

电池。该敏化剂的结构式如图5.1(b)所示。

经证明菁染料在摄像术、光盘光学记录材料、激光染料、光折射材料和荧光生物传感器的应用中具有可靠的稳定性^[202]。最近，菁染料也被用作Grätzel太阳能电池并取得了一定的进展^[170, 171, 173]。另外，PACB-MPII复合物是一种具有高粘稠度的黑色膏状物且不易挥发和不易燃烧。本章我们研究了染料敏化固态纳米晶太阳能电池FTO/TiO₂/Cy8/PACB-MPII/Pt的光电特性，寻找以Cy8为敏化剂时，电解质成分的最佳配比。结果表明，MPII可有效用于DSSCs的电解质固化，通过选择新敏化剂和对器件结构进一步优化，转换效率有望进一步提高。

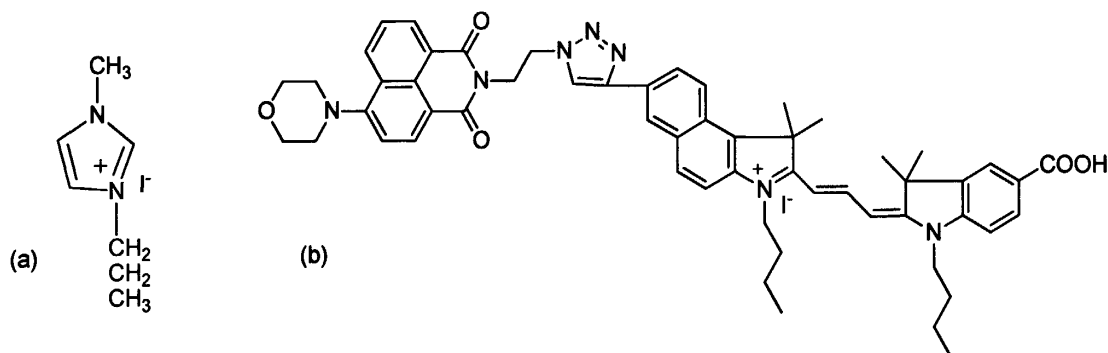


图 5.1 MPII和Cy8分子结构式(a) MPII (b)Cy8

Fig. 5.1 The molecular structures of MPII and Cy8, (a) MPII (b)Cy8

5.2 实验部分

5.2.1 实验材料

钛酸异丙酯，异丙醇，1-甲基咪唑，PACB(聚苯胺-炭黑复合物，包含20wt%聚苯胺翠绿亚胺盐)购于Sigma-Aldrich公司。N-丁基-N-(2-(6-(1-(2-(4-(4-对氧氮己环基)-1,8-萘酰亚胺))-1H-1,2,3-三唑)-N-萘基)-(3-(6-(1-丁基-6-羧基-3,3-二甲基二氢吡啶-2-内鎓盐)-2-甲基-4-己烯基))-碘化铵(Cy8)根据文献[203]合成。合成路线简示于图示5.2。Cy8和MPII的结构和纯度由NMR确定。

Cy8. ¹H NMR (500MHz, DMSO-*d*₆), δ : 10.13 (d, J = 9.1Hz, 1H), 8.57 (d, J = 7.3Hz, 1H), 8.40 (m, 2H), 8.10 (d, J = 9.0Hz, 1H), 8.79 (m, 3H), 7.65 (t, J = 7.3Hz, 1H), 7.2 (m, 1H), 7.20 (d, J = 3.5Hz, 1H), 7.16 (d, J = 4Hz, 1H), 5.46 (d, J = 8.9Hz, 1H), 4.54 (t, J = 7.1Hz, 2H), 4.27 (t, J = 7.2Hz, 2H), 3.77 (t, J = 7.1Hz, 2H), 3.23 (t, J = 5.2Hz, 4H), 2.10 (m, 2H), 1.95 (m, 4H), 1.75 (m, 2H), 1.60 (m, 4H), 1.45 (m, 2H), 1.0 (t, J = 7.2Hz, 3H)。

