

华东理工大学

博士学位论文

太阳能电池新敏化剂的光电特性及其固化电解质的研究

姓名：武文俊

申请学位级别：博士

专业：应用化学

指导教师：田禾

20071208

太阳能电池新敏化剂的光电特性及其固化电解质的研究

摘要

石油危机使人们开始把目光转向可再生能源包括生物能、风能、水能、核能以及太阳能等。然而太阳能作为一种可再生能源,具有其他能源所不可比拟的优点:与化石燃料相比,太阳能取之不尽、用之不竭;与核能相比,太阳能更为安全,其应用不会对环境构成任何污染;与水能、风能相比,太阳能利用的成本较低,而且不受地理条件的限制。将太阳能转换成电能是太阳能利用的主要部分,染料敏化纳米结构太阳能电池是太阳能电池家族的新成员,以其成本低、制作工艺简单、转换效率高等优势,引起了世界范围的广泛关注。

如何提高有机染料敏化太阳能电池的光电转换效率和使用寿命是目前有机太阳能电池研究的两个关键科学问题。本论文拟从拓展光敏染料的光谱响应范围为出发点,提高太阳能电池的光电转换效率;与此同时,用导电的聚苯胺-碳黑和烷基咪唑碘等制备了准固态电解质作为空穴传输材料,解决染料敏化电池的泄漏和封装问题,提高电池的使用寿命。本论文针对以上关键问题开展了深入的研究,各章的主要内容和主要结论简述如下:

第 1 章在简要介绍染料敏化纳米晶太阳能电池的结构及工作原理、纳米晶半导体电极、敏化剂和电解质有关知识的基础上,综述了近几年来的高效有机太阳能电池敏化剂的研究进展,在此基础上提出了本论文的设计思想和研究内容。

第 2 章研究了三种不同长度碳链取代的半菁类染料 2-{2-[4-(N,N-二羧乙基氨基)苯基]乙烯基}-1,3,3-三甲基-3H-吡啶碘盐(Cy1), 2-{2-[4-(N,N-二羧乙基氨基)苯基]乙烯基}-1,1-二甲基-3-丁基-3H-吡啶碘盐(Cy2)和 2-{2-[4-(N,N-二羧乙基氨基)苯基]乙烯基}-1,1-二甲基-3-辛基-3H-吡啶碘盐(Cy3)敏化太阳能电池的光电化学性能,发现三种染料中碳链最短的 Cy1 的敏化效果最好,在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 氙灯光源下,开路电压、短路电流、填充因子和转换效率分别是 430mV 、 $1.31\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 0.52 、 0.29% 。研究表明,随着半菁染料碳链取代基的增长,转换效率逐渐降低。

第 3 章以三个新型的菁染料 2-[(1-丁基-3, 3-二甲基-5-羧基-二氢吡啶)丙烯基]-[1-丁基-3,3-二甲基-7-(1-乙基-1,2,3-三唑)-苯并吡啶碘 (Cy4)、2-[(1-丁基-3,3-二甲基-5-羧基-二氢吡啶)丙烯基]-{1-丁基-3,3-二甲基-7-[(4-吡啶-N-乙基-1,8-萘酰亚胺)-1,2,3-三唑]}-苯并吡啶碘 (Cy5)、2-[(1-丁基-3,3-二甲基-5-羧基-二氢吡啶)丙烯基]-{1-丁基-3,3-二甲基-7-[(4-吡啶-N-丁基-1,8-萘酰亚胺)-1,2,3-三唑]}-苯并吡啶碘 (Cy6) 为敏化剂研究了它们的光电化学性质与结构的关系。吸附在 TiO_2 电极上的吸收光谱,与它们在溶液中的吸收光谱相比较,均同时发生蓝移和红移。Cy5 和 Cy6 由于含有萘酰亚胺基团,使它们较 Cy4 具有更强更宽的吸收,结果表明,它们具有更好的光电转换性能。以 500W 氙灯为

光源, 在 75mW cm^{-2} 光强下, Cy6 的光电转换效率最高为 4.80% ($J_{\text{sc}} = 14.5\text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 500\text{ mV}$, $FF = 0.49$)。

第 4 章研究了两个在可见光区吸收光谱具有互补性的羧基菁染料 2-[(1-丁基-3,3-二甲基-5-羧基-二氢吡咯)丙烯基]-{1-丁基-3,3-二甲基-7-[(4-哌啶-N-乙基-1,8-萘酰亚胺)-1,2,3-三唑]}-苯并吡咯碘(Cy5)和 1-丁基-2-[(1-丁基-3,3-二甲基-二氢吡咯)(1,3-二戊烯)]-3,3-二甲基-6-羧基-吡咯碘(Cy7)用于染料敏化太阳能电池的共敏化。分别以 Cy5、Cy7 和它们的混合物作为纳米晶 TiO_2 太阳能电池的敏化剂。研究表明 C31 (摩尔比: Cy5: Cy7=3:1)敏化的太阳能电池在 100 mW cm^{-2} 和 20 mW cm^{-2} 的白光照射下分别产生了最高的光电效率 3.84% 和 6.10%, 这表明共敏化是提高染料敏化太阳能电池光电转换效率的有效手段。

第 5 章开始尝试电解质的固化研究。利用炭黑-聚苯胺的复合物 (PACB)与 1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII)制备了一种全新的固态电解质, 并用于一个新型菁染料 7-{1-[2-(4-对氧氮己烷-1,8-萘酰亚胺)乙基]-1,2,3-三唑-4-}-2-[3-(5-羧基-3,3-二甲基-1-丁基-二氢吡咯-2-亚甲基)-丙烯基]-1,1-二甲基-3-丁基-苯并吡咯碘(Cy8)敏化的染料敏化太阳能电池, 进行了光电化学性能测试。在 20 mW/cm^2 光强的白光照射下, 得到的总的光电转换效率为 0.7%, 短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(ff)分别为 0.44 mA/cm^2 、550mV 和 0.58, 光源为 500W 氙灯。该固态电解质的最大优点为不挥发, 不易燃, 用于 DSSCs 容易封装。

第 6 章以气相法纳米 SiO_2 对离子液体进行了成功固化, 并通过改变电解质的成分, 制备成各种准固态电解质。我们选用了一种具有稳定的光电性能的菁染料(Cy9)和 N719 染料作为准固态染料敏化太阳能电池的敏化剂。测试了各种准固态电解质的光电化学数据并对 Cy9 敏化的电池光电转换效率较低的原因进行了详细的分析。由 N719 敏化的准固态 DSSCs 在 100mW cm^{-2} 光强的白光照射下, 得到的最高光电转换效率为 5.66%, 短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(ff)分别为 14.33 mA cm^{-2} 、676mV 和 0.58。在 1000h 内, 测试了 Cy9 敏化的纳米结构太阳能电池的稳定性, 结果表明, 该电池各个参数均表现出很好的稳定性。

关键词: 染料敏化太阳能电池; 光电化学; 敏化剂; 固化

Photoelectrochemical study of new sensitizers and solidifying electrolytes for dye-sensitized solar cells

Abstract

Solar cells are one of the most promising devices in the search for sustainable renewable sources of energy. One of them is the dye-sensitized nanocrystalline solar cell (Grätzel DSSCs), which convert light to electricity by means of harvesting of solar irradiation by the sensitizer, have attracted considerable attention in scientific research and for practical applications. In order to improve the photovoltaic performance and stability of DSSCs, extensive efforts have been focused on the synthesis of new highly efficient sensitizers and the search for stable electrolytes. In this thesis, we developed several new DSSC sensitizers for increasing spectral response by utilizing multi-chromophoreic assembly, and investigated the relationship of sensitizer's chemical structures and IPCE systematically. In addition, we used quasi-solid electrolyte as hole-transporting materials to solve the critical seal problem of DSSCs, which improved the electrochemical and photostability of the Grätzel solar cells under high photocurrent density,

The main contents and results are generalized as follows:

In Chapter 1, the basic definition on the structure and principle for dye-sensitized solar cells, nanoporous semiconductor electrode, dye-sensitizers and electrolytes are introduced and recent progress of high-efficiency sensitizers for dye-sensitized solar cells is reviewed. Then the research strategy of the thesis is presented.

