

- [9] G. Wolfbauer, A. M. Bond, J. C. Eklund, D. R. MacFarlane, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 70, 85 (2001).
- [10] H.X. Wang, B.F. Xue, Z.X. Wang, Q.B. Meng, X.J. Huang, L.Q. Chen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A302 (2004).
- [11] B.F. Xue, H.X. Wang, Y. S. Hu, H. Li, Z.X. Wang, Q. B. Meng, X. J. Huang, L. Q. Chen, O. Sato, A. Fujishima, *Chin. Phys. Lett.*, 21, 1828 (2004).
- [12] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, 1168 (1996).
- [13] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3772 (2000).
- [14] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 102, 3667 (2002).
- [15] H. Paulsson, M. Berggrund, E. Svantesson, A. Hagfeldt, L. Kloo, *Sol. Energy Mat. Solar Cells*, 82, 345 (2004).
- [16] M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1613 (2001).
- [17] P.M. Sommeling, M. Späth, H.J.P. Smit, N.J. Bakker, J.M. Kroon, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 137 (2004).
- [18] J. W. Wilson, I.J. Worrall, *J. Chem. Soc. A*, 316 (1968).
- [19] *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J. C. Bailar Jr., H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, Eds.; Pergamon, Oxford, 1973; Vol.3.
- [20] URL: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)
- [21] M. Baaz, V. Gutmann, In *Friedel-Crafts and Related Reactions*; G. A. Olah, Eds.; Interscience Publishers: New York, 1963; Vol.1.
- [22] G.M. Begun, C.R. Boston, G. Torsi, G. Mamantov, *Inorg. Chem.*, 10, 886 (1971).
- [23] C. Aubauer, G. Engelhardt, T.M. Klapötke, A. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1729 (1999).
- [24] *Lange's Handbook of Chemistry*, J.A. Dean, Ed.; McGraw-Hill Inc., New York, 1998.
- [25] Z. Kebede, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mat. Solar Cells*, 57, 259 (1999).
- [26] I.R. Beattie, J.R. Horder, *J. Chem. Soc. A*, 2655 (1969).
- [27] D.M. Adams, R.G. Churchill, *J. Chem. Soc. A*, 697 (1970).
- [28] *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley, John Wiley & Sons, Inc.: New York, London, Sydney, Toronto, 1974; Chap.3.
- [29] R.E. Hester, R.A. Plane, *Spectrochimica Acta*, 23A, 2289 (1967).
- [30] S.A. Al-Baldawi, M.H. Brooker, T.E. Gough, D.E. Irish, *Can. J. Chem.*, 48, 1202 (1970).

- [31]N. Abe, M. Ito, *J. Raman Spectrosc.*, 7, 161 (1978).
- [32]H. Kanno, S. Yamauchi, *J. Raman Spectrosc.*, 24, 403 (1993).
- [33]D.E. Bergeron, P.J. Roach, A.W. Castleman Jr., N.O. Jones, S.N. Khanna, *Science*, 307, 231 (2005).
- [34]A.K. Abdul-Sada, A.M. Greenway, K.R. Seddon, T. Welton, *Org. Mass Spectrom.*, 27, 648 (1992).
- [35]A.K. Abdul-Sada, A.M. Greenway, K.R. Seddon, T. Welton, *Org. Mass Spectrom.*, 28, 759 (1993).
- [36]S.P. Wicelinski, R.J. Gale, K.M. Pamidimukkala, R.A. Laine, *Anal. Chem.*, 60, 2228 (1988).
- [37]T. D. Lee, W.R. Anderson Jr.; G. D. Daves Jr. *Anal. Chem.*, 53, 304 (1981).
- [38]S.D. Hanton, *Chem. Rev.*, 101, 527 (2001).
- [39]M.L. Pacholski, N. Winograd, *Chem. Rev.*, 99, 2977 (1999).
- [40]URL: [http://www.albanynanotech.org/Programs/metrology/pdf/PHI\\_6300.pdf](http://www.albanynanotech.org/Programs/metrology/pdf/PHI_6300.pdf)
- [41]G. Franzen, B.P. Gilbert, G. Pelzer, E. DePauw, *Org. Mass Spectrom.*, 21, 443 (1986).
- [42]*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, A.J. Bard, L.R. Faulkner; 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc. 2003.
- [43]URL:<http://jchemed.chem.wisc.edu/JCESoft/CCA/CCA3/MAIN/METALI1/PAGE1.HTM>
- [44]H. Kusama, Y. Konishi, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mat. Solar Cells*, 80, 167 (2003).
- [45]A. Chandra, *J. Chem. Phys.*, 113, 903 (2000).