5.2.2 MPII 的合成^[204]

将10 g (12.2 mmol) 1-甲基咪唑加入到20ml 1,1,1-三氯乙烷中，在剧烈搅拌下，将20.7 g (12.2 mmol)碘丙烷在1h内滴入到该溶液，回流2h。然后，将得到的熔盐从热的溶液中

倒入分液漏斗中,以20mL三氯乙烷清洗三次,在旋转蒸发仪中干燥。得到: 70%, 21.5g。

MP11. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz): δ 11.0 (s, 1H), 7.47 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 4.32 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.12 (s, 3H), 2.00 (m, 2H), 1.00 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H)。

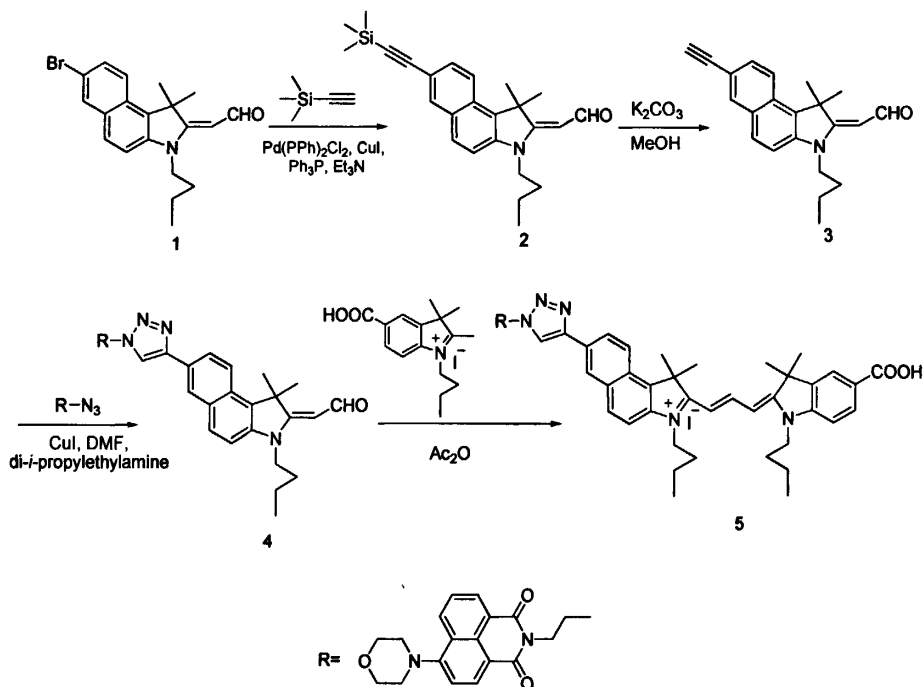


图 5.2 Cy8染料的合成路线示意图

Fig. 5.2 Synthetic route of the Cy8 dye

5.2.3 光阳极的制备及 DSSCs 的组装

1) TiO_2 纳米晶多孔膜按照 2.1.3 制备。待电极在马弗炉内温度自然冷却至 80°C 时, 将涂有 TiO_2 膜的导电玻璃切割为 4 块儿, 浸泡在 3×10^{-4} mol/L Cy8 的乙腈和乙醇 (1:1, V/V) 溶液中 12h。

2) 电解质的制备

取 30mg PACB 于玛瑙研钵中, 然后按照表 5.1 中的比例加入离子液体 MP11, 研磨均匀成为粘稠的膏状体, 也就是使用 PACB 对离子液体进行固化。制备好的电解质如图 5.3 所示。

3) DSSCs 的组装

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, 把研磨好的电解质取少量涂于工作电极上。然后将镀铂导电玻璃导电面冲下贴到电解质上, 压平。四周涂上 HY-914 树脂胶。晾干后, 测试其光电化学特性。制备好的电池如图 5.4 所示。电池在测试时外边加一面积为 0.36 cm^2 的蔽光框 (mask)。