In Chapter 2, the photoelectrochemical properties of three new hemicyanine dyes with different carbon chain, 2-{2-[4-(N,N-dicarboxyethyl)amino]phenylethenyl}-1,3,3-trimethyl-3H-indolium iodide (Cy1), 2-{2-[4-(N,N-dicarboxyethyl)amino]phenylethenyl}-1,1-dimethyl-3-butyl-3H-indolium iodide (Cy2), 2-{2-[4-(N,N-dicarboxyethyl)amino]phenylethenyl}-1,1-dimethyl-3-octyl-3H-indolium iodide (Cy3), have been studied. It is found that Cy1 is the best candidate with conversion yield of 0.29%, short-circuit photocurrent of $1.31\text{mA}/\text{cm}^2$, open-circuit voltage of 430mV and fill factor of 0.52 under illumination with $100\text{mW}/\text{cm}^2$ white light from a xenon lamp. The longer carbon chain the hemicyanine holds, the less charge recombination will occur from TiO_2 to oxidation state dye or electrolyte. The conversion efficiency η also decreases along with the extension of carbon chain.

In Chapter 3, three carboxylated cyanine dyes, 2-[(1-butyl-3,3-dimethyl-5-carboxyl indoline-2-ylidene)propenyl]-[1-butyl-3,3-dimethyl-7-(1-ethyl-1H-1,2,3-triazole-4-yl)]-1H-benz[e]indolium iodide (Cy4), 2-[(1-butyl-3,3-dimethyl-5-carboxyl-indoline-2-ylidene)-propenyl]-

{1-butyl-3,3-dimethyl-7-[(4-piperidine-*N*-ethyl-1,8-naphthalimide)-1*H*-1,2,3-triazole-4-yl]}-1*H*-benz[e]indolium iodide (Cy5) and 2-[(1-butyl-3,3-dimethyl-5-carboxyl-indoline-2-ylidene)propenyl]-{1-butyl-3,3-dimethyl-7-[(4-piperidine-*N*-butyl-1,8-naphthalimide)-1*H*-1,2,3-triazole-4-yl]}-1*H*-benz[e]indolium iodide (Cy6), have been synthesized and identified with regard to their structures and electrochemical properties. Upon adsorption on a TiO₂ electrode, the absorption spectra of the three cyanine dyes are all broadened forward to both red and blue sides compared with their respective spectra in acetonitrile and ethanol mixture solution. Cy5 and Cy6 containing naphthalimide group have stronger absorption intensities and broader absorption spectra than that of Cy4, which consequently leads to a better light-to-electricity conversion property. Among the three cyanine dyes, Cy6 generated the highest photoelectric conversion yield of 4.80 % ($J_{sc} = 14.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 500 \text{ mV}$, $FF = 0.49$) under the illumination with 75 mW cm^{-2} white light from a Xe lamp.

In Chapter 4, two carboxylated cyanine dyes, 2-[(1-butyl-3,3-dimethyl-5-carboxyl-indoline-2-ylidene)propenyl]-{1-butyl-3,3-dimethyl-7-[(4-piperidine-*N*-ethyl-1,8-naphthalimide)-1*H*-1,2,3-triazole-4-yl]}-1*H*-benz[e]indolium iodide (Cy5), 1-butyl-2-[(1-butyl-3,3-dimethyl-indoline-2-ylidene)(penta-1,3-dienyl)]-3,3-dimethyl-6-carboxyl-indolium iodide (Cy7), have been synthesized and identified with regard to their structures and electrochemical properties. Cy5, Cy7 and their mixtures were used as sensitizers in nanocrystalline TiO₂ solar cells to improve photoelectric conversion efficiency. It was found that C31 (Molar ratio: Cy5: Cy7=3:1)-sensitized solar cell generated the highest photoelectric conversion yield of 3.84% and 6.10% under irradiation intensity of 100 mW cm^{-2} and 20 mW cm^{-2} white light from a xenon lamp, respectively, indicating that co-sensitization would be a promising method for improving the photoelectrical properties of dye-sensitized solar cells.

In Chapter 5, a new cyanine dye 7-{1-[2-(4-morpholine-1,8-naphthalimide)ethyl]-1*H*-1,2,3-triazol-4-}-2-[3-(5-carboxyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-butyl-indolin-2-methylene)-propenyl]-1,1-dimethyl-3-butyl-1*H*-benzo[e]indolium iodide (Cy8) has been synthesized and identified with regard to its structure and photoelectrochemical properties used as a sensitizer on dye-sensitized solar cells. A novel solid-state electrolyte with polyaniline-loaded carbon black (PACB)-1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII) composite was investigated on these dye-sensitized solar cells (DSSCs). The short-circuit photocurrent density (J_{sc}), open-circuit photovoltage (V_{oc}), fill factor (ff) under 200 W/m^2 white light from a xenon lamp are 0.44 mA/cm^2 , 550 mV , 0.58 , respectively, yielding an overall conversion efficiency (η) of 0.7% . The most merit of the solid-state electrolyte was free of volatile and flammable fluid components and easy of encapsulation for DSSCs.

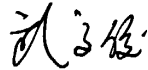
In Chapter 6, ionic liquid 1-butyl-3-propylimidazolium iodide is solidified with fumed silica and by means of variation the component of the electrolyte several quasi-solid

electrolytes are prepared. Choose a cyanine dye (Cy9) which has steady photoelectrochemical properties and standard dye N719 as sensitizers for quasi-solid state DSSCs. Analyze the photoelectrochemical data for every electrolyte used in DSSCs and the reason which lead to the lower conversion efficient for Cy9-sensitized solar cells. The N719-sensitized DSSCs yield the optimum over conversion efficiency of 5.66%, with short-circuit photocurrent density (J_{sc}), open-circuit photovoltage (V_{oc}), fill factor (ff) under 1000 W/m^2 white light from a xenon lamp are 14.33 mA/cm^2 , 676 mV , 0.58 , respectively. The stability of Cy9-sensitized nanostructure solar cells were tested in 1000 h and these cells exhibit very stable behaviors.