## 第六章 大面积染料敏化太阳能电池的研究

染料敏化太阳能电池与常规硅太阳能电池相比,具有原料丰富、制备工艺简单、转化效率较高等优点,是一种有巨大产业化前景的绿色电池。包括我国在内的很多国家都在染料敏化太阳能电池的研究上投入巨资。如欧洲的焦耳计划、Nanomax 项目,日本的 COE 和 NEDO 项目,我国科技部的 863 和 973 计划、国家自然科学基金委和中科院知识创新项目等。最近,大面积染料敏化太阳能电池也成为很多研究机构和公司竞相研究的热点。国际上,瑞士联邦工学院(EPFL)的 Grätzel 研究组[1]、Solaronix 公司和 Greatcell 公司,澳大利亚 STI(Sustainable Technology International)公司和 Dyesol 公司[2, 3]、美国的 Konarka 公司、Kodak 和 GE 公司[4, 5]、德国的 INAP (Institut für Angewandte Photovoltaik GmbH)和 Fraunhofer Institute of Solar Energy Systems[6], 荷兰的 ECN (Energy Center Netherlands)[7, 8], 英国的 Imperial College London[9], 瑞典的 Ångström Solar Center[10], 日本的 Sharp, Toshiba, Hitachi, Toyada, Fujikura, Fuji Film[11-15]等研究机构和公司都投入很大的人力和财力对大面积染料敏化太阳能电池进行研究。在国内,也有很多研究所和大学在从事这方面的研究[16-18]。我们研究组对于大面积染料敏化太阳能电池也进行了很多研究和尝试[19-22]。

与硅太阳能电池相同,大面积染料敏化太阳能电池面临的一个问题是随着电池面积的增大,电池的效率很快降低。这主要是由于导电层电阻太大的缘故,需要在电极上沉积适当的集流引线。同时为了获得较大的电流和电压,还需要把电池进行串连和并联,这就需要合理地设计电池和电池组。另一个要面临的问题是电池的封装,这是保证电池长期稳定工作的前提。

在前几章对小面积电池研究的基础上,本论文进一步开展了大面积电池的制备与研究。主要包括电池形状的设计、二氧化钛薄膜的制备、集流引线及保护层的沉积、对电极的制备、电池封装与测试等。

### 6.1 大面积染料敏化太阳能电池的制备与研究

#### 6.1.1 实验部分

二氧化钛多孔膜光阳极的制备:丝网印刷二氧化钛薄膜→烧结→制备集流引线→烧结→浸泡染料;

、 阴极:用喷雾设备制备热解铂对电极→烧结→制备集流引线→烧结;

电解质：为了便于大面积染料敏化太阳能电池的封装，我们采用准固态电解质，主要成分为：1-己基-3-甲基咪唑碘，碘单质，凝胶剂等；

电池组装：在阳极涂覆电解质后，将阴极、阳极组装在一起，封装；

电池测试：在模拟太阳光条件下( $\text{AM1.5}$ ,  $100\text{mWcm}^{-2}$ )，用恒电流电位仪测量。为测量电池的长期稳定性，分别测量了电池封装后不同时间电池的性能。

## 6.1.2 结果与讨论

### 6.1.2.1 电池面积的影响

表 6.1 不同面积电池的光电性能比较

| 电池面积 ( $\text{cm}^2$ ) | $V_{oc}$ (mV) | $I_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ | FF (%) | $\eta$ (%) |
|------------------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| 0.15                   | 617.5         | 12.4                            | 63.6   | 4.87       |
| 2.0                    | 613.1         | 9.5                             | 57.7   | 3.36       |
| 12.0                   | 611.6         | 3.1                             | 39.5   | 0.75       |

表 6.1 中比较了不同面积电池的光电性能。由表可以看到，随着电池面积的增大，电池性能迅速变差。主要表现在短路电流、填充因子和效率的变化上。 $0.15\text{cm}^2$  电池的短路电流可以达到  $12.4\text{mAcm}^{-2}$ ， $2\text{cm}^2$  电池的短路电流降到了  $9.5\text{mAcm}^{-2}$ ，而  $12\text{cm}^2$  电池的短路电流却只有  $3.1\text{mAcm}^{-2}$ 。填充因子也分别由 63.6% 降至 57.5% 和 39.5%，因此电池效率也随电池面积的增大迅速降低。短路电流和填充因子的减小主要是由于电池内阻随着导电衬底面积的增大而迅速增大。可见，随着电池面积的增大，必须采取适当的措施来降低电池的内阻。在常规的硅太阳能电池中，采取了沉积很密、很细的锡导线作为集流引线来降低内阻，另外还引入 Bus Bar 和 Finger 来优化锡线的设计。这些技术都可以应用在大面积染料敏化太阳能电池上，但还需根据染料电池的自身特点做适当的改进。

### 6.1.2.2 集流引线的作用

表 6.2 集流引线对于大面积染料敏化太阳能电池的影响

| 电池面积 ( $\text{cm}^2$ ) | 有无集流引线 | $V_{oc}$ (mV) | $I_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ | FF (%) | $\eta$ (%) |
|------------------------|--------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| 12.0                   | 无      | 611.6         | 3.1                             | 39.5   | 0.75       |
| 12.0                   | 有      | 627.4         | 5.9                             | 51.7   | 1.91       |

表 6.2 显示了集流引线对大面积电池的影响。没有集流引线时，电池的四个参数都较差，特别是短路电流和填充因子，分别为  $3.1\text{mAcm}^{-2}$  和 39.5%。如上分析，短路电流和填充因子的减小主要是由于电池内阻随着导电衬底面积的增大而迅速增大。沉积集流

引线后,电池的短路电流和填充因子都有了明显的改善,短路电流提高到了  $5.9 \text{ mAcm}^{-2}$ , 是没有集流引线时的 1.9 倍;填充因子也由原来的 39.5% 提高到了 51.7%, 电池的总体效率达到 1.91%, 所以,大面积染料敏化太阳能电池必须沉积集流引线才能达到较好的效果。

