且,通过系统的构效分析,有望设计出更加高效、更加合理和更加稳定的光敏化染料。

第 4 章 通过与近红外吸收的菁染料共敏化改善染料敏化太阳能电池的光电转换性能

4.1 引言

染料敏化太阳能电池(DSSCs)作为非常有前途的光电转换系统,尤其是 Ru 复合物敏化 TiO_2 电极的太阳能电池受到广泛关注和研究^[9,77]。然而,由于 RuCl_3 的高价位和 Ru 复合物合成困难等限制了目前 DSSCs 的实际应用。与钌染料相比,纯有机染料具有更宽的光谱响应、较高的摩尔消光系数和较低的制备和提纯成本。最近几年,大量的纯有机染料被广泛关注并应用于光敏化研究^[105, 110, 113, 117, 190, 191, 205-214]。比如, Grätzel^[215,216], Sundström^[212]等合成和表征了近红外吸收的染料,应用于 DSSCs 得到了 3.7%的光电转换效率。我们课题组合成了一系列半菁染料和菁染料,以氙灯为光源,在 $75\text{mW}/\text{cm}^2$ 的白光下,得到的最高光电转换效率为 4.8%^[192-194]。

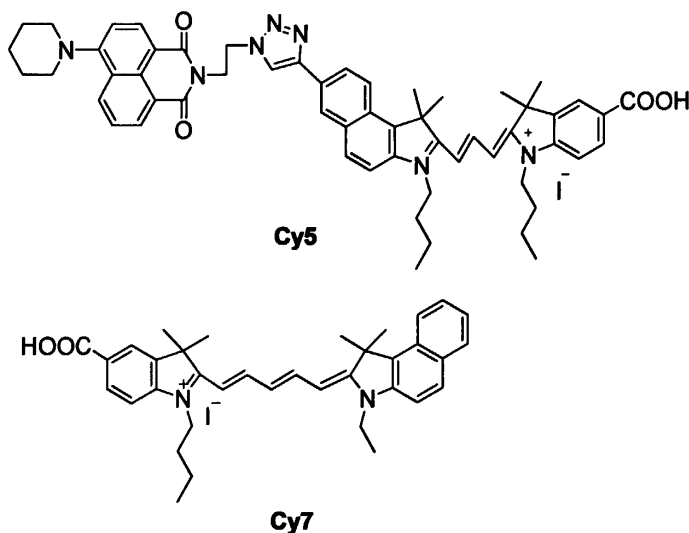


图 4.1 菁染料 Cy5 和 Cy7 的分子结构式

Fig. 4.1 Molecular structures of Cy5 and Cy7

尽管如此,大部分纯有机染料敏化剂在可见光区的近红外区缺乏吸收。为了弥补这些不足,合成宽光谱敏化剂是新的 DSSCs 研究热点。另外,利用具有不同吸收光谱范围的纯有机染料的互补作用,即对 DSSCs 的共敏化,也可以改善 DSSCs 的光电特性。Ehret^[170, 171]等研究了不同二羧基菁染料对纳米晶 TiO_2 电极的敏化。他们发现使用混合染料敏化剂可明显提高 DSSCs 的光电性能。Fang^[217]等研究了紫菜碱和酞菁染料的混合物应用于纳米晶 TiO_2 膜的敏化,发现发色团间的共吸收相互间没有负面影响而且得到了可观的光电效果。Guo^[189]等研究了全新的菁染料对纳米晶 TiO_2 电极的共敏化,发现菁染料的聚集可提高染料的光捕获,光电转换效率达到 3.4 %。虽然,纯有机染料对纳

米晶 TiO_2 电极的共敏化研究取得了一定的研究进展,但其目前研究的范围还是相对较窄的。

菁染料由于在摄影术中对卤化银的成功光敏化,而备受关注。本工作选择菁染料 2-[(1-丁基-3,3-二甲基-5-羧基-二氢吡咯)丙二烯基]-{1-丁基-3,3-二甲基-7-[(4-吡啶-*N*-乙基-1,8-萘酰亚胺)-1*H*-4-1,2,3-三唑基]}-1*H*-苯并吡咯碘(Cy5)和具有近红外吸收的菁染料 1-丁基-2-[(1-丁基-3,3-二甲基-苯并吡咯基)戊三烯基]-3,3-二甲基-6-羧基-吡咯碘(Cy7) (如图4.1所示),作为DSSCs的敏化剂和共敏化剂进行了详细的研究。分别以单独的Cy5和Cy7以及Cy5和Cy7的五组不同比例的混合物对DSSCs进行了敏化研究。研究表明两种染料可以共吸附到 TiO_2 纳米晶电极上,并且可以改善菁染料敏化太阳能电池的光电效果。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料及敏化剂的合成和表征