Abstract: Dye-sensitized solar cells; Photoelectrochemistry; sensitizer; solidification

作者声明

我郑重声明：本人恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的结果。除文中明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何他人已经发表或撰写过的内容。论文为本人亲自撰写，并对所写内容负责。

论文作者签名： 

2007年12月20日

第 1 章 引言

自 18 世纪工业革命以来,人类对能源的需求日益增加。目前,能源消耗主要是来自化石燃料,由此引发的能源危机和环境污染成为亟待解决的严重问题。20 世纪 70 年代的石油危机使这一矛盾更加突出。因此,各种可再生能源包括生物能、风能、水能、核能以及太阳能成为解决世界范围内的能源危机和环境问题的几个重要途径。这其中,太阳能作为一种可再生能源,具有其他能源所不可比拟的优点:与化石燃料相比,太阳能取之不尽、用之不竭;与核能相比,太阳能更为安全,其应用不会对环境构成任何污染;与水能、风能相比,太阳能利用的成本较低,而且不受地理条件的限制。

太阳每年向地球辐照的能量大约是 $5.4 \times 10^{24} \text{J}^{[1]}$ 。全世界范围每年需要的最终能源相当于 $8 \times 10^9 \text{t}$ 标准煤,也就是 $1.09 \times 10^{20} \text{J}$ 的能量(1t 标准煤可以产生 $2.931 \times 10^{10} \text{J}$ 的能量)。如果辐照到地球上的五万分之一的太阳能被利用的话,许多能源问题都可迎刃而解。因此,利用太阳能的研究和应用受到世界各国政府的重视。目前,太阳能转换主要有四种形式:太阳能转换成热能、太阳能转换成热电能、太阳能转换成电能和太阳能转换成化学能。其中,将太阳能转换成电能,是世界各国政府最重视的研究课题之一。

这种光电太阳能转换的光伏效应可以追溯到 150 年前。1839 年, Becquerel 等人将两个电极放在电解液里,光照其中一个电极,能够检测到光电压的产生^[2]。在此后相当长的时间里,光伏效应仅仅是一种现象而已,没有实用化器件的产生。五十年代以来,以硅为代表的半导体材料得到迅速发展。1954 年,转换效率为 6% 的 p-n 结太阳能电池在贝尔实验室诞生^[3],这是第一个实用化的光电转换器件。从此,半导体硅太阳能电池得到蓬勃发展,并且广泛应用于卫星、航天、军事以及偏远地区的通讯和电力供应。由于这种光电转换体系非常稳定,开始人们很少关心它的成本。70 年代,工业国家发生石油危机,人们更加重视光伏电池作为陆地电力供应的可能性,使硅太阳能电池得到了飞速地发展。目前,提高效率、降低成本以及提高稳定性仍然是硅太阳能电池的三个主要核心课题。

与此同时,人们也在积极寻求更为廉价的光电转换器件。各种薄膜太阳能电池应运而生,如: CuInSe_2 、 CuInGaSe ^[4]、 CdTe ^[5]以及染料敏化太阳能电池^[6]。对于前三种太阳能电池,面临的主要问题是它们的剧毒以及对环境的污染。染料敏化太阳能电池虽然目前转换效率相对较低,稳定性需要进一步提高,但是,由于绿色环保、价格低廉而受到各国研究者的高度重视。第一次发现染料增强光伏效应的实验可以追溯到 19 世纪,也就是 Becquerel 发现光伏效应半个世纪以后, Vienna 大学的 Moster 报道了第一个染料敏化的光伏效应^[7]。这些结果很快被应用到成像领域,并最终促成了彩色成像的形成。然而,在 Moster 的发现一个世纪之后,这些效应才在太阳能转换和光伏领域展开了研究。19 世纪 60 年代,人们第一次将单晶半导体电极浸泡在染料溶液中,理论和实验表明,只有连接到电极表面的单分子层染料才能产生光伏效应。这种方法构造的光电器件显示

了非常低的效率（0.5%）和弱的稳定性。1976 年，Tshubomura 使用多晶 ZnO 粉末代替单晶半导体来增加电极的表面积，转换效率可达 1.5%，并且，他们发现 I^-/I_3^- 氧化还原电对是实现电极高效率的有效体系^[8]。

自 80 年代以来，瑞士科学家 Grätzel 小组致力于开发一种价格低廉的染料敏化纳米晶太阳能电池。1991 年，他们在 Nature 上报道的这一领域的突破性进展^[6]。他们采用纳米级的 TiO_2 作为电极材料，联吡啶钌(II)配合物作为太阳光的捕获天线(敏化剂)，使用 I^-/I_3^- 氧化还原对，在模拟太阳光的照射下，获得了 7.1%~7.9% 的光电转换效率（Photon-electric conversion efficiency）。1993 年，这种太阳能电池的效率达到 10%^[9]。从此，这种电池被称为“Grätzel”电池。表 1.1 给出了 2002 年时这种太阳能电池与其他类型太阳能电池发电成本及转换效率的对比。这样，在世界范围掀起了染料敏化太阳能电池的研究热潮。2003 年，Grätzel 报道了 10.6% 的新的转换效率记录^[10]，这样发电成本会进一步降低。

表 1.1 各种太阳能电池发电成本及转换效率标准值^[11]

Fig. 1.1 Criteria values for cost and conversion efficient of different solar cells^[11]

电池类型	多晶硅	低温薄膜硅	高温薄膜硅	无定形硅 (包括 a- (Si,Ge):H)	Cu(In,Ga)(Se, S) ₂	CdTe	DSSCs
成本 (\$/W)	0.88-1.22	0.55-0.75	0.98	0.55-0.75	0.70-0.94	0.86-1.24	0.6
效率 (%)	16	11	14	10	12	10	8

1.1 基本概念

1.1.1 大气质量数

对一个具体地理位置而言，太阳对地球表面的辐射取决于地球绕太阳的公转与自转、大气层的吸收与反射以及气象条件（阴、晴、雨）等。距离太阳一个天文单位处，垂直辐射到单位面积上的辐照通量（未进入大气层前）为一常数，称之为太阳常数。其值为 $1.338 \sim 1.418 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ ，在太阳电池的计算中通常取 $1.353 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

当太阳光以不同的角度照射地面时，光子的通量是不同的。通常采用大气质量(Air Mass, AM)来定义太阳光的辐照条件。地球大气层外的太阳辐射通量定义为AM 0。太阳光在穿过大气层的过程中逐渐衰减。在赤道海平面的中午，太阳光垂直照射到海平面（ $\alpha = 90^\circ$ ），经过了最短的大气距离，此时海平面上太阳的辐照通量定义为AM 1，其值为 1.07 kW/m^2 。然而，如果太阳光入射角小于 90° ，太阳光将要通过更长的大气距离。太阳光通过大气的相对距离定义为 $AM = 1/\sin \alpha$ ， α 是指太阳光线与水平面的夹角。

通常所用到的AM 1.5标准是指太阳光以 41.8° 的角度入射到水平面，辐照通量为

963W/m^2 ，其光谱分布如图1.1。这个入射角在西方国家很容易见到，因此，AM 1.5被规定为太阳能电池测量和比较的标准条件。为了方便，AM1.5太阳光的辐射强度被规定为 1000W/m^2 。