### 6.1.2.3 电池稳定性测试

染料敏化太阳能电池的稳定性是实现电池商品化的关键。我们对组装的大电池进行了简单的稳定性测试。发现刚组装好的电池性能比较差,这可能是由于离子液体准固态电解质粘度比较大,不太容易渗透进二氧化钛薄膜并对其充分浸润,因此被激发的染料不能迅速被还原,电池中暗电流较大,因此电池性能不理想。在室温下放置约几个小时后电池性能有了较大的提高,并趋于稳定。这是因为电解质充分浸润二氧化钛薄膜,有效地阻止了暗电流的产生。在我们现有的封装条件下,电池的性能可以保持约六个月,然后电池效率略有降低,这可能是由于电池封装工艺不够理想,导致电池中碘的挥发及空气和水分的渗入,因此大面积电池还需要进一步改进和研究。

## 6.2 本实验室大面积电池研究历程与成果

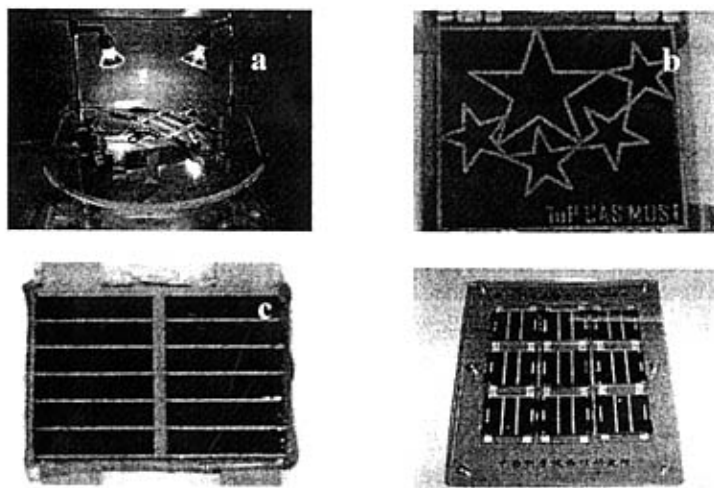


图 6.1 大面积电池: a. 电池驱动小风扇旋转; b. 五星设计 (IoP, CAS, MOST 分别代表物理所、中科院和科技部); c. 封装好的电池; d. 电池阵列

我们实验室不断改进和优化大面积电池的结构设计、制备工艺,先后设计了几种不同的电池,电池的面积和效率不断提升,并且拥有自主知识产权。另外,我们还设计了电池阵列,图 6.1 是我们设计制作的大面积电池。2005 年 5 月,在美国亚里桑那州举办

的英特尔国际科学与工程大奖赛(Intel ISEF)中,我们设计的“五星红旗”染料敏化太阳能电池(图 6.1b)获物理类二等奖。我们设计的大面积染料敏化太阳能电池及电池阵列(图 6.1c 和 d)在 2005 年 10 月国家“十五”计划重大科技成就展和 2006 年 1 月科技创新重大成就展中展出,得到领导和专家们的一致好评。

我们小组对大面积染料敏化太阳能电池的研究有了一个良好的开端。这种研究还需要不断地进行下去。电池制备过程中的一些技术问题还需要进一步解决,如集流引线的选择与保护、染料浸泡的大规模化、大的对电极的制备、电池的封装等问题。一些新的挑战也需要我们责无旁贷地去迎接,如实现电池制备由炉批式(batch fashion)到滚轴式(roll-to-roll fashion or continuous fashion)转变、二氧化钛膜的低温(低于  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ )或室温结晶成膜、柔性电池的制备等。电池的稳定性测试上也还需要做很多工作,比如对于电池热稳定性、光稳定性、光热混合稳定性、温度冲击、耐候性等测试。

因此染料敏化太阳能电池要走向真正的实用化和商业化还需要一定的时间。这期间需要 we 和全世界的科学家、工程师们一起,为实现染料敏化太阳能电池的大规模应用而广泛合作,共同奋斗。

#### 参考文献:

- [1] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nature Mater.* 2, 402 (2003).
- [2] Robert S. Service, *Science*, 300, 1219 (2003).
- [3] Gavin E. Tulloch, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 209 (2004).
- [4] R.D. McConnell, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 6, 273, (2002).
- [5] URL: [www.konarka.com](http://www.konarka.com)
- [6] A. Hinsch, J.M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 9, 425 (2001).
- [7] P.M. Sommeling, M. Späth, H.J.P. Smit, N.J. Bakker, J.M. Kroon, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 137 (2004). Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells
- [8] M. Späth, P. M. Sommeling, J. A. M. van Roosmalen, H. J. P. Smit, N. P. G. van der Burg, D. R. Mahieu, N. J. Bakker and J. M. Kroon, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11, 207 (2003).

