

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

中国科学院研究生院 博士学位论文

染料敏化太阳能电池中 TiO_2 电极和电解质的制备与研究

薛勃飞

指导教师 孟庆波 研究员 中国科学院物理研究所

申请学位级别 理学博士 学科专业名称 凝聚态物理

论文提交日期 2006 年 4 月 论文答辩日期 2006 年 5 月

培养单位 中国科学院物理研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 _____

染料敏化太阳能电池中 TiO_2 电极和电解质的制备与研究

(摘 要)

染料敏化太阳能电池(简称 DSSC)是一种新型的太阳能电池。DSSC 主要由三部分组成, 分别是 TiO_2 多孔薄膜电极、染料和电解质。

TiO_2 多孔薄膜电极是 DSSC 的工作电极, 同时在整个电池中起着吸附染料分子、传输电子、为电池中的电化学反应提供场所等作用。因此 TiO_2 多孔薄膜电极的好坏直接影响到 DSSC 的性能。传统的制备 TiO_2 多孔薄膜电极的方法, 如逐层沉积法、刮涂法等, 存在程序繁琐复杂、耗时耗能、重复性不好等缺点。本论文通过筛选薄膜制备方法, 选用了丝网印刷技术来沉积 TiO_2 多孔薄膜电极。这种方法具有设备简单、操作方便、效率高、效果好等优点。通过优化 TiO_2 浆料配方和薄膜制备工艺等工作制备了性能优良的 TiO_2 多孔薄膜电极, 并通过电子显微镜、比表面测试、光电性能测试等方法表征了这些电极。在此基础上, 用 TiCl_4 和 MgO 对 TiO_2 电极进行了表面修饰, 实验证明, 这些表面修饰可以进一步提高 DSSC 的光电性能。这些工作为进一步研究 DSSC 打下了坚实的基础。

DSSC 中的电解质主要起着再生染料和传输电荷的作用。目前常用的液体电解质存在容易挥发泄漏、不易封装、溶剂有毒、价格昂贵等缺点。本论文针对以上问题从两方面着手来解决: 一是制备不挥发、方便封装的固体电解质; 二是制备环境友好、方便制备且原料便宜的新型电解质。

本论文制备了固体电解质 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$, 并将其应用于 DSSC, 取得了 1 % 的光电转化效率。用纳米 SiO_2 颗粒作为这种固体电解质的晶体生长抑制剂和绝缘隔膜、用离子液体作为添加剂形成复合固体电解质, 可以在很大程度上提高电池的性能, 并讨论了电池性能提高的机理。另外, 把 CuI 和 LiI 的几种配合物固体电解质作为添加剂加入离子液体, 也可以提高电池的性能。

针对传统电解质中溶剂有毒的缺点, 本论文制备了两种新型的环境友好电解质。 LiI 与乙醇形成的电解质 $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ 在室温下呈液体状态, 具有类似于离子液体的性质, 将其应用于 DSSC 取得了 4.9 % 的转化效率。在此基础上, 通过优化 LiI 与乙醇的比例, 进一步提高了这种环境友好电解质的性能。在优化的电解质中加入纳米 SiO_2 颗粒形成凝胶电解质, 大大地缓解了电解质的挥发, 且这种凝胶电解质的光电性能与液体电解质

接近。LiI-乙醇系列电解质中不包括有毒的有机溶剂，具有环境友好的特点。

本论文通过铝粉和碘在乙醇中的原位反应制备了碘化铝电解质。这种电解质不仅具有环境友好的特点，还克服了传统电解质价格昂贵、对水分敏感的缺点。通过各种表征方法研究了碘化铝在乙醇中的存在状态，证明碘化铝在乙醇中可以发生离解反应。将其作为 DSSC 的电解质，取得了 5.9 % 的光电转化效率。这种电解质综合了环境友好、性能优良、价格便宜、制备方便等优点，值得进一步研究探索。

在以上工作的基础上，本论文还在大面积电池的组装与测试上做了一些工作。

关键词：染料敏化太阳能电池， TiO_2 多孔薄膜，电解质，加成化合物，环境友好

Preparation and Study on TiO₂ Electrodes and Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells

Bo-Fei Xue (Condensed Matter Physics)

Directed by Prof. Qing-Bo Meng

Abstract

The dye-sensitized solar cell (DSSC) is a newly emerging solar cell. A DSSC is consisted of three parts: a TiO₂ porous film electrode, a dye and an electrolyte.

The TiO₂ porous film is the working electrode of a DSSC on which the dye molecules are adsorbed. When dye molecules are excited by light, the TiO₂ porous film transports the injected electrons from the dye. Meanwhile, the TiO₂ porous film provides the place where the photoelectrochemical reactions occur. Therefore the performance of DSSC significantly depends on the quality of TiO₂ porous films. The traditional methods for TiO₂ porous film preparation, including the layer-by-layer deposition, the doctor-blading method, etc, are complicated, time and energy consuming and the reproducibility of these methods is also very poor. By screening different TiO₂ porous films deposition methods, the screen-printing technique is chosen because this technique can be realized with simple facilities. More importantly, it has advantages such as ease handling, high efficiency and high reproducibility. TiO₂ porous films of high quality are prepared by optimizing the TiO₂ paste formulae, the preparation condition and the microstructure of TiO₂ porous films. Some characterization methods, such as scanning electron microscopy (SEM), BET surface area measurement, photoelectrochemical measurement, etc, were employed to study the TiO₂ porous films. In addition, the as-prepared films were also modified by MgO and TiCl₄ to further improve the performance for DSSC. These modifications successfully improved the overall efficiencies of DSSC and the mechanisms were discussed. The work concerning the TiO₂ film preparation and modification lays a solid foundation for further investigation of DSSC.

In DSSC, an electrolyte assumes the tasks of regenerating oxidized dye molecules and transporting electrons. The frequently used liquid electrolytes are volatile, likely to leak and difficult for sealing. Moreover, most solvents are toxic and some solutes are very expensive in the liquid electrolytes. Two proposals are suggested to solve these problems: one is preparing solid-state electrolytes that are non-volatile and easy to seal; the other is developing new electrolytes that are environmentally benign, cheap and facile.

A solid-state electrolyte, LiI(CH₃OH)₄, was developed to substitute the liquid electrolytes. An energy conversion efficiency of 1 % was achieved using this solid-state electrolyte. It was

found that SiO_2 nano-particles could act as crystal growth inhibitor for the solid-state electrolyte. And ionic liquids could also be used as an additive in this electrolyte. The performance of DSSC was greatly improved by these additives, which could be ascribed to the improved interfacial contact of the electrolyte layer and the porous film. In addition, composite electrolytes were prepared by adding CuI and addition compounds of LiI in an ionic liquid. The performance of the ionic liquid was also greatly improved by these additives.

On the other hand, two electrolytes were prepared to avoid toxic solvents. The compound formed by LiI and ethanol, $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$, is liquid at room temperature and it can be regarded as an alternative ionic liquid electrolyte. High efficiency of 4.9 % was achieved using this compound in DSSC. The ratio of LiI and ethanol was further optimized to improve the performance of this environmentally benign electrolyte. SiO_2 nano-particles were used to gel the optimized electrolyte and, also, to alleviate its evaporation. The gel electrolyte achieved almost identical performance to the liquid electrolyte.

An aluminum iodide based electrolyte was prepared by in-situ reaction of aluminum and iodine in ethanol. Characterization studies showed that the presence of iodide ions in the ethanol solution. The energy conversion efficiency of DSSC reached 5.9 % using this electrolyte. In addition to environmental benignity, this electrolyte has striking features of high effectiveness for DSSC, widely availability of raw materials and easy preparation.

Based on the above work, the fabrication and characterization of large-area DSSC were also discussed in the dissertation.