钛酸异丙酯和3-甲基-2-噁唑烷酮购于Aldrich。其他溶剂或化学试剂除第2章已列出的均由国药集团生产(试剂级),未经进一步纯化。化合物Cy5根据参考文献[194]合成,化合物Cy7的合成路线简示于图4.2。两种化合物的结构均由 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 MS-ESI确定。

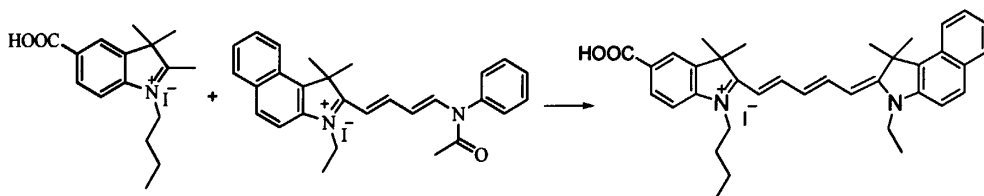


图 4.2 菁染料Cy7的合成路线

Fig. 4.2 Synthetic route of cyanine dyes Cy7.

Cy5. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz), δ : 8.75 (s, 1H), 8.50 (m, 3H), 8.38 (m, 3H), 8.19 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.35 (d, $J = 8.40$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.5 (m, 2H), 4.8 (t, $J = 5.32$ Hz, 2H), 4.50 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 4.20 (m, 4H), 3.20 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H), 2.0 (s, 6H), 1.75 (m, 16H), 1.4 (m, 4H), 0.95 (m, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 400MHz), δ : 175.0, 174.7, 170.31, 164.4, 163.8, 157.7, 149.4, 146.9, 142.2, 139.4, 139.3, 138.1, 133.4, 133.0, 132.1, 131.3, 133.1, 130.0, 127.7, 127.4, 126.2, 125.3, 123.9, 122.4, 121.1, 114.9, 114.6, 111.1, 109.6, 103.1, 102.1, 54.4, 50.8, 49.2, 48.0, 44.5, 39.6, 29.8, 29.6, 27.9, 27.7, 26.1, 24.2, 20.2, 13.9, 13.8; MS(EI):907.4 (M^+).

Cy7. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz), δ : 8.56 (m, 1H), 8.31 (m, 2H), 8.15 (m, 2H), 7.92 (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.42 (d, 1H, $J = 8$ Hz), 7.35 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 6.72 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.22 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz), 4.38 (m, 2H), 4.04 (m, 2H), 1.98 (s, 6H), 1.75 (m, 2H),

1.72 (m, 6H), 1.65 (m, 2H), 1.40 (m, 3H), 0.98 (m, 3H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 400MHz), δ : 13.02, 14.20, 19.92, 21.83, 26.97, 27.80, 29.41, 41.59, 41.80, 42.01, 43.51, 48.62, 51.60, 103.20, 104.40, 110.13, 112.06, 122.65, 123.56, 125.62, 126.55, 127.94, 128.32, 130.40, 130.57, 130.94, 132.04, 134.51, 139.46, 140.74, 144.90, 153.26, 154.51, 171.79, 175.37; MS(EI):532.3 (M- I^+).

4.2.2 染料敏化 TiO_2 电极的制备

按照2.1.3制备好光阳极,待温度自然冷却到 80°C 左右时,浸泡到 3×10^{-4} M的染料Cy5、Cy7以及Cy5和Cy7不同比例(摩尔比, Cy5: Cy7=3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)的乙醇和乙醇(体积比: 1: 1)溶液中,室温下浸泡12h。对于Cy5和Cy7的混合溶液,仍将总浓度控制为 3×10^{-4} M。DSSCs器件的组装参考文献[181],只是以镀铂导电玻璃作为对电极并以kc-904热溶胶和HY-914树脂粘合剂封装。电解质组成0.5 M LiI + 0.05 M I_2 的乙醇和3-甲基-2-噁唑烷酮(体积比: 9: 1)的混合溶液。