- [9] J.R. Durrant, S.A. Haque, *Nature Materials*, 2, 362 (2003).
- [10] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist, A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A*, 145, 107 (2001).
- [11] Shinji Murai, Satoshi Mikoshiba, Hiroyasu Sumino, Shuzi Hayase, *J. Photobio. Photochem. A*, 148, 33 (2002).
- [12] K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 193 (2004).
- [13] Hiroshi Matsui, Kenichi Okada, Takuya Kawashima, Tetsuya Ezure, Nobuo Tanabe, Ryuji Kawano, Masayoshi Watanabe, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 129 (2004).
- [14] Satoshi Uchida, Miho Tomiha, Hirotugu Takizawa, Masahide Kawayara, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 93 (2004).
- [15] Dongshe Zhang, Tsukasa Yoshida, Ken Furuta, Hideki Minoura, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 159 (2004).
- [16] L. Wang, S.B. Fang, Y. Lin, X.W. Zhou, M.Y. Li, *Chem. Comm.* 5687 (2005).
- [17] Y.S. Chen, Z.H. Zeng, C. Li, W.B. Wang, X.S. Wang, B.W. Zhang, *New J. Chem.*, 29, 773 (2005).
- [18] Songyuan Dai, Jian Weng, Yifeng Sui, Chengwu, Shi, Yang Huang, Shuanhong Chen, Xu Pan, Xiaqin Fang, Linhua Hu, Fantai Kong, Kongjia Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 84, 125 (2004).
- [19] H. X. Wang, H. Li, B. F. Xue, Z. X. Wang, Q. B. Meng, L. Q. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6394 (2005).
- [20] B.F. Xue, H.X. Wang, Y. S. Hu, H. Li, Z.X. Wang, Q. B. Meng, X. J. Huang, O. Sato, L. Q. Chen, A. Fujishima, *Photochem. Photobio. Sci.* 3, 918 (2004).
- [21] B.F. Xue, H.X. Wang, Y. S. Hu, H. Li, Z.X. Wang, Q. B. Meng, X. J. Huang, L. Q. Chen, O. Sato, A. Fujishima, *Chinese Phys. Lett.* 21, 1828 (2004).
- [22] H.L. An, B.F. Xue, D.M. Li, H. Li, Q. B. Meng, L. Guo, L.Q. Chen, *Electrochem. Comm*, 8, 170 (2006).

## 第七章 总结与展望

本论文主要讨论了两方面内容,一是  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备与研究,这是研究染料敏化太阳能电池的基础;二是电解质的制备与研究,包括固体电解质、离子液体电解质、液体电解质和凝胶电解质。本论文的第二章到第六章的主要内容包括:

1. 二氧化钛薄膜制备方法的选择、制备条件的优化研究与表面修饰改性;
2.  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质及其与  $\text{SiO}_2$ 、离子液体形成的复合电解质的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用研究;
3. 通过在离子液体 HMII 中加入不同固体电解质添加剂,如  $\text{CuI}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 、 $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  等形成复合电解质来改善染料敏化太阳能电池的性能;
4. 环境友好的  $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$  离子液体电解质及  $\text{LiI}$ -乙醇体系液体和准固体电解质的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用研究;
5. 新型的基于碘化铝的电解质的制备与研究。

本章主要对第二章到第六章的内容进行概括与总结,并展望  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜、电解质及染料敏化太阳能电池的进一步发展。

### 7.1 $\text{TiO}_2$ 多孔薄膜电极

染料敏化太阳能电池中最核心的组成部分是染料。但是,在染料一定的情况下,电池的性能在很大程度上决定于  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜的性能。研究染料敏化太阳能电池首先应该解决  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备问题。虽然逐层沉积法和刮涂法制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜的性能很不错,但这两种方法的重复性都不能满足大规模制备  $\text{TiO}_2$  薄膜的要求。本文应用了丝网印刷技术沉积  $\text{TiO}_2$  薄膜,这种方法需要的设备简单,而且操作方便,效率高,制备的薄膜效果好。本文通过调节浆料浓度、添加剂的种类和用量、烧结温度、沉积次数等参数优化了  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜电极的制备工艺,并通过扫描电镜、比表面测试、光电性能测试等表征手段研究了所制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜。实验证明,丝网印刷法制备的  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜有良好的光电性能,可以满足染料敏化太阳能电池的要求。另外,本文还通过  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{MgO}$  对  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜的表面进行了修饰改性,这些表面修饰改性可以提高短路电流或开路电压,明显改善电池性能。

主要内容总结如下:

1. 通过对比不同的制备  $\text{TiO}_2$  薄膜的方法,选用了丝网印刷技术制备  $\text{TiO}_2$  多孔膜;

2. 制备了便于丝网印刷的纳米 $\text{TiO}_2$ 浆料, 其中纳米 $\text{TiO}_2$ 粉末的浓度为40 %时效果最好, 此时染料敏化太阳能电池光电转换效率可以达到5.29%。
3. 对比了TX-100、RAC、PEG-600和PEG-800等几种不同添加剂对 $\text{TiO}_2$ 浆料和薄膜的影响。发现RAC的加入可以进一步分散 $\text{TiO}_2$ 颗粒, 使 $\text{TiO}_2$ 薄膜更加均匀细腻, 并可以使电池的效率提高到6.31 %。实验证明, RAC含量为5 %时电池效果最好。
4. 研究了 $\text{TiO}_2$ 多孔膜制备工艺对光阳极和电池性能的影响, 这包括多孔膜的烧结温度、烧结时间以及厚度等, 结果发现三层 $\text{TiO}_2$ 膜(约10-12微米), 在480°C烧结25~30min制备的二氧化钛多孔膜具有最优的性质。
5. 选用适当浓度的四氯化钛和乙酸镁溶液对 $\text{TiO}_2$ 多孔膜进行修饰改性。 $\text{TiCl}_4$ 溶液处理可以使染料敏化太阳能电池的光电流有一定的提高,  $\text{TiCl}_4$ 水溶液的最佳浓度为0.10 mol/L;  $\text{MgO}$ 处理 $\text{TiO}_2$ 多孔膜可以明显提高电池的开路电压, 其最优浓度为0.08mol/L。对修饰改性后的薄膜进行了表征, 探讨了改性作用的机理。