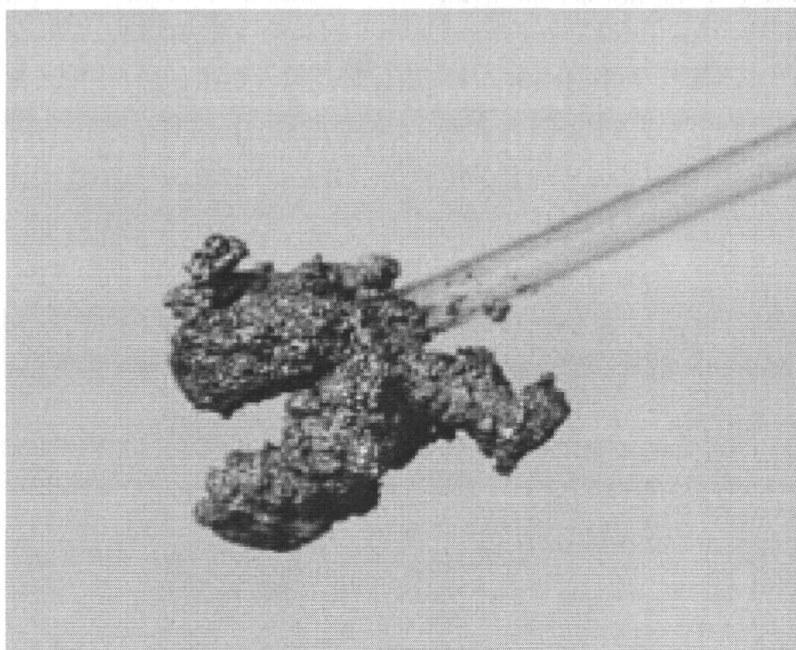


图 5.3 研磨均匀的固态电解质

Fig. 5.3 solid-state electrolyte by grinding

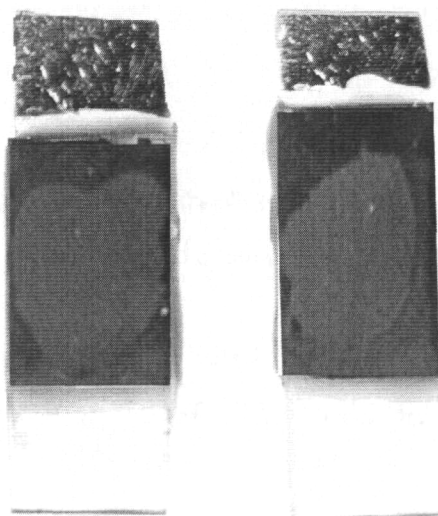


图5.4 固态电池照片

Fig. 5.4 The photo of solid-state solar cells

5.3 结果和讨论

5.3.1 染料在溶液中和吸附在 TiO_2 膜上的吸收特性

图5.5(a)所示为Cy8在溶液中和吸附在 TiO_2 膜上的吸收光谱。从溶液中的吸收光谱可以看出，化合物共轭系统的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁带中心约为585nm。摩尔消光系数为 $9.37 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。染料吸附在 TiO_2 膜上的吸收光谱为将电极浸泡在染料溶液中12h后，扣除导电玻璃和 TiO_2 膜吸收后的结果。从5.5(a)可以看出，该光谱同时发生红移和蓝移，这意

味着染料吸附在纳米晶TiO₂上会形成聚集态，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更宽^[170,171]。无论是染料的单体、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染料都可以有效地把电子注入到二氧化钛的导带，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转换。