Keywords: dye-sensitized solar cells (DSSC), TiO_2 porous films, electrolytes, addition compound, environmentally benign

第一章 绪论

人类的生活质量在很大程度上取决于能源的供给是否充足。在远古时代,人类不需要考虑这个问题。但随着社会的发展,这个问题变得日益严峻。尤其是工业革命后,人类社会飞速发展,造成了能源的巨大消耗和人类赖以生存的大自然环境的严重破坏[1]。

二十世纪七十年代后,相继出现了三次横扫全球的能源危机。这时候,人们才认识到化石能源面临被开采殆尽的危险,同时人类也随时面临着大自然惩罚:化石能源的大量使用造成了全球气候的变化无常、生态环境的破坏、物种的灭绝、人类生存空间的缩小。因此能源与环境问题已经到了刻不容缓,必须解决的地步[1]。

幸运的是,这两个问题是相辅相成、密不可分的。解决能源问题的根本途径在于利用可再生能源。只要我们掌握了利用可再生能源的技术,那么能源和环境问题就都会迎刃而解[1-3]。

可再生能源主要包括太阳能、风能、生物质能、氢能、地热能、海洋能等[4]。利用太阳能是可再生能源利用的重要方面。从能量转化的角度来分类,太阳能的利用主要分为光电转化、光化学能转化及光热转化。太阳能电池是实现太阳能光电转化的装置。从1954年第一个高效率的硅太阳能电池诞生[5]到现在,太阳能电池方面的基础科学研究、技术开发与进步及产业化进程都取得了长足进展。我们有理由相信,太阳能将作为一种安全可靠、清洁环保的可再生能源成为未来世界能源供应的中流砥柱[3]。

1.1 染料敏化太阳能电池简介

1.1.1 太阳能电池概述及染料敏化太阳能电池

太阳能电池是把光能转化为电能的装置,其工作原理是基于光生伏达效应(光电现象)。事实上,人类首次观察到的光电现象是在溶液中发生的[6]。1839年,法国科学家E. Becquerel用光照射金属卤化物溶液,发现浸在其中的两个铂电极之间产生了电流。这比德国物理学家赫兹(Heinrich Rudolf Hertz)于1887年发现的金属中的光电效应要早了将近50年[7]。在这以后很长的时间内,人们没有展开提高光电转化效率的研究,而是主要把这种光电化学反应应用于照相技术。1954年,贝尔(Bell)实验室的研究人员报道了一种基于硅的p-n结光电池,这种装置能有效地将光能转化为电能,效率达到了6%,高于当时的最高转化效率(1%),因此引起了人们的极大关注[5]。随后,人们研制出了各种类型的太阳能电池(表1.1),最高的转化效率已经超过30%[8]。并且从1954

年以来, 固态结 (Solid-State Junction) 电池一直占着太阳能电池研究与开发的统治地位。但二十世纪九十年代后, 高效率、低成本、制备方法简单的染料敏化太阳能电池的出现打破了固态结太阳能电池的统治局面, 在全世界引起了研究光电化学电池的热潮[9]。染料敏化太阳能电池的出现还带动了光电化学其他领域的研究, 如有机太阳能电池[10]、聚合物型太阳能电池[11]及光催化制氢气等[12], 从而使光电化学成为解决能源和环境危机的生力军。

表 1.1 确认的太阳能电池的效率表 (AM1.5 G , 1000 W m^{-2} , 25°C) [8]

电池类型			效率 (%)	面积 (cm^2) ^注
硅	Si	单晶	24.7 ± 0.5	4.00 (da)
		多晶	20.3 ± 0.5	1.002 (ap)
		薄膜	16.6 ± 0.4	4.107 (ap)
		无定型	9.5 ± 0.3	1.070 (ap)
III-V 族 电池	GaAs	晶体	25.1 ± 0.8	3.91 (t)
	InP	晶体	21.9 ± 0.7	4.02 (t)
硫族 薄膜 电池	CuInGaSe ₂	小电池	18.4 ± 0.5	1.04 (ap)
	CuInGaSe ₂	小模块	16.6 ± 0.4	16.0 (ap)
	CdTe	小电池	16.5 ± 0.5	1.032 (ap)
光电 化学	DSSC	—	10.4 ± 0.3	1.004 (ap)
	DSSC	小模块	4.7 ± 0.2	141.4 (ap)
多结 电池	GaInP/GaAs/Ge	—	32.0 ± 1.5	3.989 (t)
	GaInP/GaAs	—	30.3	4.0 (t)
	GaAs/CuInSe ₂	薄膜	25.8 ± 1.3	4.00 (t)

注: (ap) = aperture area; (t) = total; (da) = designated illumination area

从表 1.1 可以看出, 各种类型的太阳能电池的研究都取得了长足进展。但至今为止, 我们所用的电能大部分还只能来源于常规的发电方式, 主要是火力发电。这是由于固态结太阳能电池的制作成本都很高, 制备工艺复杂、条件苛刻, 例如, 最初的硅太阳能电池是曾用作人造卫星的电源, 现在的造价也很高; 效率最高的多结电池 GaInP/GaAs/Ge 是专为太空应用而设计的, 民用还不太现实。而且有些材料有毒, 如 CdTe 电池, 或是稀有元素, 如 CuInGaSe₂ 中的 Se。上述这些因素在很大程度上限制了固态结太阳能电池的发展。令人欣慰的是, 染料敏化太阳能电池成本低廉, 制作工艺简单 (其制作成本仅为单晶硅太阳能电池的 1/10 到 1/5[13, 14]), 且性能稳定, 转化效率也比较高, 1 cm^2 电池的效率达到 10 %, 140 cm^2 的大面积电池效率达到 4.7 % (表 1.1)。因此, 染料敏化太阳能电池的性价比远远高于硅太阳能电池, 有着良好的应用前景, 并蕴含着巨大的商业机会[15, 16]。

1.1.2 染料敏化太阳能电池的历史[6, 17]

1837 年, Daguerre 制出了世界上第一张照片。1839 年, Fox Talbot 将卤化银用于照片制作, E. Becquerel 在金属卤化物溶液中发现了光电效应。1883 年, Vogel 发现染料能使卤化银乳状液对更长的波长敏感, 这是对染料敏化效应的最早报导。四年后, Moser 将这种染料敏化效应用到卤化银电极上, 从而将染料敏化的概念从照相术领域延伸到光电化学领域, 这个现象让当时的化学家倍感吃惊。1964 年, Namba 和 Hishiki 发现同一种染料对照相术和光电化学都很有效。这是染料敏化领域的重要事件, 只是当时不能确定其机理, 即不确定敏化是通过电子的转移还是通过能量的转移来实现的。后来, Hauffe、Tributsch、Gerischer 等人证明, 无论是照相术中的感光过程还是光电化学过程, 电子的转移都占主导地位。在随后的几年里, 人们逐渐认识到只有染料吸附到半导体的表面上, 才能最有效地实现光敏化作用。因此人们制备了分散的颗粒或表面积很大的电极来增加染料的吸附量, 但一直没有取得非常理想的效果: 1988 年, Grätzel 小组用基于 Ru 的染料敏化粗糙因子为 200 的多晶二氧化钛薄膜, 用 Br_2/Br^- 氧化还原电对制备了太阳能电池, 在单色光下取得了 12 % 的转化效率[18], 这已经是当时最好的结果了。直到 1991 年, Grätzel 在 O'Regan 的启发下[19], 应用了 O'Regan 制备的比表面很大的纳米 TiO_2 颗粒, 使电池的效率一举达到 7.9 %, 取得了染料敏化太阳能电池领域的重大突破[9]。应当说, 纳米技术促进了染料敏化太阳能电池的发展。通过最近十五年的研究与优化, 染料敏化太阳能电池的效率已经提高到 11 % [8]。这种电池的突出优点是高效率、低成本的、制备简单, 因此成为人们最感兴趣的十种太阳能电池 (“Top Ten” confirmed cell and module results) [8]。

1.1.3 染料敏化太阳能电池的结构和工作原理

染料敏化太阳能电池主要由三部分组成, 分别是 TiO_2 多孔薄膜(图 1a 中左侧灰色的大颗粒)、吸附在 TiO_2 多孔薄膜上的染料分子(图 1a 中黑色的小点)和电解质(图 1a 中有 I^- 和 I_3^- 的灰色区域)[20]。其工作原理(图 1b)为: 染料分子在光的激发下, 由基态(S^0)转变为激发态(过程 1), 激发态的染料(S^*)注入电子到 TiO_2 的导带(过程 2), 生成染料正离子(S^+)。注入到 TiO_2 导带的电子经过外回路做功(过程 10), 回到对电极, 与 I_3^- 离子结合生成 I^- 离子(过程 9), I^- 离子将染料正离子还原(过程 3), 从而完成一个电子的循环, 实现对外做功[21]。

具体过程可以用下列式子表示:

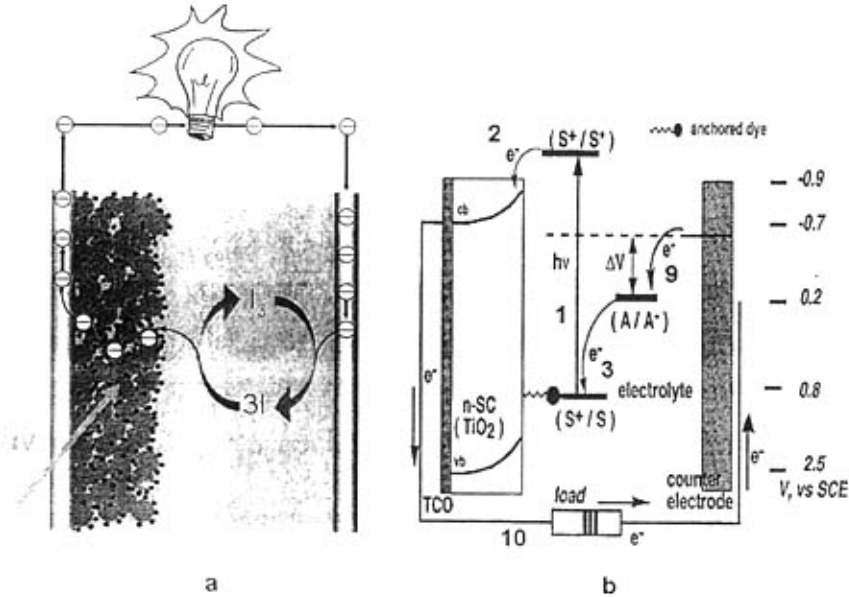
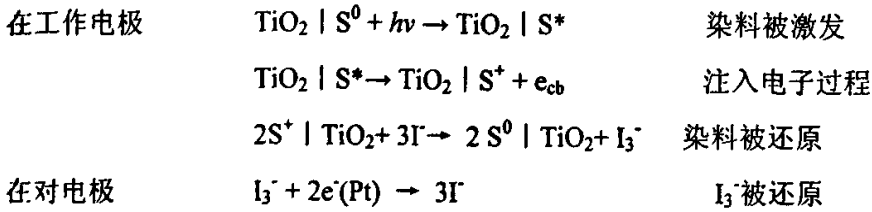


图 1 a: 染料敏化太阳能电池的结构(TiO_2 : 左侧灰色的大颗粒; 染料: 黑色的小点; 电解质: 有 I^- 和 I_3^- 的灰色区域); b: 染料敏化太阳能电池工作原理示意图

1.1.4 染料敏化太阳能电池中的动力学过程

染料敏化太阳能电池的电荷分离机理与传统的p-n结太阳能电池不同。在p-n结太阳能电池中, 电荷分离依赖半导体空间电场的作用, 而在染料敏化太阳能电池中, 由于单个粒子的尺寸很小不足以形成空间电场, 因此染料敏化太阳能电池的电荷分离主要是由动力学控制的。

图 1.2 描述了染料敏化太阳能电池的能级分布及反应动力学过程[22]。在入射光照射下, 染料分子中的电子从基态跃迁到激发态(过程 1), 然后迅速注入到半导体的导带(过程 2), 产生光电流。这是一个超快的电子注入过程, 速率常数为 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$, 量子产率接近于 100%。同时, 激发态的染料分子可以直接弛豫到它的基态(过程 6), 另外半导体导带上的一部分光生电子又与氧化态的染料分子复合(过程 7), 或者与电解质复合(过程 8)。过程 6、7、8 属于暗电流, 但相比之下, 过程 6 的速度很慢, 电子的损失可以忽略不计。所以电池的暗电流主要指过程 7 和 8。过程 7 的速率常数为 10^6 S^{-1} , 过程 8 产

生的电流密度与电解质有关, 大小为 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 。光生电子通过扩散达到集流体导电玻璃上(过程 4), 通过外电路, 在对电极上将 I_3^- 还原成 I^- (过程 5)。同时, 氧化态的染料分子被溶液中的 I^- 还原(过程 3)。过程 4 是光生电子在半导体电极中的传输, 是一个较慢的过程, 速率常数为 $10^3 \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$, 过程 5 在对电极上的交换电流密度为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, 染料分子被还原(过程 3)的速率常数为 10^8 s^{-1} 。

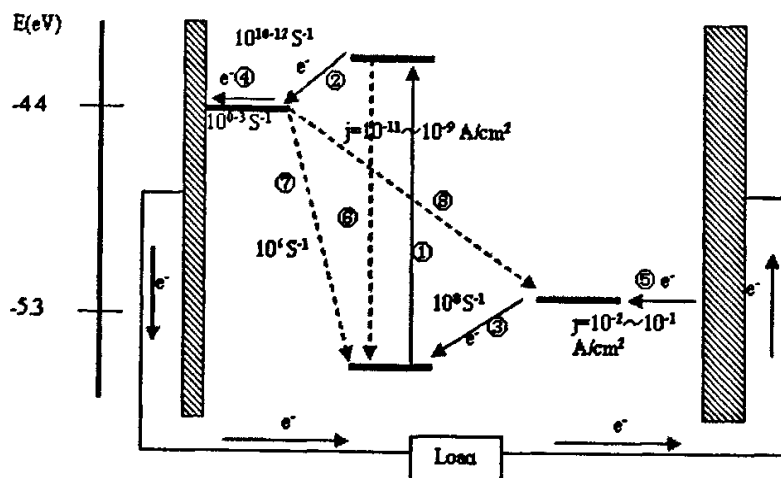


图 1.2 染料敏化太阳能电池中的动力学过程

从以上动力学过程可以看出, 在染料敏化太阳能电池中, 光电子的注入速率和复合速率之比是决定电池性能的重要参数, 比值越大电池的效率越高。另外, 染料激发态寿命越长, 越有利于电子的注入, 电池的效率越高。

1.1.5 染料敏化太阳能电池的表征[23]

当太阳光以不同的角度照射地面时, 光通量是不同的。通常采用空气质量(Air Mass, AM)来定义太阳光的辐照条件。如图1.3a所示, AM1.5指SO/ZO的比值为1.5, 即指太阳光以 $\theta = 48.2^\circ$ 入射到地面, 辐照通量为 963 W/m^2 。为了方便, 将AM1.5的辐照强度定义为 1000 W/m^2 , 作为测试太阳能电池的标准光强。

衡量太阳能电池性能的参数(图1.3b)主要有5个: 短路光电流密度(I_{sc})、开路光电压(V_{oc})、填充因子(FF)、能量转换效率(η)和入射光子转化为电子的效率(IPCE):

- (1) 短路光电流密度(I_{sc}): 太阳能电池在短路下的工作电流密度;
- (2) 开路光电压(V_{oc}): 太阳能电池在开路条件下的输出电压;
- (3) 填充因子 (FF): 电池输出功率有一最大值 PPP(图 1.3b), FF 定义为:

$$FF = PPP/I_{sc}V_{oc} = I_{opt}V_{opt}/I_{sc}V_{oc} \quad (1.1)$$

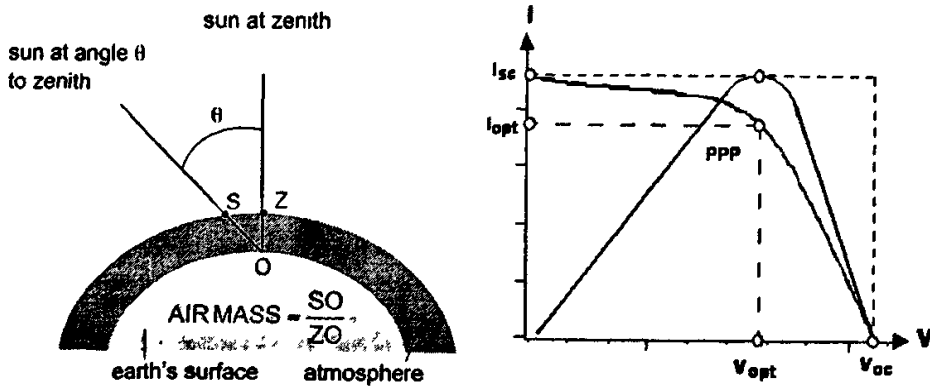


图 1.3 a: 太阳光不同角度入射示意图; b: 太阳能电池典型的 I - V 曲线

(4) 光电转换效率(η): 太阳能电池的最大输出功率 PPP 与入射光强 P_m 之比, 其计算公式如下:

$$\eta = \frac{PPP}{P_m} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_m} \quad (1.2)$$

(5) 入射光子转换为电子的效率(IPCE)[24]: IPCE 是描述太阳能电池在单色光照射下, 光子转换为电子的效率。在某一单色光照射下, IPCE 定义为输出到外电路的电子数与总入射的光子数之比, 其数学表达式为:

$$IPCE = \frac{125 \times \text{光电流密度 } (\mu A/cm^2)}{\text{波长 } (nm) \times \text{光通量 } (mW/cm^2)} \quad (1.3)$$

对纳晶染料敏化太阳能电池而言, IPCE 可以分解为三部分: 光捕获效率 (LHE(λ))、电荷注入效率(ϕ_{inj})以及注入的电子在导电玻璃基底上的收集效率(η_e), 即:

$$IPCE = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_e \quad (1.4)$$

光捕获效率可进一步写成:

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\Gamma \delta(\lambda)} \quad (1.5)$$

式中 Γ 为每平方厘米表面上吸附的染料的摩尔数, $\delta(\lambda)$ 为染料的光吸收截面积。可以看出, TiO₂ 薄膜的比表面积越大, 吸附的染料分子越多, 光吸收效率就越高, 所以 TiO₂ 薄膜被制成海绵状的纳米多孔膜。