## 7.2 电解质

在电解质方面, 本文先讨论了两种  $\text{LiI}$  与醇形成的加成化合物。这两种加成化合物在室温下分别呈现固体和液体状态, 而且从结构上看, 这两种化合物都是由较大的阳离子和阴离子组成的:  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^+[\text{I}^-]$  和  $[\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^+[\text{I}^-]$ 。较大的阳离子的迁移能力一般小于小的阴离子, 这有利于碘离子的传导。 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$  在染料敏化太阳能电池中的成功应用证明了我们的设想。另外, 我们小组通过对  $\text{LiI}$  与 3-羟基丙腈(HPN)形成的化合物进行电池性能测试、单晶结构表征和理论计算证明了  $\text{LiI}$  与 HPN 形成的化合物是碘离子导体, 其在染料敏化电池中的应用取得了很好的效果[1]。这些碘离子导体的发现与应用有利于染料敏化太阳能电池基础研究和应用研究的进一步发展。

在实际实验中, 固体电解质  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  很难取得令人满意的光电性能。这是由于  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  结晶速度太快, 形成的晶体太大, 不能填充到  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜的空隙中。因此电解质层与  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜不能形成良好的接触, 染料不能被有效地还原。纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒的加入可以有效地抑制晶体生长, 明显改善电解质层和  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜的接触界面, 因此可以大幅度地提高电池的性能。

此外, 固体电解质与离子液体形成的复合电解质也是本论文的一个主要工作, 主要包括在固体电解质中加入离子液体作为添加剂和在离子液体中加入固体电解质作为添加剂。将离子液体作为添加剂加入固体电解质可以进一步改善电解质层与  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜的接触界面; 将固体电解质作为添加剂加入离子液体中能明显提高染料敏化太阳能电

池的性能。

在  $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$  加成化合物的启发下, 本论文进一步优化了环境友好的  $\text{LiI}$ -乙醇体系电解质, 并通过在液体电解质中加入纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒, 制备了准固体电解质。这种准固体电解质不仅保持了  $\text{LiI}$ -乙醇体系电解质对环境友好的优点, 而且有效地缓解了溶剂的挥发, 对促进其实际应用更为有利。

此外, 本论文制备并研究了一种新型的、环境友好的基于碘化铝的电解质。这种电解质通过铝和碘在溶剂中的原位反应来制备, 具有原料丰富廉价、制备方法简单的优点。用乙醇作为溶剂的碘化铝电解质应用于染料敏化太阳能电池可以取得 5.9 % 的光电转化效率。

主要内容总结如下:

1. 首次将  $\text{LiI}$  与甲醇形成的加成化合物  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质应用于染料敏化太阳能电池。这种固体电解质具有无色透明、电导率高等优点, 适合于作为染料敏化太阳能电池的电解质。用这种固体电解质组装的电池, 取得了 1 % 的转化效率。通过加入纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒作为  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  的晶体生长抑制剂, 明显改善了电解质层与二氧化钛薄膜之间的界面接触, 使电池效率达到 2.7 %。在  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  固体复合电解质中加入离子液体形成复合电解质, 可以进一步提高电池的光电转化效率, 达到 4 % 以上。此外将 EMII 加入  $\text{LiI}(\text{HPN})_4\text{-SiO}_2$  复合固体电解质体系也可以明显提高电池的性能。
2. 把  $\text{CuI}$  作为添加剂加入离子液体 HMII 中。发现  $\text{CuI}$  的加入会降低电池的开路电压, 提高电池的短路电流, 总的效果是电池的效率由 3.5 % 提高到 4.5 %。这是因为由于 HMII 中存在  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  在二氧化钛颗粒表面吸附, 引起二氧化钛的电子接受态向正方向移动, 从而使电池的电压减小, 同时使电子注入的速率与效率增大, 因此光电流变大。在 HMII 中加入  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  也有利于电池效率的提高, 但其机理与加入  $\text{CuI}$  不同。
3. 制备了  $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$  离子液体电解质, 并将其应用于染料敏化太阳能电池。这种电解质具有环境友好、光电性能好的特点, 用其组装的染料敏化太阳能电池光电转化效率达到 4.9 %。在  $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$  离子液体电解质的基础上, 研究制备了无毒环保的新型  $\text{LiI}$ /乙醇体系液体电解质, 通过研究其组成, 包括  $\text{LiI}$  的浓度、 $\text{I}_2$  的添加量和 4-叔丁基吡啶的浓度, 对电解质及电池性能的影响, 优化得到了电解质的最佳配比:  $\text{LiI}$  1.7mol/L,  $\text{LiI}$  与  $\text{I}_2$  的摩尔比为 100:1, 4-叔丁基吡啶浓度为 1.0mol/L。用其组装