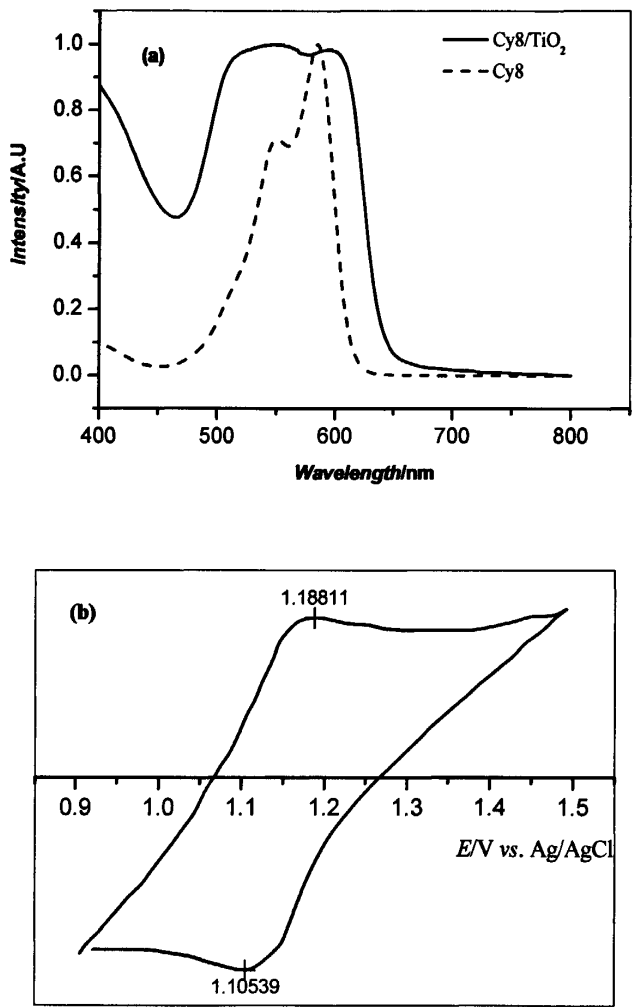


图 5.5 (a) Cy8 在 3×10^{-6} M 的乙醇溶液中和吸附在TiO₂膜上的紫外-可见吸收光谱,经归一化处理
(b) Cy8 在 0.2 mM 的乙腈溶液中的循环伏安曲线,扫描速度: 25 mV/s.

Fig. 5.5 (a) UV-Vis absorption spectra of Cy8 in 3×10^{-6} M ethanol solution and Cy8 on TiO₂ electrode, it was normalized and (b) Cyclic voltammetry of Cy8 in 0.2 mM acetonitrile solution, scan rate: 25 mV/s.

5.3.2 染料能级的确定

对TiO₂纳米晶电极的敏化，要求敏化剂染料的激发态氧化还原电位[$\phi^0(S^+/S^*)$]高于TiO₂的导带位置，以确保激发态染料到TiO₂导带的电子注入。 $\phi^0(S^+/S^*)$ 电位可以由染料的基态能级 $\phi^0(S^+/S)$ 和跃迁能隙(E_{0-0})根据方程2.1估算^[79]。其中基态能级可由循环伏安曲线确定（见图5.5(b)），激发能可由吸收光谱的边带吸收确定。

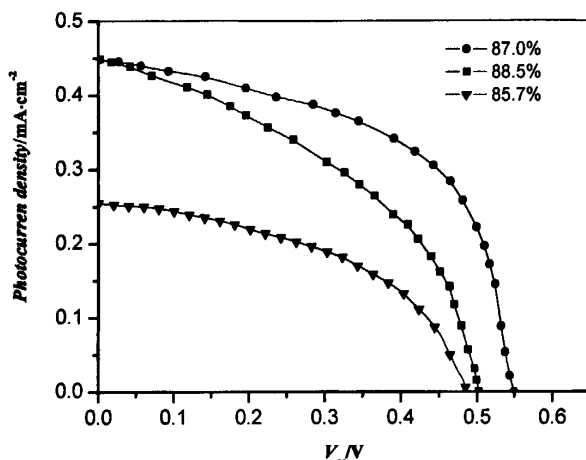


图5.6 基于在PACB-MPII电解质中不同MPII重量百分比的固态太阳能电池的光电流-电压特性曲线，测试光强为200W/m² 白光，光源为氙灯

Fig. 5.6 Photocurrent-voltage characteristics for the PACB-MPII-based solid-state solar cells as a function of the weight content (%) of MPII in the PACB-MPII layer, measured under irradiation intensity of 200W/m² white light from a xenon lamp

由图5.5(b)的循环伏安曲线可确定其氧化电位为1.37V vs. NHE (标准氢电极)。如图5.5(a)，Cy8的跃迁能隙 E_{0-0} 约为2.0eV，因此Cy8的激发态电位 $\phi^0(S^+/S^*)$ 约为-0.63V vs. NHE。所以染料Cy8的最低未占有轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)约为-3.87eV，高于TiO₂的导带底(-4.4eV)。染料Cy8的最大摩尔消光系数为 $1.32 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，远高于Ru复合物的($1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[170, 171, 173]。结果表明，染料Cy8较Ru复合物具有一定的光电转换优越性，且激发态染料到TiO₂导带的电子注入在热力学上是可能的。