电荷注入效率可以表示为:

$$\phi_{inj} = k_{inj} / (\tau^{-1} + k_{inj}) \quad (1.6)$$

式中 k_{inj} 为电子注入的速率常数, τ 为激发态寿命, 可见电子注入速率常数越大, 激发态

寿命越长,则电子注入效率越大。电荷收集效率 η_e 受 TiO_2 薄膜的结构、表面态、吸附染料情况以及电解质种类等因素的影响。

1.2 染料敏化太阳能电池各组成部分的研究进展

1.2.1 二氧化钛电极

TiO_2 纳米晶多孔薄膜是染料敏化太阳能电池的工作电极,同时在整个电池中起着“骨架”作用:染料分子吸附在多孔薄膜上,在光照下,实现电子注入,产生光电流;多孔薄膜还需要快速地传输和扩散注入的光电子,减少电子复合机会,并能高效地收集电子并输送到外回路;电池中的电化学反应在多孔薄膜的表面或微孔内部发生。染料敏化太阳能电池正是利用了“海绵状”的纳米晶 TiO_2 多孔薄膜才取得重大突破的。因此纳米晶多孔薄膜的好坏直接影响到染料敏化太阳能电池的质量。

1.2.1.1 二氧化钛颗粒与薄膜的制备与研究

在众多的光阳极材料中, TiO_2 以其原料丰富、制备简单、价格便宜、无毒环保、性质稳定,更重要的是与染料能级匹配等优点,成为染料敏化太阳能电池光阳极材料的最佳选择[25]。 TiO_2 有锐钛矿、金红石和板钛矿三种晶型。锐钛矿和金红石最为常见。而锐钛矿型 TiO_2 带隙为 3.2 eV,比金红石带隙大 (3.0 eV),因此锐钛矿的光稳定性更好,而且电子在锐钛矿中传输速度快[26],适合应用于染料敏化太阳能电池[27]。

二氧化钛的制备方法有很多种,例如水热合成法、溶胶凝胶法、阳极氧化法、溅射沉积法、气相水解法等。水热合成法与溶胶凝胶法是最常用的方法。到目前为止,最高效率的染料敏化太阳能电池中所使用的二氧化钛是用水热法制备的。这种方法可以控制二氧化钛颗粒的大小及薄膜的微结构,其合成步骤主要包括钛的醇盐在酸溶液或碱溶液中的水解及所产生的溶胶在水热条件下通过奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening)结晶。用水热法制备二氧化钛颗粒时,制备条件对颗粒的形貌、结构和性能都有很大影响。C.J. Barbé 等人系统地研究了二氧化钛胶体制备条件对于二氧化钛薄膜及电池性能的影响。首先选择了钛酸异丙酯作为前驱体,通过用醋酸修饰前驱体可以制备更小的颗粒,而且这些颗粒在水热处理后不易团聚。并证明颗粒尺寸与表面积决定于水热过程中的温度和 pH 值;在 240°C 以下进行水热处理可以防止金红石的形成;可以通过加入醋酸或别的聚合物分散剂来防止团聚体的产生;胶体的平均孔径决定于胶溶过程中团聚体的平均尺寸[28]。随后, V. Shklover 和 S.D. Burnside 等人先后对二氧化钛胶体制备过程进行了进一步探索与优化[29, 30]。Gregg 小组对比了水热制备过程中不同酸对于二氧化钛胶体结

构的影响。发现用醋酸所制的颗粒中, $\{101\}$ 面朝外的颗粒比用硝酸的多, 但从电池性能来看, 用硝酸来制备效果更好[31]。S. Nakade 等研究了不同粒径对电子传输与复合的影响[32]。戴松元小组在优化二氧化钛颗粒制备上也做了很多工作[33, 34]。

沉积二氧化钛薄膜的方法有喷雾热解法、浸泡提拉法、旋涂法、逐层沉积法、刮涂法、丝网印刷法等。本论文的第二章将详细分析这些方法的优缺点, 并根据实际情况和要求选择了适当的沉积方法。

薄膜的微观结构、宏观结构与制备工艺对于电池有很大的影响。C.J. Barbé 等人通过控制孔径分布, 保证了电解质的传质, 改善了电池的填充因子及电流与光强的线性关系; 发现孔径如果太小, 电池的稳定性不好; 通过控制薄膜密度和表面积可以改变染料吸附量; 通过 TiCl_4 处理和加入大颗粒可以改善电池性能[28]。K.J. Jiang 等人研究了有机增稠剂的含量对比表面积、孔径分布和孔隙率的影响。比表面积随着增稠剂含量的增加而增加, 但孔径逐渐变小, 孔径分布变窄, 孔隙率也不断减小。最终作者认为增稠剂含量为 15 % 时电池效果最好[35]。A.J. Frank 小组研究了二氧化钛薄膜的孔隙率及颗粒间的配位数对电子传输与复合的影响, 并认为 75 % 是孔隙率的临界值[36, 37]。Zukalová 等人用 P123 作为模板制备了规则的中孔薄膜: 1 微米厚的薄膜的粗糙因子达到 470。将这种薄膜应用于染料敏化太阳能电池时, 其性能比传统多孔薄膜的性能高出 50 % [38]。马玉涛研究了空气大孔、 TiO_2 纳米管、大颗粒 TiO_2 对电池散射性能的影响, 发现含有 200 nm 空气大孔的薄膜综合性能最好[39]。王忠胜等人分别制备了有纯小颗粒、小颗粒和中颗粒、小颗粒与大颗粒及纯大颗粒组成的二氧化钛一层或多层薄膜, 并通过优化设计得到了 10.23 % 的高效率, 成功地重复了染料敏化电池的最高效率[40]。Yanagida 等人用刮涂法制备了二氧化钛多孔薄膜, 并对比了一次刮涂与多次刮涂的效果。发现在厚度相同的情况下, 多次刮涂效果好于一次刮涂。这是因为多次刮涂可以产生很多较大的孔洞, 这些孔洞不仅有利于增加染料吸附量, 也有利于电解质在薄膜中的传质[41]。S. Nakade 等人对比了三种不同方法制备的二氧化钛颗粒以及不同温度下烧结的薄膜的性能, 认为单位厚度的薄膜在低温下烧结和在高温下烧结性能接近, 但随着薄膜厚度的增加, 烧结温度对于薄膜的影响逐渐变大。通过薄膜表面积、染料吸附量及电子扩散系数与寿命测量证明高温烧结有利于改善颗粒间的颈化, 减小陷阱态密度, 因此可以增加电子扩散长度[42]。

上述工作中的二氧化钛薄膜大都是由颗粒状二氧化钛组成的。最近, 其他形貌的二氧化钛薄膜也引起了人们的广泛关注。这些薄膜是由 TiO_2 纳米线、纳米棒或纳米管组

成的。垂直于衬底生长的纳米线或纳米管会大大减小电子传输的阻力,有利于增大光电流。杨培东等人在导电玻璃上垂直生长了致密的 ZnO 纳米线薄膜,其表面积比由颗粒组成的薄膜大 1/5,而且这种薄膜组装的电池在红外区有较好的吸收。但是他们报导的电池效率并不高,这主要是由于薄膜较薄,表面积不够大造成的。另外,与 TiO_2 相比, ZnO 不适合于作光阳极[43]。Song 等人用电纺丝法制备了 TiO_2 单晶纳米棒并将其用于准固态染料敏化电池,取得了 6.2 % 的效率[44]。Jiu 等人用十六烷基三甲基溴化铵作为表面活性剂,通过水热法制备了长约 100-300 nm、直径约 20-30 nm 的 TiO_2 纳米棒。用这种纳米棒 TiO_2 作为光阳极,其效果比用 P25 效果好,取得了 7.29 % 的转化效率[45]。马玉涛用超声和水热法联合制备了 TiO_2 纳米管,并将其作为 TiO_2 薄膜的光散射中心[39]。Schmuki 小组报道了自组装且垂直于衬底生长的 TiO_2 纳米管,并将其作为电池的光阳极。发现电池的性能与纳米管的长度有很大关系,长纳米管的量子产率高,但总的来说,电池性能并不理想[46]。Yoshikawa 小组用表面活性剂辅助的模板法制备了 TiO_2 纳米管,并将其与 2 % 的 P25 混合,取得了 8.43 % 的转化效率[47]。最近, Mor 等人通过阳极氧化法直接氧化金属钛薄膜的方法制备了垂直于导电玻璃生长的高度有序的 TiO_2 纳米管阵列。用 360 nm 的这种 TiO_2 薄膜就可以得到 7.87 mAcm^{-2} 的光电流,达到 2.9 % 的效率。通过电压衰减测量证明,在这种纳米管阵列中,电子寿命更长,电子更易传输。作者认为如果薄膜厚度可以达到微米量级,光电效率可望达到 31 % 的极限值[48]。