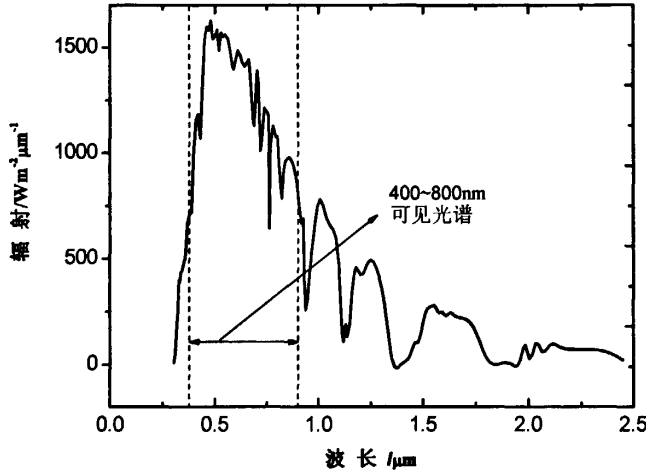


图 1.1 AM 1.5 条件下的太阳光光谱分布

Fig. 1.1 The spectrum of the sun under Am 1.5 condition

1.1.2 光电转化效率

入射单色光子-电子转化效率(monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, 用缩写 *IPCE* 表示), 定义为单位时间内外电路中产生的电子数 N_e 与单位时间内的入射单色光子数 N_p 之比, 其数学表达式见公式(1.1):

$$IPCE = N_e / N_p \times 100\% = 1240 I_{sc} / (\lambda P_{in}) \quad (1.1)$$

其中 I_{sc} 、 λ 和 P_{in} 所使用的单位分别为 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 、 nm 和 W m^{-2} 。

从电流产生的过程考虑, *IPCE* 与光捕获效率(light harvesting efficiency) $LHE(\lambda)$ 、电子注入量子效率 ϕ_{inj} 及注入电子在纳米晶膜与导电玻璃的后接触面(back contact)上的收集效率 ϕ_c 三部分相关。见公式(1.2):

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \phi_c = LHE(\lambda) \times \phi(\lambda) \quad (1.2)$$

其中 $\phi_{inj} \times \phi_c$ 可以看作量子效率 $\phi(\lambda)$ 。由于 $0 \leq LHE(\lambda) \leq 1$, 所以对于同一体系, $IPCE(\lambda) \leq \phi(\lambda)$ 。与量子效率相比, $IPCE(\lambda)$ 能更好地表示电池对太阳光的利用程度, 因为 $\phi(\lambda)$ 只考虑了被吸收光的光电转化, 而 $IPCE(\lambda)$ 既考虑了被吸收光的光电转化又考虑了光的吸收程度。譬如, 若某电极的光捕获效率为 1%, 而实验测得量子效率 $\phi(\lambda)$ 为 90%, 但其 $IPCE(\lambda)$ 只有 0.9%。作为太阳能电池, 必须考虑所有入射光的利用, 所以用 $IPCE(\lambda)$ 表示其光电转化效率更合理; 作为 LB 膜或自组装膜敏化平板电极的研究主要用来筛选染料而不太注重光捕获效率, 所以常用 $\phi(\lambda)$ 表示光电转化效果。在染料敏化太阳能电池中, $IPCE(\lambda)$ 与入射光波长之间的关系曲线称为为光电流作用谱。

1.1.3 I-V 曲线

光电流作用谱反映了染料敏化半导体电极在不同波长处的光电转化情况，它反映了电极的光电转化能力。而判断染料敏化太阳能电池是否有应用前景的最直接方法是测定电池的输出光电流和光电压曲线即 I-V 曲线。典型的 I-V 曲线示于图 1.2 中。下面介绍有关太阳能电池的性能参数。短路光电流(Current of Short Circuit, I_{sc}): 电路处于短路(即电阻为零)时的光电流称为短路光电流; 开路光电压(Voltage of Open Circuit, V_{oc}): 电路处于开路(电阻为无穷大)时的光电压称开路光电压; 填充因子(Fill Factor, FF): 电池具有最大输出功率(P_{opt})时的电流(I_{opt})和电压(V_{opt})的乘积与短路光电流和开路光电压乘积的比值称为填充因子。

$$FF = P_{opt} / (I_{sc} \times V_{oc}) = (I_{opt} \times V_{opt}) / (I_{sc} \times V_{oc}) \tag{1.3}$$

光电转化效率(η): 电池的最大输出功率与输入光功率(P_{in})的比值称为光电转化效率, 又叫能量转化效率。

$$\eta = P_{opt} / P_{in} = (FF \times I_{sc} \times V_{oc}) / P_{in} \tag{1.4}$$

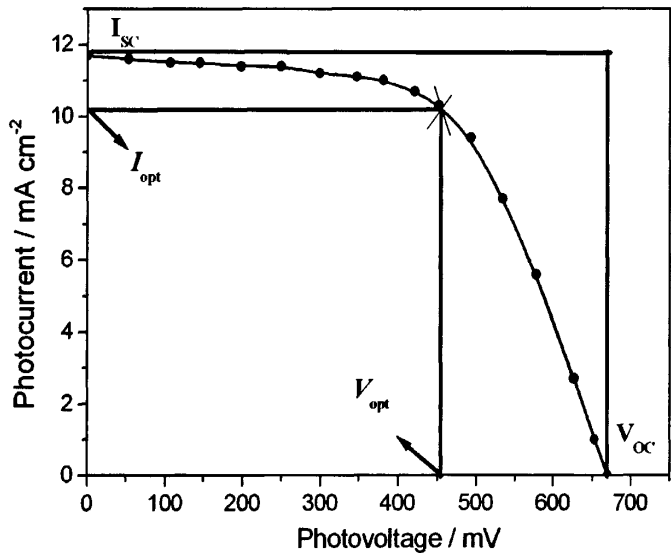


图 1.2 典型的染料敏化纳米晶太阳能电池的 I-V 曲线

Fig. 1.2 Typical I-V curve of dye-sensitized nanocrystalline

从图 1.2 可以看出，短路光电流为 I-V 曲线在纵坐标上的截距，而开路光电压为曲线在横坐标上的截距。短路光电流为电池所能产生的最大电流，此时的电压为零。开路光电压为电池所能产生的最大电压，此时的电流为零。曲线的拐点(x)对应着最大输出功率时的电流和电压，另外该点所对应的矩形面积即为最大输出功率。具有短路光电流和开路光电压值的那一点（实际上没有这一点）所对应的矩形面积为电池理论上所能产生的最大功率。拐点所对应的面积（实际产生的最大功率）与最大面积（理论功率）之比

即为填充因子。很显然，它是影响电池输出性能的一个重要参数。短路光电流和开路光电压是电池最重要的参数，较高的短路光电流和开路光电压值是产生较高能量转化效率的基础。对于短路光电流和开路光电压都相同的两个电池，制约其效率大小的参数就是填充因子，填充因子大的能量转化效率就高。习惯上，将白光下的能量转化效率称为总能量转化效率。

1.2 染料敏化纳米晶太阳能电池（DSSCs）的结构及工作原理

1.2.1 电池结构

染料敏化纳米晶光电化学太阳能电池（Dye-sensitized Solar Cells）简称为 DSSCs，其结构示意图如图 1.3。DSSCs 主要由三部分组成。光阳极是染料敏化的多孔的纳米晶氧化物半导体膜电极，它是这个体系的核心部分。氧化物半导体最常用的是纳米晶 TiO_2 ，其他的氧化物，如 ZnO ^[12, 13]、 SnO_2 ^[14, 15]、 Nb_2O_5 ^[16, 17]、 SrTiO_3 ^[17]等也被广泛的研究。对电极是镀铂导电玻璃，铂不但能将透过电极的光反射回多孔膜层增加光电转换效率，而且能催化电解质中的氧化还原反应^[18]。两个电极之间填充着含有氧化还原电对的电解质，最常用的氧化还原电对是 I^-/I_3^- ，目前，电解质有液态、准固态和固态三种。