5.3.3 DSSCs 的光电化学特性

为了确定使该固态DSSCs具有最高光电转换效率时的电解质成分的最佳比例，我们测试了PACB-MPII电解质中不同重量百分比MPII的电流-电压特性，见图5.6。通过调整两种成分即PACB和MPII的不同含量获得了最优的I-V特性。当MPII的重量含量为87%时电池的光电转换性能达到最佳。如表5.1所示，在200W/m²的白光下，短路电流(J_{sc})，开路电压(V_{oc})，填充因子(η)分别达到0.44mA cm⁻²，550mV，0.58，光电转换效率达到0.7%。当MPII的重量百分比为85.7%或更少时，电解质变得更加松散而难以组装电池。当增加MPII的重量含量，电解质的流动性增强，而且效率同样下降。可能是随着MPII含量的降低缩短了离子的扩散路径，而且炭黑作为载体在该系统中也起到了催化光电化

学活性的作用^[201]。所以在它们之间肯定存在一最佳配比。电解质的光电化学活性同样也归功于MPII的加入提高了电解质的导电性同时抑制了电荷从TiO₂导带与电解质或染料氧化态的复合。

以最佳配比电解质组装的太阳能电池的光电流作用谱示于图5.7。从图5.7可以看出Cy8在可见光区400-700nm可实现有效的光电转换。另一方面，光电流作用谱与紫外-可见吸收光谱(图5.4(a))非常相似。这从另一角度证明光电流的产生是由于纳米TiO₂膜上吸附的Cy8的激发态的电子注入产生的。该电池具有较低的光电转换效率，同样，IPCE值比较低，它们具有一定的对应关系。但该染料可在较宽的光谱范围内实现光电转换。

表 5.1 以氙灯为光源，在200 W/m²光强下，测试的FTO/TiO₂/Cy8/PACB-MPII/Pt电池电解质中不同MPII含量的光电特性数据

Table 5.1 Photoelectric performance and conversion efficiency of FTO/TiO₂/Cy8/PACB-MPII /Pt solid-state dye-sensitized solar cells measured under 200 W/m² white light from a xenon lamp and influence of the content of MPII (weight %) in the PACB-MPII composition on the cell performance.

MPII content	V_{oc}/V	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	ff	$\eta/\%$
88.5%	0.5	0.45	0.43	0.49
87.0%	0.55	0.44	0.58	0.70
85.7%	0.48	0.26	0.47	0.30

J_{sc} : 短路电流, V_{oc} : 开路电压, ff : 填充因子, η : 光电转换效率

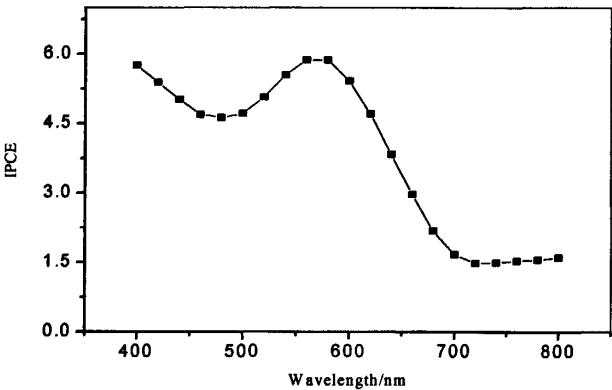


图 5.7 由最佳PACB-MPII配比的电解质组装的固态DSSCs的光电流作用谱

Fig. 5.7 Photocurrent action spectra for the PACB-MPII-based solid-state dye-sensitized solar cells with the best mixture ratio electrolyte

本工作只是对一新的固态电解质在染料敏化太阳能电池上应用的尝试，但还需要做

很多工作,比如对工作电极的结构进行优化,选取新的敏化剂、离子液体等使固态DSSCs的光电化学性能如短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率等进一步提高。