除了上述纳米结构的 TiO_2 外,三维有序周期孔光子晶体结构也引起了广泛的关注[49, 50]。把光子晶体和普通海绵状结构的 TiO_2 薄膜结合也是一种很有意义的方法[51]。但由于光子晶体生长方法复杂、生长周期长,因此相关的研究还需要进一步探索。

从比表面积的大小和电子传输的难易程度来说,纳米线、纳米棒和纳米管结构的 TiO_2 薄膜更适合于作为光阳极。但目前大部分(包括转化效率最高的)染料敏化太阳能电池的光阳极仍是使用颗粒状 TiO_2 [24]。如何改进这些特殊形貌 TiO_2 的制备方法,并充分发挥其长处成为一个研究重点。

综上所述,二氧化钛光阳极作为染料敏化太阳能电池的核心组成部分,如何选择合适形貌的 TiO_2 、改进 TiO_2 薄膜的微结构仍然是这个领域的重要课题。

1.2.1.2 二氧化钛薄膜的低温制备

一般而言,二氧化钛多孔薄膜需要在高温烧结,因此阳极的衬底仅限于使用导电玻

璃。导电玻璃的使用使染料敏化太阳能电池的生产局限于效率很低的炉批式生产。在这种情况下,很多研究组和公司把目光投向了价格低廉、透光性好、适用于滚轴式连续生产的聚合物柔性导电衬底,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。但由于聚合物导电衬底一般不能承受 150°C 以上的高温。因此,如何在较低温度下(低于 150°C)制备高性能的多孔二氧化钛薄膜就成了研究的重点。

Gregg的研究组在低温下制备了二氧化钛多孔薄膜,并将其用于光致变色器件与染料敏化太阳能电池[52]。他们把不含有机物的、基于水的二氧化钛浆料甩涂在导电PET衬底上,然后在低于 150°C 的温度下烧结24小时。制得的薄膜有良好的机械强度,其光电性能与包含表面活性剂、经过高温烧结的薄膜接近。Hagfeldt小组[53]用机械高压法(约 1000 kgcm^{-2})分别压制了刮涂在柔性衬底上的二氧化钛薄膜、碳电极和载铂的氧化锡颗粒并组装电池,在0.1个太阳的光强下取得了4.9%的效率。Durrant小组用这种机械高压法制备了聚合物电解质柔性电池,弱光下效率达到5.3%[54]。Sony公司通过转移高温烧结的二氧化钛薄膜,然后再施加机械高压的方法制备了电池。用玻璃衬底得到了7.3%的效率,用柔性衬底也得到了5.8%的高效率[55]。Miyasaka及其同事用电泳法在柔性衬底上制备了二氧化钛薄膜,并通过对薄膜的后处理(在二氧化钛胶体液中浸泡样品),在 100 mWcm^{-2} 和 23 mWcm^{-2} 光强下分别取得了4.1%和4.3%的效率[56]。Yoshida小组用电化学自组装法制备了ZnO和染料的复合薄膜。染料在此过程中作为晶体生长的导向剂和多孔薄膜的模板。所用染料可以是常见的廉价有机染料,染料的颜色也可以在很大范围内调节,从而可以制备出五颜六色的“彩虹电池”。此方法具有简单易行、效率高、耗能低等优点[57]。张东社等人发明了低温蒸汽水热法,即通过蒸汽使前驱体结晶形成 TiO_2 。用此方法制得的电池效率为5.1%[58]。林原等对这种方法进行了改进,克服了刚沉积的薄膜易溶解于水的缺点,并在常压下通过水热和“水煮”的方法制备了薄膜,取得了很好的效果[59]。Konarka公司发明了一种用聚合物连接剂低温制备二氧化钛薄膜的方法,例如将二氧化钛颗粒与可以聚合的有机钛盐混合并沉积薄膜,在低温烧结得到二氧化钛薄膜[60]。Ayllon及其合作者将二氧化钛颗粒与二乳酸胺氢氧化钛溶液搅拌均匀制成浆料并沉积薄膜,然后在紫外光作用下分解二乳酸胺氢氧化钛生成二氧化钛。这种方法很有创意,它同时应用了二氧化钛的光催化性能和光电性能[61]。Shin等人发现在酸性二氧化钛的水溶液中加入碱性物质,如氨水,可以使溶液由起初的低粘度液体变成很粘稠的浆料。用此浆料制备的二氧化钛薄膜只要在 150°C 加热15分钟就可用于制备染料敏化太阳能电池[62]。

另外,还可以用微波辐射及微波辅助的气相化学沉积(MW-CVD)法[63],高压低温结晶法[64]及直接用氧化剂氧化金属钛[65]等方法来低温制备二氧化钛薄膜。

从上述例子可以看出,低温制备的 TiO_2 多孔薄膜在光电性能上仍然明显低于高温烧结的薄膜,还有待进一步改善。

1.2.1.3 二氧化钛薄膜的修饰改性

二氧化钛薄膜的修饰改性是进一步提高染料敏化太阳能电池性能的有效途径。 TiO_2 多孔膜的表面积十分庞大,这不可避免地会产生很多的表面陷阱态。实验证明,这些陷阱态主要分布在薄膜表面[66]。因此表面积越大,陷阱态越多,电子在传输过程中会被这些陷阱态捕获,这使电子被染料正离子和 I_3^- 复合的几率大大增加,即暗电流增大。目前染料敏化太阳能电池的开路电压、效率等参数与理论预测的最大值还有很大差距[17, 22],这在很大程度上是由于暗电流的存在。因此如何抑制暗电流就成为提高电池效率的一个重要课题。实践证明,对光阳极进行表面修饰改性可以有效地抑制暗电流。

在 TiO_2 颗粒或多孔膜的表面沉积一层导带边高于 TiO_2 的氧化物或绝缘的氧化物是对 TiO_2 薄膜进行改性的有效方法。这些修饰主要分为三类:一种是对薄膜进行保角的、均匀的修饰,二是将两种氧化物做成壳核结构,三是制备多种氧化物的多层异质薄膜。

对薄膜进行保角的、均匀的修饰是将薄膜浸泡在各种氧化物的前驱物的溶液中,一定时间后取出,冲洗、烧结形成一层氧化物薄膜[67-69]。 TiCl_4 处理是最早被发现的、可以明显改善 TiO_2 薄膜性能的修饰改性方法[24]。一般情况下, TiCl_4 处理可以在很大程度上增大光电流。除 TiCl_4 处理外,其他情况下所沉积氧化物的导带边高于二氧化钛的导带,这层薄膜可以有效地抑制电子回传,减少电子和染料正离子及 I_3^- 的复合,因此有利于增大光电压。同时这层薄膜一般都很薄(几个埃到几个纳米),对染料激发态电子的注入几乎没有影响,电池的短路电流可以几乎保持不变,因此电池的效率得到相应的提高。一些研究组分别用 Nb_2O_5 、 ZnO 、 SrO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等氧化物来修饰二氧化钛薄膜[67-69]。

制备壳核结构的氧化物颗粒可以将两种氧化物混合均匀并涂制薄膜[70-72]或将氧化物颗粒在另一种氧化物的前驱体溶液中浸泡、研磨,最后通过高温烧结得到壳核结构[71, 72]。这种壳核结构的薄膜对于抑制暗电流,减小电子复合也会起到很好的作用。但由于颗粒与颗粒之间存在绝缘层,这种薄膜的光电流在一些情况下会有一定程度上的降低[72]。但对于一些电子有效质量较小的氧化物,可以通过形成壳核结构有效地抑制电

子复合,从而达到单个氧化物无法达到的高效率[70-73]。

还有人尝试了多层氧化物薄膜在染料敏化太阳能电池中的应用[74]。实验发现,在 SnO_2 薄膜上沉积 TiO_2 薄膜($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜)所得的异质薄膜的性能比单种薄膜的性能要好,而且也优于 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 薄膜,说明异质薄膜的沉积顺序对电池性能也有很大影响。这是由于双层薄膜使电子-空穴的分离能力增强了,电子复合点减小了。由于异质薄膜的衬底是 FTO 或 ITO,且激发态染料注入 SnO_2 的电子很容易被复合[73],所以先沉积 SnO_2 的效果要优于先沉积 TiO_2 。

除了用氧化物处理 TiO_2 多孔薄膜,还可以在二氧化钛表面包覆一些酸的盐来实现多孔膜表面的修饰改性,如 SrTiO_3 、 CaCO_3 [75, 76]。这些物质的包覆可以提高电池的电压。