的染料敏化太阳能电池具有最好的光电性能,效率达到 6.3 %。在此  $\text{LiI}$ /乙醇液体电解质中加入纳米  $\text{SiO}_2$  制备了  $\text{LiI}$ /乙醇/ $\text{SiO}_2$  体系准固态或固态电解质。其中  $\text{SiO}_2$  含量为 5 %的准固态电解质表现出良好的光电性质,用其组装的电池的效率与液体电解质相当,达到了 6.1 %。这种准固态电解质在保持液体电解质优点的同时,缓解了电解质的挥发、泄漏、封装等问题,更具有发展前景。

4. 在乙醇和 MPN 中,原位制备了  $\text{AlI}_3$  电解质,并将其应用于染料敏化太阳能电池,取得了较高的转化效率。通过实验证明在乙醇中  $\text{AlI}_3$  以离子形式存在。这种原位制备的  $\text{AlI}_3$  电解质性能优于商品的  $\text{AlI}_3$ , 因此避免了使用对水非常敏感的、昂贵的  $\text{LiI}$  和商品  $\text{AlI}_3$ , 其原料价格便宜、简单易得,制备方法简单,且可以乙醇作为溶剂,对环境和人的健康危害较小。

### 7.3 染料敏化太阳能电池发展展望

能源危机和环境污染使人类更加重视太阳能的开发与利用。染料敏化太阳能电池的出现为人类利用太阳能提供了一种新的途径,这种电池的突出优点是原料丰富、成本低廉、制备工艺简单,转化效率较高,是目前光伏领域最受关注的“Top Ten”太阳能电池之一[2]。

目前,染料敏化太阳能电池的基础与应用研究取得了众多卓有成效的成果,但其产业化、商品化仍然存在很多技术难题。长期稳定性问题是实现染料敏化太阳能电池商品化必须解决的问题。对于电池性能的衰减问题,一般认为是由于电解质的挥发与泄漏引起的。也有人认为封装技术并不是本质的技术问题,性能衰减是由电池中本身的反应决定的,要提高长期稳定性,必须对电池的衰减机理和电解质组分的化学平衡有更深入的理解[6, 7]。最近关于染料敏化太阳能电池的长期稳定性的研究已经取得了一些令人瞩目的成果[3-7],这些工作对电池的测试时间都在 1000 小时以上,有的达到 8300 小时。实验证明,强光照射对于染料敏化太阳能电池影响不大,在 2.5 个太阳下对电池照射 8300 小时(相当于室外 10 年时间),电池性能仍然保持比较稳定。一般情况下,染料敏化太阳能电池对紫外线比较稳定,在有简单的紫外线过滤层存在下,可以保证 10 年的稳定性。电池在  $60^\circ\text{C}$  下稳定 2000 小时的结果同样令人鼓舞[6]。在  $85^\circ\text{C}$  和 1 个太阳的测试条件下,电池性能会有较大的降低[7]。但这种苛刻的条件在实际应用中很少出现。所以总的来说,电池的性能还是比较稳定的。在目前的技术条件下,开发一些小功率、适合于室内或小规模应用的电池是不成问题的。

发展柔性衬底上的染料敏化太阳能电池也是染料敏化太阳能电池的一个发展方向。

这种电池具有价格更便宜、重量小、柔软灵活、可移动、可以随时随地供电等优点，有着广阔的应用前景[8]。在这方面很多公司和研究机构都作出了很多努力。Konarka 公司在这方面投入巨资进行实用化和产业化研究，但要实现商品化仍需要做很多工作。

最近，澳大利亚 STI 公司建成了世界上第一个，也是迄今为止独一无二的面积为  $200\text{m}^2$  的染料敏化太阳能电池示范屋顶，充分显示了染料敏化太阳能电池的光明前景[9]；荷兰能源研究中心(ECN)制备了高效率的大面积的电池：8.18 % ( $2.5\text{cm}^2$ )、5.8 % ( $100\text{cm}^2$ ，平均 4.5%)，并建成了染料敏化太阳能电池的半自动化生产线，实现了重复性很好的电池生产[10, 11]；夏普(Sharp)公司  $1\text{cm}^2$  电池的效率达到 10.4 %，这是目前  $1\text{cm}^2$  电池最高的效率[2]；德国 INAP 的  $141\text{cm}^2$  电池的效率为 4.7 % [2]；中科院等离子所建成了 500W 染料敏化太阳能电池示范电站[12]。这些成果的取得使人们对染料敏化太阳能电池的产业化充满信心，预计在未来几年内将会有商业产品问世。染料敏化太阳能电池也必将在未来太阳能电池领域占有一席之地。

#### 参考文献：

- [1] H. X. Wang, H. Li, B. F. Xue, Z. X. Wang, Q. B. Meng, L. Q. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6394 (2005).
- [2] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, Y. Hisikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 14, 45 (2006).
- [3] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nature Mater.* 2, 402 (2003).
- [4] Robert S. Service, *Science*, 300, 1219 (2003).
- [5] Gavin E. Tulloch, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 209 (2004).
- [6] A. Hinsch, J.M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 9, 425 (2001).
- [7] P.M. Sommeling, M. Späth, H.J.P. Smit, N.J. Bakker, J.M. Kroon, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 137 (2004).
- [8] URL: [www.konarka.com](http://www.konarka.com)
- [9] M. Grätzel, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 3 (2004).
- [10] M. Späth, P. M. Sommeling, J. A. M. van Roosmalen, et al., 3rd WCPEC, Osaka, Japan,

2003.