5.4 结论

我们研究了一种全新的固态电解质 PACB-MPII 复合物,并用于纯有机染料敏化的纳米晶太阳能电池,对其光电化学特性进行了系统的研究。在 200W/m^2 光强的白光下,得到短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(ff)分别为 0.44mA cm^{-2} 、 550mV 和 0.58 ,光电转换效率达到 0.7% 。这种电解质的最大优势是不易挥发、不易燃烧且电池容易封装。

第 6 章 基于纳米 SiO_2 的准固态电解质在染料敏化太阳能电池中的应用

6.1 引言

染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池(DSSCs)由于其高的光电转换效率和低的生产成本而引起广泛关注^[6, 9, 74, 221, 222]。但是因为电解质的挥发以及电解质和染料的降解等问题限制了它们进一步的商业化应用。为了解决这些问题,人们研究了对 DSSCs 电解质的固化和准固化,包括以 p-型无机半导体(CuI, CuSCN 等)^[149, 151, 223, 224], 有机空穴传输材料^[155, 170, 197, 225], 离子聚合物^[226, 227]和室温离子液体(RTILs)^[128, 145, 228-230]等取代液体电解质等途径。对于全固态 DSSCs, 由于其低的光电转换效率而限制了对其进一步的应用研究。最近,人们把目光转向准固态 DSSCs, 尤其是室温离子液体准固态电解质, 它们的优越性在于其热稳定性好、几乎不挥发、高的离子导电性、非常低的蒸气压和宽的电化学窗口等^[128]。Grätzel 等将离子液体成功应用于准固态 DSSCs 的研究, 与高沸点溶剂 3-甲氧基丙腈配合使用在全光谱太阳光下光电转换效率达到 7%, 在没有使用高沸点溶剂的情况下达到 6.1%^[128]。Stathatos 等通过溶胶-凝胶法用二氧化硅固化由离子液体 1-甲基-3-丙基咪唑碘、曲拉通 X-100 和碳酸丙烯酯组成的混合物得到有机/无机凝胶电解质, 最佳光电转换效率达到 5.4%^[228]。Kubo 等利用离子液体, 1-烷基-3-甲基咪唑碘(烷基为: C3-C9), 在使用和未使用低分子量凝胶剂的情况下组装了 DSSCs。使用 1-己基-3-甲基咪唑碘(HMImI)制备的准固态 DSSCs 得到最高光电转换效率 5.0%^[229]。

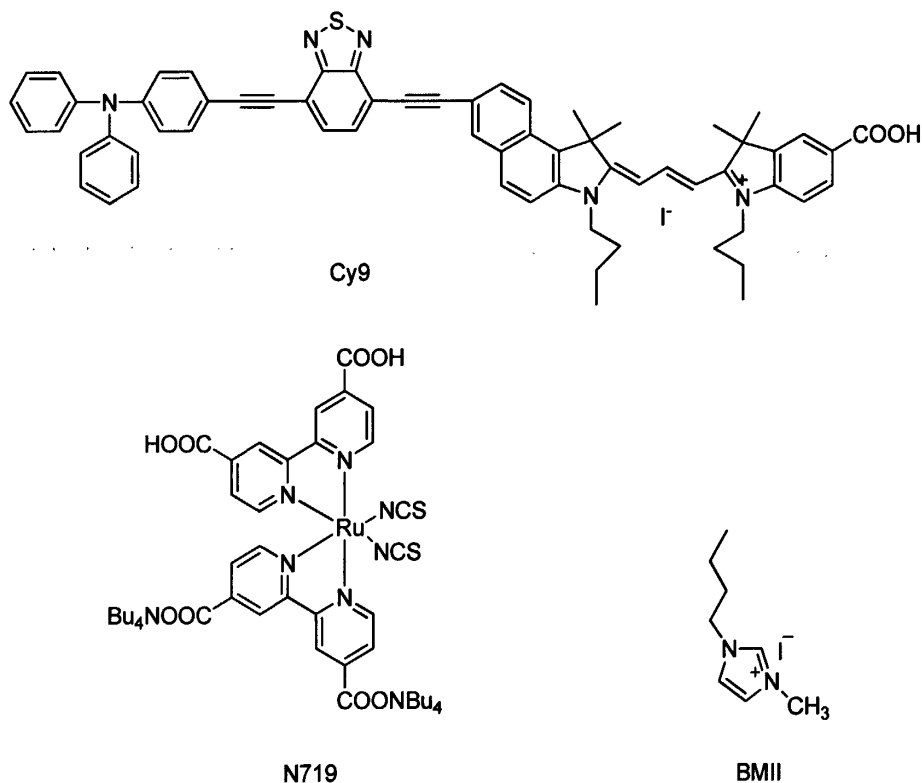
根据他们的研究, 使用亲水性气相法纳米 SiO_2 例如 Aesol 200 型纳米 SiO_2 可成功实现对离子液体的固化并用于准固态 DSSCs 的研究。在我们的工作中, 使用疏水性气相法纳米 SiO_2 R974 成功固化了 1-丁基-3-甲基咪唑碘(BMII, 见图式 6.1), 在没有使用任何高沸点溶剂的情况下制备了一系列新的准固态电解质。并且, 我们将它们应用于菁染料(Cy9)以及 N719(见图式 6.1)敏化的太阳能电池, 后者在全光谱光下得到的最佳转换效率接近 6%。