二氧化钛薄膜还可以通过质子化来修饰改性[77-79]。用不同的酸对二氧化钛进行质子化处理,发现盐酸处理有利于改善染料敏化太阳能电池的性能[77]。通过 IPCE、紫外-可见光谱及电化学氧化还原性能的测定,证明盐酸处理使 TiO_2 的平带正移,有利于增大激发态染料注入电子的动力[78]。但电池的电压却没有因 TiO_2 平带的正移而受到影响,从阻抗分析可以看出,这是因为电子与 I_3^- 的复合在一定程度上被抑制了。盐酸处理还可以增加染料吸附量,可以大大提高某些特制的染料组成的电池的效率[79]。

此外,还有研究组尝试了用紫外光 (UV) 处理二氧化钛薄膜[80]。对于用四正丁基碘化铵作为电解质的电池,UV 处理可以使电池的性能提高 45 倍。这是由于 UV 处理可以使 TiO_2 导带正移增大电子注入的动力,因此 UV 可以用来调节半导体的性质。

1.2.1.4 二氧化钛薄膜中电子的传输与复合[81]

染料敏化太阳能电池的出现对基础科学研究也提出了很多重要的问题与挑战。电子在 TiO_2 颗粒中的传输与复合一直是基础研究的热点问题,这里简单介绍一下研究电子传输与复合的方法。

对电子传输与复合机理的研究方法主要有两大类,即频率域和时间域方法,包括强度调制的光电流谱 (IMPS)、强度调制的光电压谱 (IMVS)、电化学阻抗谱 (EIS)、光电流瞬态谱和光电压瞬态谱等。频率域方法是测量一个体系对于周期扰动的响应。对于一个容易在频率空间求解的模型,用频率域方法较为方便。时间域方法是测量一个体系对于短暂的小扰动的响应。时间域方法比较直观,因为它和我们日常所熟悉的感觉相对应。但其实这两种方法可以得到同样的信息,而且,在数学上,它们也是可以相互转换的[81]。

IMPS 测量电池短路状态下光电流的调制, 并得到电子扩散系数 (D_n) 和电子收集时间常数 (τ_c); IMVS 测量电池开路状态下光电压的调制, 可以得到电子复合寿命 (τ_r); 先通过偏执光得到一个稳态载流子密度, 然后用光电流瞬态谱测量体系对于一个微弱探测脉冲的响应, 也可以得到电子扩散特征常数; 同理, 光电压瞬态谱可以测量光电压的指数衰减, 得到 τ_r ; EIS 测量体系对调制偏压的电流相应, 再通过等效电路的拟和, 得到电子复合时间、电势和电势的分布及表面态和陷阱态的分布等信息。

二氧化钛多孔薄膜中电子的传输可以用双极扩散(ambipolar diffusion)模型来解释, 即电子的扩散不仅决定于电子本身, 而且与电解质中的离子扩散有关。薄膜形貌、光强及薄膜中的电场都会对电子传输有很大影响。

二氧化钛多孔薄膜中电子的复合主要指电子与 I_3^- 的复合。用 IMPS、EIS 及反应速率测量等方法证明电子的复合主要在 TiO_2 颗粒与电解质界面发生。二氧化钛多孔薄膜中的电子复合主要受 TiO_2 导带边的移动等因素的影响。

1.2.1.5 其他氧化物电极

除了 TiO_2 外, 别的氧化物也可以作为光阳极材料, 主要包括一些常见的宽禁带半导体材料, 如 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 等, 另外还有非氧化物的光阳极, 如 CdS 、 $SrTiO_3$ 等。Hagfeldt 等报道了染料修饰的 ZnO 中电子的注入与复合[82]。Aydil 和杨培东等制备了基于 ZnO 纳米线的电池[43, 83]。Tennakone 和 Falaras 等人在制备 SnO_2 光阳极方面做了很多工作, 包括对 SnO_2 电极的修饰改性[73, 84]。Arakawa 等用 Nb_2O_5 作为染料电池的光阳极[85]。Tennakone 制备了 MgO 包覆的 CdS 薄膜, 并应用于太阳能电池[86]。Burnside 制备了 $SiTiO_3$ 光阳极[87]。还有一些异质薄膜或核壳结构的薄膜也可以作为光阳极, 这在上小节已经介绍过了。从这些工作可以看出, 用别的材料作为光阳极, 效果一般都比 TiO_2 差, 这是由于这些材料的电子有效质量较小, 光生载流子很容易被复合[73]。因此对于光阳极的研究仍然主要集中在 TiO_2 上。

1.2.2 染料的研究进展

1.2.2.1 染料

染料, 即敏化剂, 是染料敏化太阳能电池的核心, 可以称其为“光子马达”, 因为整个电池就是在这个“马达”的带动下工作的。与别的马达不同的是, 这个“马达”是靠光子的能量启动的。

二氧化钛的禁带宽度较大, 可见光不能激发二氧化钛中的电子[22]。因此染料的作

用就是敏化二氧化钛电极,使电池可以吸收可见光的能量,并将其转化为电能。自然界中的天然染料和人工合成的染料有很多种,但这些染料不一定适合于染料敏化太阳能电池。染料敏化太阳能电池中的染料必须具备如下条件[21]:

- a. 在可见光范围有较宽的光谱吸收,且消光系数较大;
- b. 能较好地吸附到二氧化钛上并快速达到吸附平衡,且不易脱落。这就要求染料分子上带有容易与二氧化钛表面结合的基团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 或 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等;
- c. 染料激发态的氧化还原电势足够负,以保证染料激发态电子能注入二氧化钛的导带;
- d. 稳定性好,寿命长,可以用20年以上,相当于 10^8 次激发与还原。

目前开发的染料主要有金属有机配合物染料、纯有机染料和无机染料。

金属有机配合物染料主要指联吡啶钌系列染料。Grätzel小组在这类染料上做了很多卓有成效的工作。1985年,他们首先将敏化剂 $\text{Ru}(\text{dcdpy})_3^{2+}$ 应用到纳米晶 TiO_2 电极上,获得了44%的IPCE,这是当时的最高值[88]。1991年Grätzel小组开发了一种三核钌联吡啶配合物 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2[(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{CN})(\text{bpy})_2]_2$ 并将其应用于 TiO_2 薄膜的敏化上,取得了7%的光电转化效率,最高的IPCE值几乎达到了100%[9],这是染料敏化领域的重大突破。接着,1993年,他们制备出一系列 $\text{cis-Ru}(\text{H}_2\text{-dcbpy})_2\text{X}_2$ 染料(其中X为Cl、Br、I、CN、SCN),并证明 $\text{cis-Ru}(\text{H}_2\text{-dcbpy})_2\text{SCN}_2$ (简称N3染料)的光电性能最好:在480-600 nm范围内的IPCE超过80%[24]。到目前为止,N3染料仍然是使用最广的染料,在此后的很长一段时间内都没有合成出性能超过N3的染料。直到2001年,Grätzel小组报道了 $\text{Ru}(\text{H}_3\text{-tctpy})(\text{NCS})_3$ 。这种被成为“黑染料”的物质在整个可见光范围内都有很好的吸收,尤其是弥补了以前的染料在长波段吸收不好的缺点,其吸收带边可以达到900 nm[89]。但遗憾的是,用“黑染料”组装的染料敏化太阳能电池的效率并没有超过N3,说明电池效率并不完全取决于染料的性能。近几年中,Grätzel小组在以前工作的基础上对联吡啶钌系列染料进行了进一步改进,取得了一些新的进展[90, 91]。

纯有机染料有很多优势,例如种类多,可选择性好;消光系数高;不使用稀有金属,原料丰富,成本低等;很多天然染料也属于有机染料。其主要类型有卟啉系列、酞菁系列、花及衍生物系列、香豆素系列、花青和部花青系列染料等[92]。Grätzel小组、Tennakone小组、王雪松和张宝文小组、黄春晖小组及Arakawa小组在有机染料方面做了很多工作[79, 93-98]。目前,有机染料面临的挑战主要是提高IPCE和电池的转化效率。

除了有机敏化剂,无机物也可以作为敏化剂来扩展 TiO_2 光阳极对可见光的吸收。

InAs、CdSe、CdS、PbS 等 II-VI、III-V 族半导体具有合适的禁带宽度，可以作为光敏化剂。但是这些物质都是有毒的，且这些半导体与液体电解质接触后，都会产生光腐蚀，不利于其推广应用[17]。有人研究了 FeS_2 、 RuS_2 等敏化剂，甚至元素 Se 也可以作为敏化剂。但目前这些无机敏化剂的敏化效果不理想，还不能与有机敏化剂抗衡。