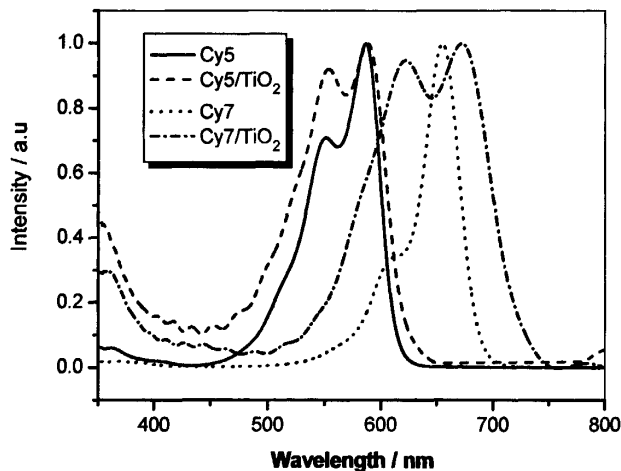


图 4.3 染料Cy5和Cy7在无水乙醇中和吸附在纳米晶 TiO_2 膜上的紫外-可见吸收光谱,经归一化处理

Fig. 4.3 Absorption spectra of Cy5 and Cy7 in absolute ethanol solution and adsorbed on nanocrystalline TiO_2 thin films. it was normalized.

4.3 结果和讨论

4.3.1 染料 Cy5 和 Cy7 在溶液中和吸附在 TiO_2 膜上的吸收光谱

染料Cy5和Cy7在无水乙醇中和吸附在纳米晶 TiO_2 膜上的吸收光谱示于图4.3。由图4.3可知,染料Cy5和Cy7的吸收中心分别在586 nm和655 nm。染料Cy7由于其属于五甲川菁染料,吸收范围拓展到近红外区。Cy5和Cy7相应的最大摩尔消光系数(ϵ_{max})分别为 1.42×10^5 和 $2.05\times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。这些数值远大于Ru复合物的最大摩尔消光系数($1.4\times$

$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。纯有机染料较高的摩尔消光系数可使得用较薄的纳米晶膜而达到较好的光电效果成为可能,从而可尽量避免纳米晶膜机械强度的降低。较薄的纳米膜也有利于电解液在膜内的扩散并且可以减小光致电荷在扩散过程中的复合几率。

图4.3也给出了染料Cy5和Cy7吸附在 $4 \mu\text{m}$ TiO_2 膜上的紫外-可见吸收光谱。相对于溶液中的吸收,固体膜上的吸收向两边拓展,意味着菁染料在 TiO_2 膜表面形成聚集态。根据第三章的讨论,这表明染料在 TiO_2 膜表面形成人字形聚集,并且这种拓宽有利于DSSCs的光电转换效率的提高。

4.3.2 染料 Cy5 和 Cy7 对纳米晶 TiO_2 电极的敏化机理

为了保证光致电子注入到 TiO_2 导带,染料的激发态能级必须高于 TiO_2 的导带能级。染料的激发态能级可根据方程(3.1)和(3.2)确定。通常染料的基态能级, $E^0_{\text{D}+\text{D}}$, 可由平衡氧化电位估算,后者从循环伏安曲线读取。染料Cy5和Cy7吸附在 TiO_2 电极上的循环伏安曲线见图4.4。从图4.4可得吸附在纳米 TiO_2 电极上的染料Cy5和Cy7的半波电位分别为0.91V和0.68V(vs. Ag/AgCl),相应的能级分别为-5.63 和 -5.40 eV (vs. NHE)。从图4.3可知染料Cy5和Cy7的边带吸收分别为653 nm 和 755 nm,根据方程(3.2)相应的带隙宽度分别为1.90 eV 和 1.64 eV。根据方程(3.1),染料Cy5和Cy7的激发态能级分别为-3.73 eV 和 -3.76 eV。两种染料的激发态能级均高于纳米 TiO_2 导带底(-4.4 eV)。表4.1列出了染料Cy5和Cy7的光学特性数据($1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的无水乙醇中溶液)和能级数据。以上结果表明,光致电荷注入到 TiO_2 导带在热力学上是可能的。对于Cy5和Cy7共敏化的 TiO_2 电极,它们的激发态能级可能由于形成聚集态而发生改变。Lenhard等^[218]证明这种变化大约在50-100 mV范围内。而且,获得的激发态能级比 TiO_2 导带底更负^[219]。因此,选择合理的共敏化剂,对于混合染料的电子注入到 TiO_2 导带的驱动力可达到需要的100-200 mV^[219]。