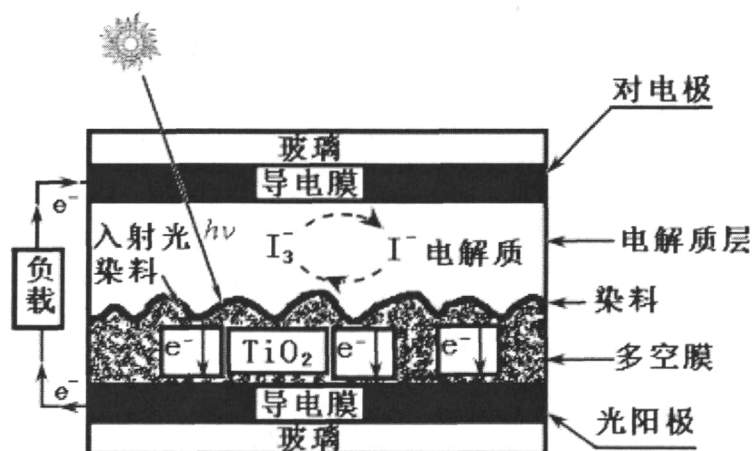


图 1.3 染料敏化太阳能电池结构示意图

Fig. 1.3 Sketch map of the structure for dye-sensitized solar cells

1.2.2 工作原理

图 1.4 为染料敏化二氧化钛纳米晶电池中电流产生机理示意图^[18]。在入射光的照射下，电池内部发生图示的七个过程，这七个过程分别为：

①染料(D)受光激发由基态跃迁到激发态(D^*):



②激发态染料分子将电子注入到半导体的导带中(电子注入速率常数为 k_{inj}):



③导带中的电子与氧化态染料之间的复合(电子回传速率常数为 k_b):



④纳米晶膜中传输的电子与进入膜中的 I_3^- 离子的复合(速率常数用 k_{et} 表示):



⑤导带(CB)中的电子在纳米晶网络中传输到后接触面(back contact, 用 BC 表示)而后流入到外电路中:



⑥ I_3^- 离子扩散到对电极(CE)上得到电子再生:



⑦ I^- 离子还原氧化态染料可以使染料再生:



Grätzel 小组从动力学角度阐述了 DSSCs 电池具有较高转换效率的原因。步骤②是一个超快的电子注入过程, 速率常数为 $10^{10} \sim 10^{12} s^{-1}$, 量子产率接近于 100%。光生电子的复合, 步骤③和步骤④是两个速率很慢的过程, 步骤③的速率常数为 $10^6 s^{-1}$, 步骤④产生的暗电流与电解质有关, 大约为 $10^{-11} \sim 10^{-9} A/cm^2$ 。光生电子在半导体电极中的传输, 步骤⑤是一个较慢的过程, 速率常数为 $10^3 \sim 10^0 s^{-1}$ 。对电极上的交换电流密度, 步骤⑥为 $10^{-2} \sim 10^{-1} A/cm^2$ 。染料分子被还原⑦的速率常数为 $10^8 s^{-1}$ 。

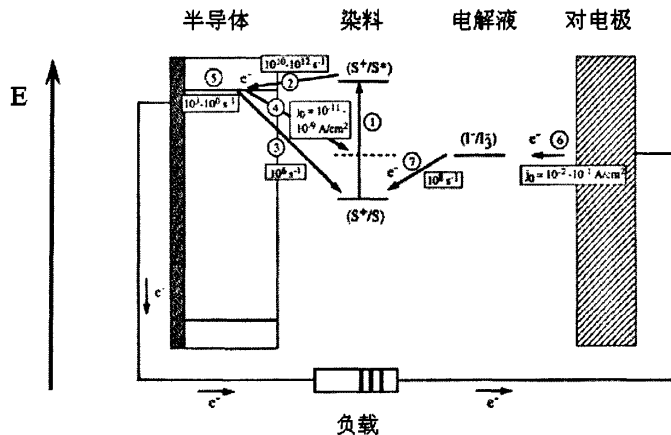


图 1.4 染料敏化太阳能电池的能级分布和工作原理图

Fig. 1.4 Schematic representation of the principle of the dye-sensitized photovoltaic cell to indicate the electron energy level in the different phases.

从上面的工作原理我们可以发现 DSSCs 电池能够正常工作需要满足以下几个条件:

① 染料分子能够牢固地连接到氧化物半导体表面, 这就需要染料分子带有特定的官能团, 如羧基、磷酸基、磺酸基等。目前, 最有效的染料是带有羧基的联吡啶钌络合物, 其羧基可以和 TiO_2 的 $Ti3d$ 轨道发生电子云重叠, 形成良好的电子转移通道。

② 染料分子激发态的电位要比半导体的导带电位偏负至少 0.1V, 为光生电子向半导体的注入提供驱动力。

③ 电解质中氧化还原电对的电极电位要比染料分子基态的电位偏负, 这样可以保

证染料分子的循环利用。

在常规的半导体太阳能电池(如硅光伏电池)中, 半导体起两种作用: 其一为捕获入射光; 其二为传导光生载流子。但是, 对于染料敏化太阳能电池, 这两种作用是分别执行的^[19]。首先光的捕获由敏化剂完成, 受光激发后, 染料分子从基态跃迁到激发态(即电荷分离态)。若染料分子的激发态能级高于半导体的导带底能级, 且二者能级匹配, 那么处于激发态的染料就会将电子注入到半导体的导带中。注入到导带中的电子在膜中的传输非常迅速, 可以瞬间到达膜与导电玻璃的后接触面(back contact)而进入外电路中。除了负载敏化剂外, 半导体的主要功能就是电子的收集和传导。理论上, 电池的光电压为光照时 TiO_2 的准费米能级与电解质溶液中氧化还原电对的能斯特电位之差^[19-21]。

1.3 纳米晶半导体电极

1.3.1 纳米晶半导体电极的特点

DSSCs 电池的核心部分是纳米晶多孔膜半导体电极, 在纳米晶多孔膜半导体电极以前, 人们通常采用的是平板半导体电极。平板半导体电极只能在电极表面吸附一层染料, 因而影响了敏化电极的光电转换效率。如果增加染料在平板电极表面的厚度, 虽然可以增加对入射光的吸收, 但大部分光生电荷在染料层中复合掉, 而不能转移到半导体电极中。因此, 增加电极的表面积成为提高电极转换效率的重要思路。1985 年, Grätzel 首次使用颗粒的半导体光电极来提高电极的表面积^[22]。1991 年, Grätzel 取得突破性进展, 最重要的就是采用了纳米晶 TiO_2 多孔膜半导体电极和优秀的光敏染料^[6]。纳米晶多孔膜半导体电极具有以下几个特点^[23]:

- ① 大的比表面积和粗糙因子, 对于 $8\mu\text{m}$ 的电极来说, 其粗糙因子可以达到 1000。
- ② 纳米颗粒之间的相互连接, 构成海绵状的电极结构, 使纳米晶之间有很好的电接触。
- ③ 氧化还原电对可以渗透到整个纳米晶多孔膜半导体电极, 使被氧化的染料分子能够有效的再生。
- ④ 纳米晶半导体和其吸附的染料分子之间的界面电子转移是快速有效的。
- ⑤ 对电极施加负偏压, 在纳米晶的表面能够形成聚集层(厚度在几纳米到几十纳米)。对于本征和低掺杂半导体来说, 在正偏压的作用下, 不能形成耗尽层(厚度在 $100\sim 1000\text{nm}$)。