1.2.2.2 染料的共吸附剂

吡啶及其衍生物和氨水都可以明显改善电池的电压[24]。由于这些物质会和染料一起，吸附在二氧化钛表面，因此本文将其作为一种染料的共吸附剂来讨论。4-叔丁基吡啶和氨水可以使二氧化钛表面发生去质子化而带负电，从而导致导带负移[101]。Kusarna 等对比了一系列烷基吡啶对电池性能的影响，认为 2-丙基吡啶效果好于 4-叔丁基吡啶[99]。他们还对比了一系列烷基胺基吡啶，发现电解质中含有 4-吡咯烷基吡啶时电池电压最高，为 880 mV，接近理论值 900 mV [100]。

最近还发现了一些其他的染料共吸附剂。把脱氧胆酸作为共吸附剂[89]，通过测量电压随光电子密度的变化证明：脱氧胆酸一方面可以使二氧化钛导带负移，另一方面却增大了暗电流，但最终效果是导带负移程度较大，因此总的结果是电池电压增大[101]。用 4-胍基丁酸 (GBA) 作为共吸附剂，可以使电池电压提高 50 mV。通过循环伏安、阻抗谱测试和光电压瞬态谱的测量得出结论，认为 GBA 使 TiO_2 导带负移，并减小了暗电流。而且电池的稳定性很好，在 60°C，1000 小时内效率基本保持为 8 % [102]。将三苯基胺-树枝状苯基甲亚胺 (TPA-DPA) 甩涂在吸附了染料的 TiO_2 电极上，可以有效抑制电子回传，减小暗电流。TPA-DPA 及 TPA-DPA 与 SnCl_2 的配合物分别可以使电池效率提高 21 % 和 34 % [103]。

1.2.3 电解质的研究进展

电解质在染料敏化太阳能电池中起传输电荷和还原染料的作用[22]。根据染料敏化太阳能电池的特点，对电解质的要求主要有以下几个方面[104]：为了能起到传输电荷的作用，电解质必须含有氧化还原电对或者是空穴导体；氧化还原电位或价带能级必须高于染料的基态，这样才可能还原氧化态染料；电导率较高，离子或空穴迁移较快；可以填充到二氧化钛薄膜中，使电解质层与二氧化钛层有较好的接触界面，同时不破坏染料及其吸附状态；不吸收可见光或吸收较小；在光照下稳定，不易变质或被腐蚀。

电解质按其形态与性质，从液态到固态依次可以分为：液体电解质、离子液体、凝胶电解质、聚合物电解质、有机空穴导体、p 型半导体等。此外还包括一些新型电解质

材料的研究, 以下我们将分别予以介绍。

1.2.3.1 液体电解质

液体电解质一般是将无机碘化物或有机碘化物、碘及其他添加剂溶解于有机溶剂中。常用的无机物主要是碘化锂、碘化钠、碘化钾等碱金属碘化物。Y. Liu 等系统地研究了碱金属碘化物对电池的影响[105]。发现离子直径越小, 电池电流越大, 但电压越小, 这是由于小的阳离子在 TiO_2 表面的吸附或嵌入使 TiO_2 的电子接收态向正方向移动。有机碘化物主要包括碘化季铵盐[9]。最近对离子液体的广泛研究使有机碘化物扩展到咪唑衍生物的碘盐、吡啶衍生物的碘盐等离子液体[106, 107]。溶剂主要使用的是腈类, 包括乙腈、甲氧基乙腈、甲氧基丙腈[24, 89, 108]等。此外, 碳酸酯类也可以作为电解质的溶剂[9, 109]。

液体电解质的优点是, 粘度小, 能浸润到 TiO_2 的微孔中, 离子传输快, 因此电池的转化效率高。但在实际应用中, 要求电池寿命长, 性能稳定, 这就需要对电池进行良好的封装。由于液体电解质中的溶剂易挥发, 液体易泄漏, 且溶剂易与常用的封装材料反应[110], 因而电池的封装问题成为染料敏化太阳能电池实用化的限制因素。解决这个问题的方法有两种, 一种是开发特殊的封装剂和封装方法; 另一种是研究各种新型的电解质。我们主要讨论后一种方法。目前的研究主要集中在以下几个方面: 1. 不易挥发, 但还有一定流动性的电解质, 如离子液体; 2. 将液体电解质变成凝胶状, 即凝胶电解质; 3. 固体电解质, 包括有机空穴导体、聚合物电解质和 p 型半导体。

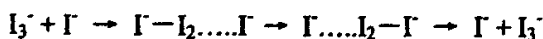
1.2.3.2 离子液体电解质

离子液体, 也称室温熔融盐, 指在室温或更低的温度仍然保持液体状态, 且其组成成分处于离子状态物质[111]。离子液体是相对于高温熔融盐而言的。常见的离子晶体, 如 NaCl , 要使其中的离子能自由移动有两种方法, 一是将其溶解在适当溶剂中, 如水; 二是加热使其熔融。但第二种方法需要很高的温度[112], 会消耗很大的能量。而离子液体由离子组成, 但其阴阳离子的体积相差很大, 使其不可能形成周期有序的晶体结构。它们在室温下的状态类似于别的离子晶体在高温下的状态, 即处于熔融电离状态。另外离子液体还有一个突出的优点, 即其蒸汽压很小, 可以认为没有, 也就是说它的挥发性很小。这是由于其阴阳离子间的相互作用很强, 因此分子很难脱离体系而游离出来[111]。离子液体的这些特性正符合染料敏化太阳能电池对电解质的要求, 因此引起了广泛的关注。

离子液体是在 AlCl_3 体系中发现的。这类由有机物和 AlCl_3 组成离子液体对水非常敏感,甚至空气中很少量的水汽都会使其变质,因此限制了它们的广泛应用[111]。但这个体系的发现却为离子液体发展起了奠基作用。随后报导了很多类型的离子液体,并在各个领域内得到了应用,使离子液体成为一门比较独立的学科分支。

1992 年, Zaworotko 等人制备了对空气和水都很稳定的 1-乙基-3-甲基咪唑系列离子液体[113]。1996 年 Grätzel 小组报导了 34 种疏水的、高电导率的室温融盐,研究了其物理、化学性能[106],并将其中的几种应用到染料敏化太阳能电池中[110]。此后,离子液体电解质引起了广泛的关注,并主要集中于咪唑衍生物碘盐的研究,例如 1-乙烯基-3-庚基咪唑碘[114]、1-丙基-3-甲基咪唑碘(PMII)及 PMII 与 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲烷二元离子液体体系等[108, 115]。这些体系都在太阳能电池中都取得了不错的效果,尤其使 PMII 及二元离子液体体系,分别取得了 6.0%和 7.4%的转化效率。

电子在离子液体中的传输也引起了人们的注意。考虑到离子液体粘度大、离子浓度高,离子扩散系数应该比预测值小得多。而实验中却发现,离子液体体系中离子扩散系数比预测值大得多,这说明体系中离子传输的模式发生了变化。Grotthus 电荷交换模型可以解释这种反常现象的发生,即 I^- 和 I_3^- 离子象进行接力赛一样传递电子[110, 116]。Grotthus 模式可以表示如下:



这种电荷交换模式在液晶态的离子液体中也得到证明[117]。这就是为什么离子液体体系虽然粘度较大,但仍可以取得较高光电转化效率的原因。Hagfeldt 等制备了含有硫原子的离子液体[118],并对比了电池中电子的传输、复合与离子液体的关系[119],证明粘度高的体系确实存在电流极限值。另外,一些新型的离子液体也被应用到染料敏化太阳能电池体系,并取得了很好的结果,如基于 $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_3^-$ 的离子液体电解质[120]和胍盐离子液体[121]。我们小组通过研究发现 LiI 和乙醇按一定摩尔比反应可以形成离子液体,用这种电解质组装的电池效率达到 4.9%[122]。

1.2.3.3 凝胶电解质

通过一定的方法把以上讨论的两种电解质变成凝胶状,就是凝胶电解质。常用的凝胶方法主要有加入无机物颗粒、加入小分子凝胶剂、加入单体再使其反应生成凝胶和加入高分子聚合物等。

最简单的凝胶方法是加入无机纳米颗粒。例如加入 SiO_2 使 PMII 凝胶[108],加入纳米碳管、碳纳米颗粒、 TiO_2 颗粒使离子液体凝胶化[123]。液体电解质体系也可以通过

加入 SiO_2 纳米颗粒来减小其流动性和挥发性[124]。

小分子凝胶剂的作用机理是通过氢键和分子间的范德瓦尔斯力使这些分子形成三维的网状结构,从而使液体变成凝胶[125]。Yanagida 小组用含酰胺键和长的烷基链的小分子化合物使液体电解质(包含溶剂)或离子液体(1-烷基-3-甲基咪唑碘)电解质凝胶化。酰胺键之间的氢键和长烷基链之间的分子间力在凝胶过程中起了主要作用[126]。