表 4.1 染料 Cy5 和 Cy7 的光学特性 ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的无水乙醇溶液) 和能级数据

Table 4.1 Optical properties (in $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ absolute ethanol) and energy levels for Cy5 and Cy7

染料	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	HOMO/eV	LUMO/eV
Cy5	586	1.42×10^5	-5.63	-3.73
Cy7	655	2.05×10^5	-5.40	-3.76

4.3.3 染料 Cy5 和 Cy7 敏化太阳能电池的光电化学特性

吸附单层Cy5和Cy7染料的 TiO_2 膜电极的光电流作用谱示于图4.5。所有经导电玻璃反射和吸收的光未经修正。由图4.5还可以看出,这两种染料敏化的DSSCs的光电流作用谱与它们的吸收光谱非常相似,表明该器件所观测到的光电流确实是该敏化剂激发态的电子注入所致。

如图4.5, Cy5/ TiO_2 电极在540nm—610nm范围内IPCE值超过60%,在600nm处达到最大值68.5%。在光强为 100 mW cm^{-2} 和 20 mW cm^{-2} 的白光下光电转换效率分别达到3.14% 和 4.3%。对于Cy7/ TiO_2 电极,在630nm—660 nm范围内IPCE值超过60%,在650nm

处达到最大值61.7%，在光强为 100 mW cm^{-2} 和 20 mW cm^{-2} 的白光下光电转换效率分别达到1.37% 和 3.40%。所有测试的电池的电极的膜厚均为 $4\mu\text{m}$ 。由以上分析可知，Cy5和Cy7对光电转换有贡献的主要吸收范围是互补的。Cy7/TiO₂电极较低的IPCE值可能是因为Cy7聚集态的电子反向复合速率较快 [28]。

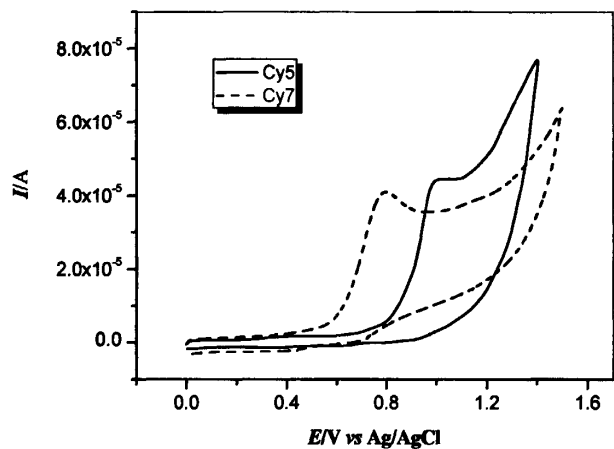


图 4.4 染料Cy5和Cy7吸附在纳米TiO₂电极上的循环伏安曲线，持电解质：0.1 M NaClO₄，扫描速率：100mV s⁻¹

Fig. 4.4 Cyclic voltammetry of nanocrystalline TiO₂ electrodes anchored with Cy5 and Cy7, respectively. Supporting electrolyte: 0.1 M NaClO₄. Scan rate: 100mV s⁻¹.

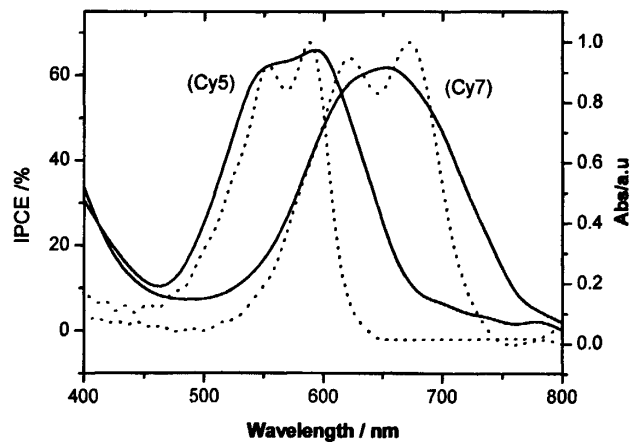


图 4.5 分别由染料Cy5和Cy7敏化的TiO₂电极的光电流作用谱（实线）和吸收光谱（虚线）

Fig. 4.5 Photocurrent action spectra(solid line) and absorption spectra (dot line) of the TiO₂ electrodes sensitized with Cy5 and Cy7, respectively.