6.2 实验部分

6.2.1 实验原料

4-叔丁基吡啶(t-BP)购于 Aldrich。硫氰酸胍购于 Fluka。其他溶剂及化学试剂除第 2 章提到的外均购于国药化学试剂有限公司。所有溶剂及试剂均为分析纯, 未经进一步处理而直接使用。气相法纳米 SiO_2 (R974, 12nm) 由德固赛公司友情赠送。1-丁基-3-甲基咪唑碘(BMII)根据文献^[199]合成。其结构和纯度由 NMR 确定。

BMII. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 9.71 (s, 1H), 7.50 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 4.20 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 1.75 (m, 2H), 1.25(m, 2H), 0.80(t, $J = 7.3$ Hz, 3H)



图式 6.1 染料 Cy9 和 N719 的分子结构式

Scheme 1. Molecular structures of Cy9 and N719

6.2.2 纳米 TiO_2 胶体分散系及纳米晶 TiO_2 多孔膜电极的制备[9]

纳米晶多孔膜的制备使用商业 TiO_2 (P25, 德国赛 AG, 德国)。为了将聚集的 TiO_2 颗粒分散开, 取 12g P25 粉末于玛瑙研钵中, 加少量水 (4mL), 在这少量水中提前加入 0.4mL 乙酰丙酮。乙酰丙酮是一种较强的配位体和稳定剂, 对 TiO_2 颗粒具有很好的分散作用^[231]。然后仔细的研磨, 这些混合物先是呈粘状膏体, 继续研磨, 当这种粘状膏体被强的剪切力分散开时, 一边研磨一边再缓慢加入 16mL 水对其进行稀释。稀释好后得到白色胶体, 最后再加入 0.2mL 表面活性剂——Triton X-100。Triton X-100 作为一种优异的表面活性剂, 润湿剂, 不但能增加 TiO_2 胶体的粘稠度, 还能够抑制 TiO_2 纳米晶在焙烧过程中的聚集, 改善成膜的均匀性。将清洗干净的导电玻璃 (2cm×5cm) 四个边缘分别贴上胶带 (≈40 μm 厚, 3M), 这样既可以控制 TiO_2 膜的厚度又可以为电池测试预留接线部位, 其中导电玻璃窄边覆盖的胶带宽度约为 0.5-0.6cm, 宽边约为 0.1-0.2cm。在导电玻璃窄边的胶带上滴加几滴上述胶体 (约 5 μL/cm²), 用玻璃棒沿胶带展开, 将多余的胶体赶到玻璃以外。在红外灯下烘干或在干燥环境下自然晾干, 得到半透明白色膜。将电极放入马弗炉内在 450° C 下煅烧 30 分钟。自然冷却。电极在用于组装太阳能电池以前还需要用 TiCl_4 水溶液进一步沉积 TiO_2 以改善膜的性能。 TiCl_4 水溶液的制备见 2.1.2。将电极置于密闭容器内, 以上述 TiCl_4 溶液滴加到膜覆盖的部位, 并使膜完全浸