- [11] M. Späth, P. M. Sommeling, J. A. M. van Roosmalen, H. J. P. Smit, N. P. G. van der Burg, D. R. Mahieu, N. J. Bakker and J. M. Kroon, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11, 207 (2003).
- [12] Songyuan Dai, Jian Weng, Yifeng Sui, Chengwu, Shi, Yang Huang, Shuanhong Chen, Xu Pan, Xiqin Fang, Linhua Hu, Fantai Kong, Kongjia Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 84, 125 (2004).

## 攻读博士学位期间发表和投稿论文

已发表的论文:

1. BoFei Xue, HongXia Wang, YongSheng Hu, Hong Li, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, XueJie Huang, LiQuan Chen, O. Sato, A. Fujishima, Highly efficient dye-sensitized solar cells using a composite electrolyte, *C. R. Chimie*, 2006, 9, 627-630.
2. BoFei Xue, HongXia Wang, YongSheng Hu, Hong Li, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, XueJie Huang, O. Sato, LiQuan Chen, A. Fujishima, An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2004, 3, 918-919.
3. BoFei Xue, HongXia Wang, YongSheng Hu, Hong Li, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, XueJie Huang, LiQuan Chen, O. Sato, A. Fujishima, Highly efficient dye-sensitized solar cells using a composite electrolyte consisting of  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{-I}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  nanoparticles and an ionic liquid, *Chinese Physics Letters*, 2004, 21, 1828-1830.
4. HongLi An, BoFei Xue, DongMei Li, QingBo Meng, Lin Guo, Progress of the electrolytes in solid-state dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Progress in Natural Science*, in press, 2006.
5. HongLi An, BoFei Xue, DongMei Li, Hong Li, QingBo Meng, Lin Guo, LiQuan Chen, Environmentally friendly  $\text{LiI}$ /ethanol based gel electrolyte for dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, 2006, 8, 170-172.
6. HongXia Wang, BoFei Xue, YongSheng Hu, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, XueJie Huang, LiQuan Chen, Characterization of interactions among 3-hydroxypropionitrile/ $\text{LiI}$  electrolytes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7, A302-A305.
7. HongXia Wang, Hong Li, Bofei Xue, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, LiQuan Chen, Solid-state composite electrolyte  $\text{LiI}/3\text{-hydroxypropionitrile}/\text{SiO}_2$  for dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6394-6401.
8. HongXia Wang, ZhaoXiang Wang, BoFei Xue, QingBo Meng, XueJie Huang, LiQuan Chen, Polymer-in-salt like conduction behavior of small-molecule electrolytes, *Chemical Communications*, 2004, 19, 2186-2187.
9. ShuXin Tan, Jin Zhai, BoFei Xue, MeiXiang Wan, QingBo Meng, YuLiang Li, Lei Jiang, DaoBen Zhu, Property influence of polyanilines on photovoltaic behaviors of dye-sensitized solar cells, *Langmuir*, 2004, 20, 2934-2937.
10. XiZhe Liu, QingBo Meng, XiaoChun Gao, BoFei Xue, HongXia Wang, LiQuan Chen, O. Sato, A. Fujishima, Optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Chinese Physics Letters*, 2004, 21, 1384-1387.

已经正式接受的论文:

1. BoFei Xue, ZhengWen Fu, Hong Li, XiZhe Liu, SunChao Cheng, Jia Yao, DongMei Li, LiQuan Chen, QingBo Meng, Cheap and environmentally-benign electrochemical energy storage and conversion devices based on  $\text{AlI}_3$  electrolytes, accepted by *Journal of the American Chemical Society*, 2006.

## 国内与国际会议:

1. BoFei Xue, HongXia Wang, YongSheng Hu, Hong Li, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, XueJie Huang, LiQuan Chen, O. Sato, A. Fujishima, Highly efficient dye-sensitized solar cells using a composite electrolyte, W4-O-07, Oral presentation in *15<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Strage of Solar Energy (IPS 15)*, July 4-9, 2004, Paris, France.
2. BoFei Xue, HongXia Wang, YongSheng Hu, Hong Li, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, XueJie Huang, LiQuan Chen, O. Sato, A. Fujishima, Solid-state electrolyte  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{-I}_2$  for dye-sensitized solar cells: using  $\text{SiO}_2$  nano-particles as crystal growth inhibitor and an ionic liquid as spacer, No.059, p73 in *Proceedings of the National Conference on Solar Energy Photochemistry and Photocatalysis*, Sep.29-Oct.2, 2004, Lanzhou, China.
3. HongXia Wang, BoFei Xue, Hong Li, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, LiQuan Chen, Analyzing of single crystal structure  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  and its applications in dye-sensitized solar cells, No.060, p74 in *Proceedings of the National Conference on Solar Energy Photochemistry and Photocatalysis*, Sep.29-Oct.2, 2004, Lanzhou, China.
4. HongXia Wang, YongSheng Hu, BoFei Xue, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, XueJie Huang, LiQuan Chen, Characterization of a novel solid state electrolyte for dye-sensitized solar cells, C175, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> National Conference on Electrochemistry*, Nov.27-30, 2003, Shanghai, China.
5. HongXia Wang, YongSheng Hu, BoFei Xue, ZhaoXiang Wang, QingBo Meng, XueJie Huang, LiQuan Chen, Synthesis and performance of a new type solid state electrolyte, p1049 in *Proceedings of the Annual Meeting of the China Solar Energy Society*, Shanghai, Oct.10-12, 2003.