4.3.4 Cy5 和 Cy7 的混合染料在无水乙醇中和吸附在 TiO₂ 膜上的吸收光谱

虽然菁染料Cy5和Cy7具有较高的IPCE值，但是它们的吸收光谱在相对较窄的范围

内，这样导致相对较低的光电转换效率。对于使用单独的染料Cy5或Cy7为敏化剂，仅能将太阳光谱中很窄的一部分光转化为光电流。所以有必要尝试将两种染料混合来拓展敏化剂的吸收范围，从而进一步提高光电转换效率。染料Cy5和Cy7的混合物C31, C21, C11, C12和C13（分别代表Cy5和Cy7的摩尔比为：3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3）在无水乙醇中和吸附在TiO₂电极上的吸收光谱示于图4.6。如图所示，吸附在TiO₂电极上的染料混合物的吸收光谱吸收带为450nm—750nm，几乎覆盖整个可见光区。我们也可以看出混合物的吸收强度随着溶液中和吸附在TiO₂膜上的摩尔量的变化而变化。

表 4.2 染料Cy5、Cy7和不同摩尔比的Cy5和Cy7(3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)敏化的太阳能电池的光电性能数据

Table 4.2 Parameters of solar cells sensitized Cy5, Cy7, or different molar ratio of Cy5 and Cy7 (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)

染料及其两种染料的不 同组合(光强/mW·cm ⁻²)	$J_{sc}(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/mV	FF	$\eta(\%)$
Cy5(100)	11.36	478	0.58	3.14
Cy5(20)	3.40	470	0.54	4.30
C31(100)	15.48	487	0.51	3.84
C31(20)	5.10	460	0.53	6.10
C21(100)	12.99	460	0.53	3.17
C21(20)	5.00	460	0.51	5.80
C11(100)	11.49	452	0.55	2.84
C11(20)	3.70	426	0.53	4.10
C12(100)	9.30	420	0.49	1.91
C12(20)	3.70	415	0.54	4.20
C13(100)	9.50	435	0.60	2.47
C13(20)	3.20	450	0.45	4.30
Cy7(100)	6.14	400	0.56	1.37
Cy7(20)	2.90	410	0.58	3.40
N719(100)	21.94	624	0.58	8.00

然而，对比图4.6(b)和图4.3，可以看出C31/TiO₂和C21/TiO₂的吸收光谱与Cy5/TiO₂的吸收光谱极其相似，几乎没有Cy7/TiO₂的特征吸收。这表明由于染料Cy5和Cy7的竞争吸附在纳米晶TiO₂膜上Cy7的吸附量是非常少的。但是由于染料Cy5和Cy7间的相互作用少量的吸收同样也可以改善电池的光电化学特性（见图4.7和4.8）。

4.3.5 染料 Cy5 和 Cy7 在 TiO₂ 膜上的共敏化

当TiO₂纳米晶电极由染料Cy5和Cy7共敏化时，其光电流作用谱与混合染料在纳米TiO₂膜上的吸收光谱非常匹配（图4.6和图4.7）。对于C11/ TiO₂, C12/ TiO₂和C13/ TiO₂电极，在染料Cy5的吸收区域内IPCE的最大值分别达到43.2%, 42.4%, 32.4%。而在染料Cy7的吸收区域内，最大值分别为28.3%, 36.5%, 30.5%。C11/TiO₂, C12/TiO₂和C13/TiO₂电极

与Cy5/TiO₂ 和 Cy7/TiO₂电极相比, 较低的IPCE可归因于两者竞争吸附使得彼此在纳米晶TiO₂膜上的吸附量较少。然而, 由于共敏化电极具有更宽的光谱响应, 使得共敏化电极的光电转换效率较单一染料敏化的 Cy5/TiO₂ 和 Cy7/TiO₂ 高 (见表4.2)。