1.3.2 TiO_2 纳米晶性质、制备及其表面特性

二氧化钛是一种资源丰富、安全无毒、化学性质稳定的半导体材料。其晶型有金红石、锐钛矿、板钛矿三种。金红石的禁带较窄(3.0eV), 光腐蚀性较强, 而锐钛矿的禁带较宽(3.2eV), 所以它的稳定性较好, 具有更高的光催化活性^[24], 适合于做染料敏化太阳能电池中的半导体材料。在光照下, 价带电子被激发至导带, 同时在价带上形成空穴。由于电子在半导体内的复合, 且锐钛矿的禁带宽度为 3.2eV , 只能吸收波长小于 380nm

的紫外光,因此光电转换效率很低。必须将二氧化钛表面光谱特征敏化,增大对太阳光的响应,从而提高光电转换效率。其中一个重要方法就是将光敏材料(即有色的有机或无机化合物)经化学吸附或物理吸附在高比表面的二氧化钛半导体上使宽带隙的二氧化钛半导体表面敏化。经敏化后的二氧化钛具有如下效果:一方面不仅二氧化钛薄膜表面吸附单层敏化剂分子,海绵状二氧化钛薄膜内部也能吸附更多的敏化剂分子,因此太阳光在粗糙表面内多次反射,可被敏化剂分子反复吸收,提高了太阳光的利用率。另一方面敏化作用能增加光激发过程的效率,扩展激发波长至可见光区域,达到提高光电转换效率的目的。在染料敏化太阳能电池中,电极半导体本身不需要被激发,它只是起着传导电子的作用,这主要决定于染料与半导体的能级是否匹配。所以二氧化钛是染料敏化太阳能电池中一个非常合适的半导体材料。

制备纳米晶二氧化钛颗粒有许多种方法,如惰性气氛缩合^[25]、高温 TiCl_4 氧化^[26]、金属的氧化-水热合成^[27]、化学气相沉积^[28]以及溶胶-凝胶法^[29]。其中溶胶-凝胶法是最常采用的一种方法。通过控制前驱体化学合成条件可以调节胶体组成以及微结构,并且在低温条件下就能够制备均相、亚稳定的结构。同时,由于胶体粒子尺寸一般在 1 到 100 纳米,恰好可以满足制备纳米晶电极的要求。溶胶-凝胶法制备二氧化钛纳米粒子时,先将烷氧基钛或四氯化钛水解后,再进行水热处理。水热处理后的二氧化钛纳米粒子便可以制备二氧化钛膜电极。可以用一根玻璃棒在导电玻璃(平行的两边贴上胶带以保留电接触部分)上展涂(spreading)胶体,或者直接在导电玻璃上进行旋涂(spin coating)。然后将涂好的膜进行简单的烧结,就可形成具有三维网状结构的纳米晶膜。膜的厚度取决于胶体的浓度和胶带的厚度。习惯上用粗糙因子(roughness factor,即膜的总表面积与其几何面积之比)表示总表面积的大小。粗糙因子越大,吸附量越大,光捕获效率越高。利用胶体涂膜再进行烧结,简便易行,制备的纳米晶膜具有良好的光学透明性。

二氧化钛纳米晶电极的微结构对光电转化性质的影响可以从以下三个方面来讨论^[30]:首先,对于具有相同表面积的电极,孔径大小显著影响光电转化性质,特别是在高光强下。在低光强下(如 1/10 模拟太阳),传质动力学速度足以满足染料的再生,因此在低光强下,孔径大小对光电转化性质的影响不大。在强光下(如一个模拟太阳),传质动力学速度往往不能完全满足染料分子的再生,所以强光下,孔径大小对光电性质的影响较大。实验证明当平均孔径从 4 nm 增加到 20 nm,十分之一模拟太阳光照射下,效率从 4.72% 增加到 4.9%,而在一个模拟太阳光照射下,效率从 3.38% 增加到 5%。造成上述结果的主要原因是,小孔吸附染料后,余下的空间就比较小了,这将大大降低电解质在孔中的扩散速度,电流产生效率因此大幅度下降。其次,太阳能电池所产生的电流与二氧化钛电极所吸附的染料分子数直接相关,所以一般来讲,表面积越大,光生电流越大,这也是纳米晶电极大大优越于平板电极的主要原因。当然,溶剂的粘度和电解质的浓度也会影响传质动力学。第三,孔隙度(porosity,孔的体积与膜材料的总体积之比)对光电转化性质的影响很大。对于具有相同厚度和表面积的膜,孔隙度越小,光生电流越大,反之亦然。这是因为孔隙度越大,单位面积二氧化钛膜所含有的二氧化钛质

量越小,单位面积膜所具有的表面积也越小。表面积减小,所吸附的染料分子数自然减小,光生电流及总能量转化效率因此下降。

研究表明,二氧化钛薄膜中存在着大量的表面态,表面态能级位于禁带之中,是局域的,这些局域态构成陷阱,束缚了电子在薄膜中的运动,使得电子在薄膜中的传输时间增大。电子在多孔薄膜中停留的时间越长,和电解质复合的概率就越大,导致暗电流增加,从而降低了染料敏化纳米晶太阳电池总的光电转换效率^[31]。为了提高太阳光的利用率及光电转换率,可利用复合、掺杂等方法对半导体进行修饰。

目前应用于DSSCs的纳米TiO₂的另一个重要发展方向是利用规整有序的纳米结构TiO₂膜制备DSSCs的光阳极。研究发现,有序排列的晶粒有助于提高电池的光电转换效率和光电流。孟庆波等^[32,33]利用不同粒径纳米粒子的纳米晶三维周期孔组装的DSSCs电池,开路光电压达到0.9 V。Kim等^[34]采用TiCl₄水解在阳极Al₂O₃薄膜模板上制备TiO₂纳米棒和纳米管,将10wt%的TiO₂纳米棒掺入基于P25的纳米TiO₂膜,效率提高了42%。Adachi等^[35]尝试合成了TiO₂纳米管,将其用作DSSCs电极材料,得到了5%的转换效率,最近该小组又在80℃的低温下制作了由TiO₂纳米线构成的纳米网络电极,得到了高达9.33%的光电转换效率^[36]。Zukalová等^[37]用层层堆积技术(layer-by-layer deposition)在Pluronic P123模板上制备具有规整结构的纳米TiO₂膜,在基于1μm厚的三层超位(superposition)膜太阳电池效率比基于同等膜厚的普通随机取向的锐钛矿纳米TiO₂膜的太阳电池高50%。利用半导体复合体系(如TiO₂、Nb₂O₅、ZnO、SnO₂和Al₂O₃等)组装复合半导体多孔薄膜电极也是纳米半导体研究的一个重要方向^[38]。

1.3.3 半导体的电子性质

1.3.3.1 带边位置

图1.5是几种体相半导体材料在pH=1的氧化还原电解质中的带隙和带边位置。从半导体的带边位置,我们可以确定一个光化学反应在热力学上是否允许发生。例如,如果溶液中的反应物要求在光照的条件被还原,那么,热力学上要求半导体的导带边必须在氧化还原电对电位的上面。