\*The name underlined is the person who gave the presentation.

## 专利申请:

1. 孟庆波, 薛勃飞, 李泓, 李冬梅, 陈立泉, 一种原位制备基于碘化铝的电解质的方法, 申请号: CN200510093281.0, 2005.
2. 孟庆波, 薛勃飞, 李泓, 刘喜哲, 李冬梅, 陈立泉, 一种基于碘化铝的电解质及其应用, 申请号: CN200510086219.9, 2005.
3. 孟庆波, 刘喜哲, 薛勃飞, 李冬梅, 李泓, 王兆祥, 陈立泉, 一种电解质及其应用, 申请号: CN200510102967.1, 2005.
4. 孟庆波, 薛勃飞, 刘喜哲, 薛其坤, 陈立泉, 一种染料敏化太阳能电池中导电网格的保护方法, 申请号: CN200410086889.6, 2004.
5. 薛勃飞, 孟庆波, 王红霞, 薛其坤, 陈立泉, 一种浆料的制备方法及其应用, 申请号: CN200310113250.8, 2003.
6. 孟庆波, 王红霞, 胡永胜, 薛勃飞, 黄学杰, 薛其坤, 陈立泉, 一种复合电解质及其应用, 申请号: CN02159047.8, 已授权, 2002.

## 致 谢

本论文是在薛其坤院士和孟庆波研究员的关怀与指导下完成的。

2001年,我有幸考取了薛老师的研究生。按照薛老师的安排,我在孟老师的指导下从事染料敏化太阳能电池的研究。五年来,在学习、工作和生活的各个方面,两位导师都给予我全力的支持与指导。

薛老师学识渊博、作风严谨、对科学研究孜孜不倦,是我们学习的楷模。他常常勉励我们:“人的能力是有限的,努力却是无限的”。在科研上,他要求我们“非常勤奋”,并以身作则;在生活中他教育我们要“永远积极地待人处事”,他善于发现我们学生的优点,和我们关系非常融洽。因此在物理所的五年中,我不仅学到了科学知识,更从薛老师那里学到了如何做人、做科研。谨在此对薛老师表示深深的谢意和崇高的敬意。

孟老师博学笃志,锐意进取,勇于创业,立志为解决国家的能源问题做一点实事。创业路上的种种艰辛与坎坷没有使他畏缩不前,相反,更激励他奋发图强,矢志不渝。他全身心投入科研,做事雷厉风行,严谨踏实,孜孜不倦,为我们树立了优秀的榜样。四年来,从具体的实验设计、数据分析、论文撰写,到科研思想、工作作风,孟老师都给了我认真而详尽的指导,可以说,本论文的完成凝聚着孟老师倾身的心血。谨在此对孟老师表示衷心的感谢和崇高的敬意。

本论文的完成得到了李泓老师的热心指导与帮助。李泓老师理论知识扎实,实验经验丰富,思路开阔,平易近人,对我的实验进行了很多富有启发性的、具体的指导。王兆翔研究员在红外光谱和拉曼光谱方面也给了我很多无私的指导。在此向两位老师表示深深的谢意。

感谢SF4组的贾金峰老师、杜小龙老师、马旭村老师对我的帮助与鼓励。感谢张青哲老师、霍岩岩老师在各方面对我的帮助与支持。感谢SF4组所有同学给予我的帮助、支持与鼓励。感谢N02组陈立泉院士、黄学杰老师对我的指导与帮助。感谢张安讯老师、范伟工程师、秦东工程师对我的帮助。感谢N02组已毕业的博士王红霞、胡勇胜、胡进、杨瑞枝、王德宇,感谢在读博士柳娜、谢彬、舒杰、白莹、李文静、刘道坦、刘建勇、孙春文、孙劲鹏等同学的帮助。

感谢李冬梅老师和罗艳红老师的指导与帮助。感谢安洪力同学在工作和生活上的鼎力帮助。感谢刘喜哲在各方面给予我的帮助,我们之间的很多愉快而富有启发性的讨论促进了本论文的工作。感谢郑中玉、黄振、陈烈杭、李可心、秦达及吉林大学的陶俊光、崔孝玲、吴俊峰、宋赛楠等同学的帮助、支持与鼓励,是你们和我一起度过了这四年愉快而充实的时光。感谢丁硕、苗雁鸣及化学所刘伟丽等同学在实验上的帮助。感谢王治涛、王健、王立莉、刘利锋、陈卫然、孔宇鹏、林晓和其他很多同学的大力帮助。感谢两年来张兴栋夫妇的帮助与支持。

攻读博士学位期间得到了研究生部王松涛、李宝环、索艾光老师以及综合处那和平老师的热情帮助和关心,在此表示衷心感谢。

最后,我要深深地感谢我的家人和我的妻子黄健红对我的关爱和我工作的支持。在我遇到困难的时候,他们的安慰和鼓励是我克服苦难,敢于面对挑战的力量源泉。

薛勃飞

2006年4月 北京