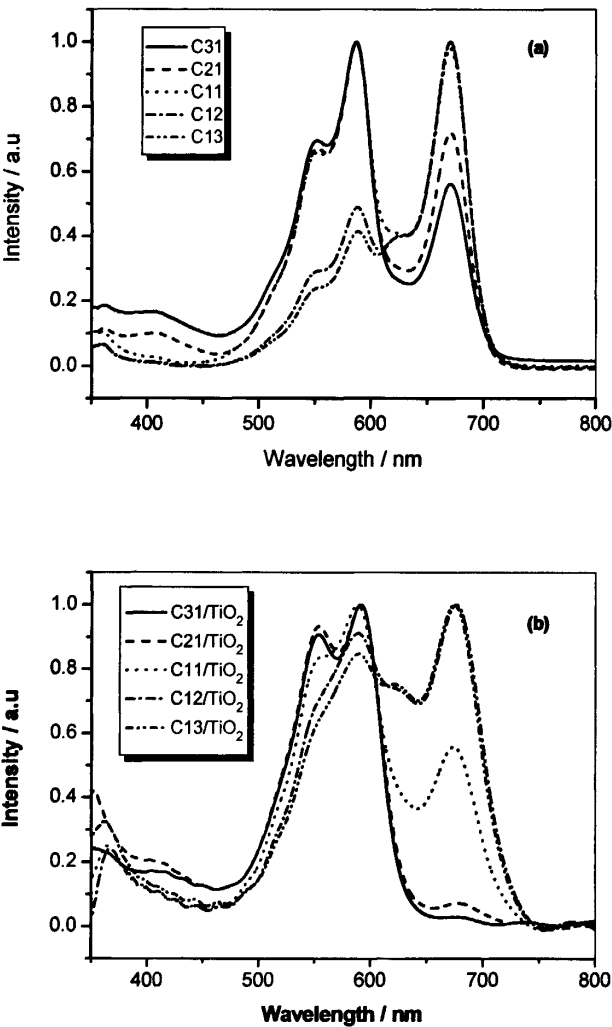


图 4.6 混合染料C31, C21, C11, C12, and C13(分别表示摩尔比为: Cy5: Cy7 = 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)在无水乙醇中的吸收光谱 (a) 和在纳米晶TiO₂ 膜上的吸收光谱(b), 经归一化处理
Fig. 4.6 Absorption spectra of mixed dyes of C31, C21, C11, C12, and C13 (molar ratio: Cy5: Cy7 = 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3) in absolute ethanol solution(a) and absorbed on nanocrystalline TiO₂ thin films(b). It was normalized.

与C11/TiO₂, C12/TiO₂, 和C13/TiO₂电极相反, 对于C31电极, 最大IPCE从Cy5/TiO₂ 电极的68.5%增至89.5%。虽然C21电极的最大IPCE值与Cy5/TiO₂ 电极的相同, 但是其光谱相应范围要宽。在膜上由于吸附了部分染料Cy7而使染料Cy5的吸附量降低, 按理说

应该由于降低了光捕获能力而使IPCE降低，但该电极的IPCE值却急剧增加。这是由于Cy5/TiO₂上吸附少量的Cy7似乎足以消弱光生电荷到电解质的逃逸^[220]。对于其他共敏化电极之所以总体光电转换效率要比Cy5/TiO₂电极的低，是因为对于该敏化体系共敏化电极的光电转换主要是由吸附在TiO₂膜上的染料Cy5来决定的。但吸附一定量的染料Cy7对其光电转换效率具有一定的影响，所以在其中存在一最佳比例。总之，3比1是使该敏化体系具有最高光电转换效率的最佳比例。

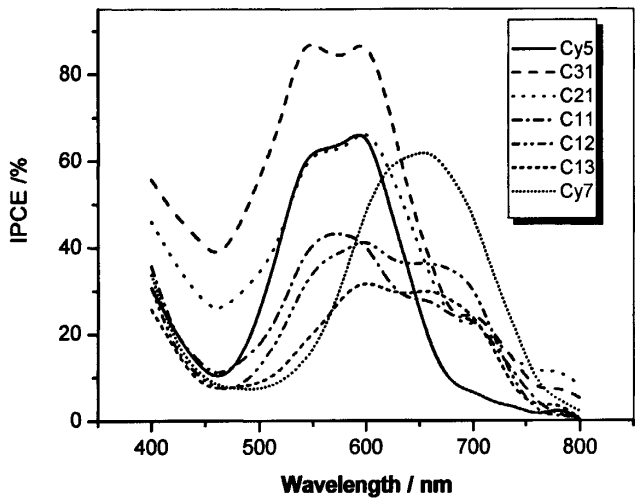


图 4.7 染料Cy5、Cy7和不同摩尔比的Cy5和Cy7(3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)敏化的太阳能电池的光电流作用谱

Fig. 4.7 Photocurrent action spectra of the TiO₂ electrodes sensitized by Cy5 , Cy7, or different molar ratio of Cy5 and Cy7 (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3).