1.3.3.2 空间电荷层和带弯

当体相半导体材料与含有氧化还原对的电解液接触时,如果半导体的费米(Fermi)能级与氧化还原对的电极电位不同,电子就会在半导体和电解液的界面发生流动,直到电荷达到平衡。电荷转移导致电荷在半导体表面的分布与在体相的分布有所不同,半导体的能带在表面发生弯曲,这个区域称之为空间电荷区。相对地,电解液一侧产生双电层:紧密层(Helmholtz层)和扩散层(Gouy-Chapman层)。下面以n-型半导体为例,说明空间电荷层的形成,而p-型半导体的情况正好相反。如果半导体的费米能级与氧化还原对的电极电位相等,在两者的界面没有电子转移发生,在半导体的表面不能形成空间电荷层,半导体的能带不发生弯曲。如果半导体的费米能级比氧化还原对的电极电位偏正(相对于标准氢电极),电子就会从电解液转移到半导体表面,直至半导体表面的费米能级与氧化还原对的电极电位平衡,即“费米钉扎”。界面电子转移使半导体表面的能带相

对于本体向下弯曲，形成“累积层”。反之，如果半导体的费米能级比氧化还原对的电极电位偏负，半导体的多数载流子（电子）就会从表面转移到电解液，留下过量的正电荷，半导体体表面的能带相对于本体向上弯曲，形成“耗尽层”。在“耗尽层”的基础上，电子继续从半导体向电解液转移，导致了在半导体表面多数载流子的浓度小于少数载流子的浓度。也就是说，在n型半导体的表面是p型的，此时形成“反型层”。

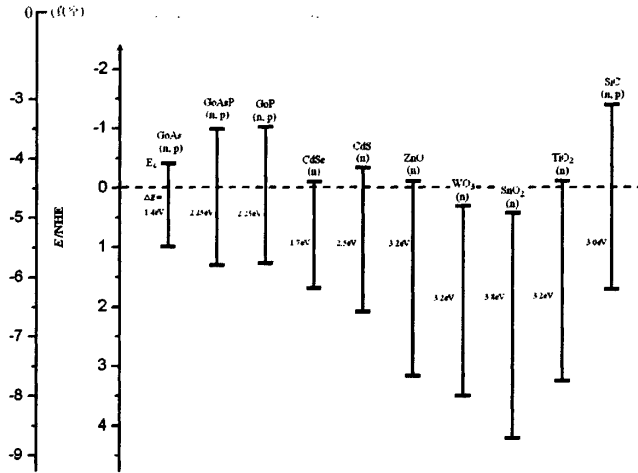


图 1.5 体相半导体材料在 pH=1 的氧化还原电解质中的带隙和带边位置^[18]

Fig. 1.5 Band edge position of several semiconductors in contact with aqueous electrolyte at pH 1^[18]

而对于纳米半导体颗粒，却不存在以上所说的能带弯曲。这是因为对于半径为 r_0 的球形半导体颗粒，从球心（ $r=0$ ）到距离球心为 r 处电位分布可以由下面的方程得出：

$$\Delta\Phi_{sc} = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r - (r_0 - W)}{L_D} \right)^2 \left(1 + \frac{2(r_0 - W)}{r} \right) \quad (1.12)$$

式中， $L_D = (\epsilon_0 \epsilon kT / 2e^2 N_D)^{1/2}$ 是德拜长度，它与半导体材料的掺杂浓度 N_D 有关； W 是空间电荷层的厚度； $\Delta\Phi_{sc}$ 是半导体颗粒中半径为 r 处的电位降。从半导体颗粒的中心到其表面（ $r=r_0$ ）的电位降为：

$$\Delta\Phi_{sc} = \frac{kT}{6e} \left(\frac{W}{L_D} \right)^2 \left(3 - \frac{2W}{r_0} \right) \quad (1.13)$$

图1.6 是n-型半导体大颗粒和纳米颗粒的空间电荷层（以耗尽层为例）的形成。对于大颗粒来说，由于 $r_0 \gg W$ ， W 可以忽略不计，整个半导体材料的电位降可以简化为：

$$\Delta\Phi_{sc} = \frac{kT}{2e} \left(\frac{W}{L_D} \right)^2 \quad (1.14)$$

而对于纳米大小的半导体颗粒来数， $r_0 \approx W$ ，其电位降简化为：

$$\Delta\Phi_{sc} = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 \quad (1.15)$$

从上面的公式可以看出,对于纳米粒子来说,其内部的自建场是很小的。例如,对于6nm的TiO₂,要想获得50mV的自建场,至少需要 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的掺杂浓度。而对于没有掺杂的TiO₂,由于其电荷载流子的浓度很小,因此,其内部的自建场可以忽略不计。因而不存在能带弯曲。

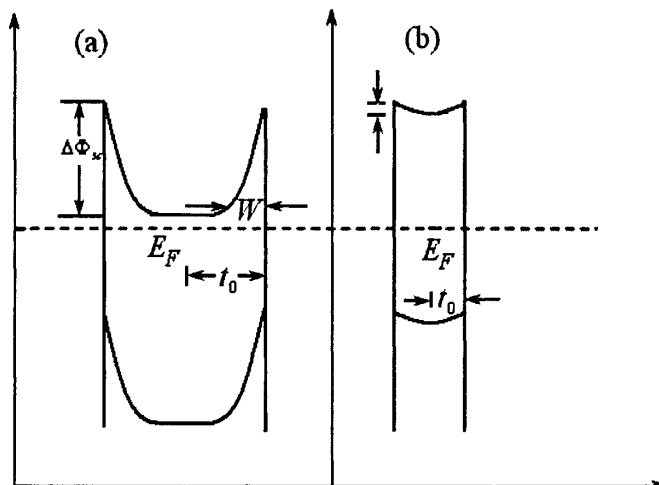


图 1.6 n-型半导体大颗粒材料(a)和纳米颗粒(b)空间电荷层(耗尽层)的形成,这里的 E_F 指的是费米能级^[18]

Fig. 1.6 Space charge layer formation in a large and small semiconductor particle in equilibrium with a solution redox system for which the Fermi level is E_F ^[18]

1.3.3.3 半导体的光致电荷分离

体相半导体材料的光致电荷分离主要发生在其与电解液接触时所形成的空间电荷层。空间电荷层内的自建场可以分离光生电子和空穴。以n-型半导体形成的耗尽层为例,空间电荷层内的自建场的方向是由表面指向本体。在光照条件下,空间电荷层内的光生电子由体相迁移到半导体表面而进行化学反应,光生空穴由半导体表面向体相迁移,进而转移到外电路而形成光电流。半导体体相部分(没有空间电荷层)的光生电荷对光电流也有一定的贡献。这是由于光生电子-空穴对的寿命足够长,在它们复合之前,电子能够扩散到耗尽层而转移到半导体界面。

而对于没有带弯的纳米半导体颗粒光生电荷又是如何分离的呢?当纳米半导体颗粒吸收光以后产生电子-空穴对,由于纳米晶电极的多孔性,电解液可以充满整个电极而与纳米晶颗粒接触,光生空穴可以快速转移到电解液中与氧化还原电对发生化学反应,抑制了光生电子与空穴的复合。光生电子在扩散的作用下,穿过几个纳米晶颗粒转移到电极的基底上。因此,在纳米晶电极中,电荷的分离不是靠空间电荷层,而是由半导体/电解液界面的反应动力学决定的。图 1.7 是纳米晶半导体电极中光生电荷分离的模型。