由染料Cy5、Cy7或Cy5和Cy7的混合物（摩尔比=3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3）敏化的电极的TiO₂膜厚度为4 μm，其光电流-电压曲线分别在20 mW cm⁻²（图4.8(a)）和100 mW cm⁻²（图4.8(b)）下获得，光源为由500W氙灯提供的白光。由敏化剂的单独敏化及其混合敏化的电极的光电化学特性数据由表4.2给出。由表4.2可知，在100 mW cm⁻²和 20 mW cm⁻²光强的白光下，C31/TiO₂电极得到了最高的光电转换效率分别是3.84%和 6.10%，高于单独染料敏化及其其他混合比例的共敏化电极的转换效率。对于DSSCs，当光强增强到一定程度，I₃⁻/I₂在工作电极与对电极间的迁移速率不足以使氧化态染料得到完全再生^[30]。使得电解质的扩散速率成为光电流产生的控制步骤，光电流的大小直接影响到光电转换效率，所以对于每一个电极光电转换效率均随着光强的增大而降低（见表4.2）。为了使测试数据更具有说服力，我们在同样条件下测试了标准染料N719的光电数据，同样条件下，使用N719得到8.0%的光电转换效率。（见表4.2）

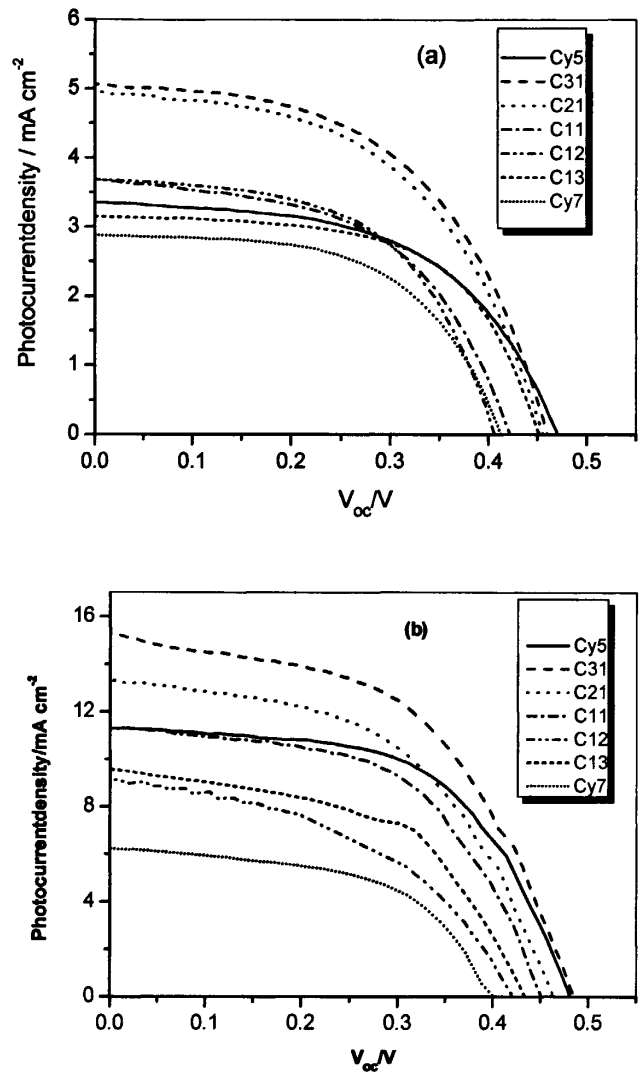


图 4.8 染料Cy5、Cy7和不同摩尔比的Cy5和Cy7(3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)敏化的太阳能电池的光电流-电压特性曲线, 光强分别为20 mW cm⁻² (a) 和100 mW cm⁻² (b), 光源为500W氙灯

Fig. 4.8 Photocurrent-voltage characteristics for solar cells sensitized by Cy5 , Cy7, or different molar ratio of Cy5 and Cy7 (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3) under irradiation intensity of 20 mW cm⁻² (a) and 100 mW cm⁻² (b) white light from a xenon lamp .