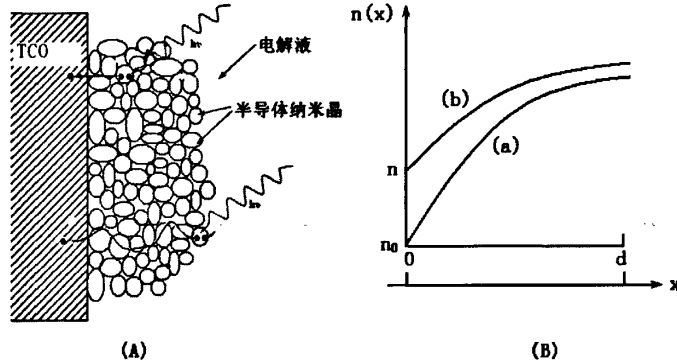


图 1.7 纳米晶半导体电极中电荷分离和传输模型 (A) 和光电化学电池在 (a) 短路和 (b) 负载时, 光生电子在纳米晶电极中的浓度梯度 (B) ^[19]

Fig. 1.7 Model of the charge carrier separation and charge transport in a nanocrystalline film(A) and electron concentration profile in a nanoporous semiconductor electrode during illumination (a) short circuit condition), (b) the loaded cell.

假定光生电荷在纳米晶内的扩散符合电荷自由行走模型(random walk model), 从纳米晶内部扩散到表面需要的平均时间为^[19]:

$$\tau_d = r_0^2 / \pi^2 D \quad (1.16)$$

D为电荷Debye长度。纳米晶半导体的平均电荷转移时间为几个皮秒, 例如, 对于半径为6nm的TiO₂来说, 电子的 $D_e^- = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{s}$, 电子的平均转移时间为3ps。很短的电荷转移时间使光生电子和空穴在复合之前能够快速转移到半导体纳米晶的表面而进行相应的化学反应, 从而能够获得高的量子产率。所以光生电荷的分离是靠扩散作用来实现的。

1.3.4 TiO₂ 膜的物理化学修饰

纳米结构半导体在太阳能电池中通过其巨大的表面积, 吸附大量的单分子层染料分子, 提高了太阳光的收集效率; 同时纳米半导体将从染料分子注入的电子传输到收集电极。半导体电极的巨大表面积也增加了电极表面的电荷复合, 从而降低了太阳能电池的光电转换效率。为了改善电池的光伏性能, 人们开发了多种物理化学修饰技术来改善纳米TiO₂电极的特性。这些技术包括TiCl₄、表面处理、表面包覆、掺杂等。

1.3.4.1 TiCl₄ 表面处理

Grätzel^[9]采用TiCl₄水溶液处理纳米TiO₂光阳极, 可以在纯度不高的TiO₂核外面包覆一层高纯的TiO₂, 增加电子注入效率, 在半导体/电解质界面形成阻挡层; 同时和电沉积一样, 在纳米TiO₂颗粒之间形成新的纳米TiO₂颗粒, 增强了纳米TiO₂颗粒间的电接触。Grätzel^[39]研究发现, TiCl₄处理之后, 尽管纳米TiO₂薄膜的比表面积下降, 但单位体积内TiO₂的量增加, 从而增大了TiO₂薄膜的表面积和电池的光电流。Sommling^[40]对TiCl₄处理可能的机理进行了研究, 认为TiCl₄处理降低了TiO₂的导带边位置, 增大了光电子的

注入效率。

1.3.4.2 表面包覆

表面包覆是纳米TiO₂电极表面修饰的一个重要方法。由于纳米TiO₂多孔薄膜电极具有高的比表面积, TiO₂粒子的尺寸又比较小, 多孔薄膜内表面态数量相对体材料来说比较多, 导致TiO₂导带电子与氧化态染料或电解质中的电子给体复合严重。为此人们在纳米TiO₂表面包覆具有较高导带位置的半导体或绝缘层形成所谓核-壳结构的阻挡层来减少复合。TiO₂表面包覆ZnO、Nb₂O₅、SrO、SrTiO₃等金属氧化物后电池效率均有明显提高^[41-47]。表面包覆ZnO和Nb₂O₅之后, 不仅可以提高光电流, 而且由于核-壳之间的势垒减小了电荷复合, 增大了TiO₂导带的电子密度, 从而提高了开路电压, 电池效率也有较大提高。而TiO₂表面包覆SrTiO₃后, 光电流基本保持不变, 但开路电压由0.65V升高到0.708V, 最终使电池效率提高了15%。Diamant等^[45]认为包覆SrTiO₃之后, TiO₂表面偶极化, 提高了TiO₂的费米能级, 从而提高了电池的光电压。

1.3.4.3 掺杂

实验表明, 单一的纳米晶薄膜光电性能并不是很理想, 而适当地掺杂则可以增强其光电性能。研究发现^[48], 对单晶或多晶TiO₂进行某些金属离子掺杂可以减少电子-空穴对的复合, 延长电荷寿命, 从而提高光电流。Hao等^[49]用镧系金属离子对TiO₂纳米粒子进行掺杂, 并将离子掺杂的TiO₂纳米粒子制成DSSCs光阳极, 在同样条件下得到了较高的光电转换效率。Lee等^[50]发现TiO₂纳米粒子掺杂Al和W对其光电性质有明显的影响。掺杂Al的TiO₂可以增强开路电压, 然而会适当降低短路电流; 掺杂W则相反, W的掺杂不仅能够改变TiO₂颗粒的团聚状态和染料的结合程度, 而且能够改善电子的传输动力。纳米TiO₂半导体掺杂其它半导体材料如ZrO₂等在DSSCs中也有报道。Tennakone等^[51, 52]报道了ZnO/SiO₂掺杂电极, 在直接太阳光照射下光电转换效率达到了8%, 其原因被归结为电子注入效率的提高。Yoshikawa等^[53]用ZrO₂掺杂TiO₂, 增大了开路电压、短路电流密度和光电转换效率。常用的与TiO₂复合来改善电池性能的半导体化合物有ZrO₂、CdS、ZnO、PbS等。复合膜的形成可改善TiO₂膜中电子分布, 抑制载流子在传导过程中的复合, 提高电子传输效率。复合膜可能成为今后DSSCs研究的又一个重点。

1.3.5 其他半导体膜

用于DSSCs光阳极的半导体材料除TiO₂外, 人们尝试了ZnO、Nb₂O₅、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃等用作光电转换材料。这些材料中, 不管是单晶的还是多晶的, 掺杂的还是未掺杂的, 光电转换效率还很难与基于TiO₂的太阳能电池相媲美。尽管ZnO的能带位置和TiO₂相近, 基于N3和N719染料敏化的ZnO电极的光电转换效率要低于基于TiO₂的太阳能电池^[40]。最近, 染料敏化半导体ZnO电极在太阳能电池, 特别是柔性太阳电池等的应用研究有了很大进展。Hagfeldt等^[54, 55]在基于ZnO半导体的太阳能电池的研究上得到2%的光电转换效率(AM1.5, 100 mW/cm²)。Lee等^[56]用曙红-Y敏化的ZnO太阳电池, 获得了2.4%的光电转换效率。Fujihara研究组^[57]在Zn(CH₃COO)·3H₂O的甲醇溶液中进行化学浴沉积, 经热处理得到孔径为12nm的ZnO纳米薄膜, 光电转换效率达到4.1%(AM