4.4 结论

以三甲川菁 (Cy5) 和五甲川菁 (Cy7) 染料及其不同摩尔比的混合物作为TiO₂纳米晶太阳能电池的敏化剂, 对其光吸收特性和光敏化特性进行了系统的研究。研究发现, 每一个菁染料在TiO₂的表面的聚集有助于提高其光捕获能力, 两个染料的混合由于拓宽

了在可见光范围内的吸收而可用于太阳能电池的共敏化研究。在染料Cy5和Cy7之间选取了五个不同摩尔比的混合物作为共敏化剂,其中C31敏化的电池在以500W的氙灯为白光光源的 100 mW cm^{-2} 和 20 mW cm^{-2} 光强下,分别得到3.84 % 和 6.1 %的最高光电转换效率。研究表明,共敏化是提高染料敏化太阳能电池光电转换特性的有效途径,且对于敏化剂的结构-效率关系的研究,有助于设计出更多高效的菁染料敏化剂以及共敏化敏化剂。...

第 5 章 菁染料敏化的固态纳米晶太阳能电池的研究

5.1 引言

与传统的固体p-n结光伏电池相比, DSSCs具有低成本、高效率等优势而在世界范围内受到学术界和工业界的关注^[10, 79, 196]。然而, 迄今为止由于电解质易挥发而导致的封装困难、染料易脱附或降解而导致电池的稳定性下降等问题而未能规模化应用。为了解决上述问题, 以固态空穴传输材料取代液体电解质来实现DSSCs的长久稳定就是一个重要的方向。人们在以p-型半导体^[147c, 151]或有机空穴传输材料(HTMs)^[155, 157, 170, 197]等来取代液体电解质上做了很多尝试。但在高强度光照下, 器件的光电转换效率相对较低。这是由于纳米晶颗粒与固态电解质间高频率的电荷反向复合或由于固态电解质很难充分渗透到TiO₂电极的多孔膜内导致染料和电解质接触不充分。

离子液体(Ionic liquids)是一种完全由离子组成的, 在低温下呈液态的盐, 因此也称为低温熔融盐。它们一般由有机阳离子和无机阴离子组成。离子液体最初主要用于电化学研究, 近年来离子液体在DSSCs中的应用开始受到重视^[198, 199]。与传统的有机溶剂电解质相比, 离子液体具有一系列突出的优点: (1)几乎没有蒸气压, 不挥发; 无色、无嗅; (2)具有较大的稳定温度范围, 较好的化学稳定性及较宽的电化学稳定电位窗口; (3)通过阴阳离子的设计可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解度。

离子液体的阳离子种类很多, 目前在DSSCs中应用的离子液体的阳离子主要为咪唑阳离子^[200]。咪唑类阳离子离子液体种类很多, 但是适用于DSSCs的离子液体必须具备以下一些要求^[140]: (1)阴、阳离子半径较小; (2)电荷的离域性好; (3)咪唑阳离子具有非对称性; (4)咪唑环上的2位无取代基。

根据离子液体的特点, 使用离子液体取代有机溶剂制备电解质, 有望能够解决有机溶剂的挥发和稳定性等问题。

目前应用于DSSCs的离子液体使用最多的是1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII), 结构式如图5.1(a)所示, 由于它可以提高电解质的电导率而且能抑制电荷从纳米TiO₂导带到电解质的反向复合^[124]。Wang等^[128]以MPII为溶剂, 在其中加入0.5M I₂和0.45M N-甲基苯并咪唑(NMBI)配制成电解质, 使用Ru复合物染料Z907为敏化剂组装成的DSSCs, 在AM1.5标准模拟太阳光下转换效率达6%。2005年^[143b]他们又采用1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII)和1-甲基-3-乙基咪唑三氟甲烷(EMITCM)作为二元离子液体溶剂, 使用Ru复合物染料Z907为敏化剂组装的DSSCs在AM1.5标准模拟太阳光下转换效率达7.4%。

然而, 在单一使用离子液体配制的电解液同样存在封装困难等缺点。所以我们课题组尝试了对该电解液进行固化。文献[201], 使用PACB(聚苯胺由炭黑负载)-EOI(1,3-二乙氧基衍生物咪唑碘)复合物为电解质组装FTO/TiO₂/N719/PACB-EOI/FTO太阳能电池在AM1.5标准太阳光下得到3%的光电转换效率。参考该文献我们课题组使用PACB-MPII复合物为电解质以自己合成的一种全新的菁染料(Cy8)为敏化剂组装了染料敏化太阳能