通过在电解质中加入单体和连接剂,再在一定条件下使二者发生反应生成网状结构,也可以将电解质凝胶化。Hayase 小组在这方面做了一些工作。他们使用了两种体系来实现电解质的凝胶化。一种是用二卤烷烃或多卤芳香烃作为连接剂把聚乙烯吡啶连接起来,形成三维结构,从而将液体电解质或离子液体电解质(PMII)变成凝胶状[127]。在以 1,2,4,5-四溴甲苯(B4Br)为连接剂的体系中,发现用 PETDOT-PSS 作为对电极的电池效果比以 Pt 为对电极好,作者认为这是由于 B4Br 与 PETDOT-PSS 之间的相互作用使界面电阻减小的缘故[128]。另外,他们用了十六烷基二酸和纳米颗粒作为凝胶剂来固化 PMII。这种方法和一般的凝胶方法相比有很多优势,即电解质在常温下可以放置很长时间也不发生凝胶,但加热到一定温度则迅速发生交连反应,冷却至室温形成凝胶电解质[129]。另外,一些研究组尝试了用乙酸引发四甲氧基硅烷(TMOS)及其衍生物的聚合反应,从而把液体电解质凝胶化[130]或把碘化物和碘包在其中形成固态电解质[131]。

高分子聚合物也可以作为电解质的凝胶剂,如偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物 PVDF-HFP 可以使 PMII 凝胶化[132];王桂强、Tennakone 等人用聚丙烯腈使液体电解质固化[133, 134];蔡生民等用 PEO 使液体电解质固化[135]。此外,还有用聚糖类作为支撑体来固化四丙基碘化铵/乙腈电解质,电池效率高达 7 % [136]。

1.2.3.4 聚合物电解质

聚合物电解质是指强极性聚合物和金属盐通过路易斯酸碱反应模式发生络和形成的一类在固态下具有离子导电性的功能高分子材料。这类电解质是以聚合物为基体,通过共混、增塑以及与无机物复合等方法得到的。聚合物电解质具有高分子材料的柔顺性、良好的成膜性、粘弹性、稳定性、质量轻、成本低的特点,而且具有良好的机械性能和电化学稳定性,因而成为一种极具应用前景的材料。

聚合物电解质与上述的某些凝胶电解质有一定相似性,区别在于聚合物电解质中一般不含溶剂。在电池中,聚合物电解质兼具电解质和电极间的隔膜两项功能。聚环氧乙烷和碱金属盐形成的络合体系 PEO/MX 是研究最多的体系。由于 PEO 的主链上含有强给

电子基团——醚氧官能团，可以和碱金属形成很好的络和。同时其又有柔软的C-H链段，从而使这种电解质具有很好的宏观性能。

但在实际实验中，单纯用PEO的效果不好。Falaras小组认为纯PEO/LiI体系与光阳极不能形成良好的接触，因而在PEO中加入TiO₂填充剂，使PEO层变为无定型态，且电解质层的形貌也发生了很大变化，这些变化有利于电池性能提高。他们通过优化电解质，使电池效率从0.96 %提高到4.2 % [137, 138]。De Paoli等人通过用PEO和表氯醇形成共聚物 $[(CH_2CH_2O)_m-[CH_2CHO(CH_2Cl)]_n]$ ，并在其中掺杂NaI和I₂，取得了1.6 %的效率。随后，他们用同样的电解质，在柔性太阳能电池中取得了2.5 %的效率，在0.1个太阳下效率达到5.3 % [139, 54]。Kang小组通过将PEO和低聚物混合也取得了不错的结果。只用PEO/KI/I₂体系，效率只有0.01 %，而加入一定量聚丙二醇（PPG）的低聚物，效率就提高到3.84 % [140]。随后，他们研究了含有不同端基的低聚物对电池的影响，发现以甲氧基为端基的聚乙二醇（PEG）效果最好 [141]。

除了 PEO 外，对别的聚合物体系也进行了研究。Kim 等人报道了聚丁基丙烯酸酯（PBA）/NaI/I₂ 体系电解质，认为这种电解质比纯的 PEO 体系效果好得多，这是由于 PBA 很容易浸入 TiO₂ 多孔薄膜，而且它使电极间的粘结状态变好 [142]。

Kim 等人通过低分子量的 PEG 连接 2-(6-异氰氧基己基胺基酰胺)-4-甲基嘧啶酮，并加入 MPPI/I₂，可以形成大分子电解质。这种聚合物通过端基的氢键形成大分子固体，电池的效率达到 3.34 % [144]。

Suzuki 等报道了离子型聚合物电解质，即通过烷基二咪唑和烷基二碘聚合生成含碘离子的、类似于离子液体的聚合物准固态电解质。这是一类特殊的聚合物电解质，其本身可以起电子传输作用，不需要加入无机碘盐 [143]。

1.2.3.5 新型氧化还原电对的研究

到目前为止，最常用和最成功的氧化还原电对是 I⁻/I₃⁻。但 I⁻/I₃⁻ 电对也存在很大的缺陷，如碘的浓度增大时，对可见光的吸收会明显增强；能级位置与常用染料不是很匹配，从而导致 200-400 mV 的光电压损失。因此很多研究组展开了对新型电对的研究 [17]。Nusbaumer 等研究了一系列 Co 的配合物 $[Co(LLL)_2X_2]$ ，发现配体(L)为 2,6-bis(1'-butylbenzimidazol-2'-yl)pyridine 时，效果最好。这种 Co²⁺/Co³⁺ 电对组装的电池在 0.1 个太阳下效率为 7.9 %。由于离子扩散限制，1 个太阳下效率为 3.9 % [145]。Wang 等报道了基于 SeCN⁻/(SeCN)₃⁻ 电对的离子液体电解质，取得了 7.5 % 以上的效率 [121]。Hattori 等研

了一系列 $\text{CuL}_2^{2+/+}$ 作为氧化还原电对。配体 L 为 2,9-二甲基-1,10-邻二氮杂菲时, 在 1 个太阳下电池效率为 1.3 % [146]。王忠胜用曙红 (EosinY) 作为敏化剂, 研究了以 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 为电对的电池。由于电位上与染料比较匹配, 以 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 为电对的电池比以 I^-/I_3^- 为电对的电池电压高 350 mV, 效率也提高了近 60 %。但这种电对存在稳定性不好的问题, 且溴的毒性也不利于其广泛应用 [147]。

1.2.3.6 空穴传输材料

空穴导体在染料敏化太阳能电池中的工作原理与氧化还原电对不同, 它不是通过电对交换电子来传输电荷, 而是直接将染料在电子注入后产生的空穴传到外回路, 从而实现染料分子的还原。空穴导体主要分为有机小分子空穴导体、高聚物空穴导体及 p 型半导体。p 型半导体属于无机材料, 将单独讨论。

对小分子有机空穴导体的研究比较少, 主要集中于三苯基二胺的衍生物。1997 年, Haarer 等将三苯基二胺 (TPD) 等作为空穴传输材料用于染料敏化太阳能电池 [148]。1998 年, Grätzel 小组和 Salbeck 小组合作, 将螺旋结构的 TPD 的衍生物 2,2',7,7'-四(N,N-二对甲氧基苯基胺)-9,9'-螺环二苌 (Spiro-OMeTAD), 用于染料敏化太阳能电池, 取得了 0.74 % 的转化效率。随后的几年中, Grätzel 小组一直致力于提高这个体系的性能。2001 年, 通过加入 4-叔丁基吡啶 (TBP) 来抑制界面电子复合使效率提高到 2.56 %。2002 年, 他们把 Ag^+ 作为共吸附物加入染料, 使效率提高到 3.2%。2003 年, 通过使用 Z907 染料, 电池效率一般可超过 3.5 %, 最高为 4.03 % [149-151, 23]。

很多聚合物都可以作为空穴传输材料。上述的三苯基二胺的聚合物 (PTPD) 也可以作为空穴传输材料。Haarer 等研究了不同的 PTPD 在染料敏化太阳能电池中的应用, 但效果不佳 [152]。聚噻吩是被研究得最多的聚合物空穴导体。Yanagida 小组用了聚 3,4-乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 作为空穴导体。虽然加了不同的添加剂来提高电池性能, 但其效率都很低 [153]。Smestad 等用聚噻吩的衍生物作为空穴传输材料, 并发展了一种能公平地对比固体电解质和液体电解质性能的方法 [154]。Brabec 小组将聚 3-辛基噻吩 (P3OT) 或噻吩和异硫茆的共聚物 (PDTI) 用于太阳能电池, 并用 P3OT 取得了 0.16 % 的转化效率 [155]。除此之外, 还研究了聚吡咯 (电流微安量级) [156]、聚 4-乙烯基苯氧基-甲基-三苯基胺 (效率 0.59 %) [157] 和基于聚吡啶的空穴导体 [158], 但效果都不是很理想。究其原因, 除了某些空穴导体传输空穴的性能不够好之外, 还要考虑到 TiO_2 多孔薄膜形貌复杂, 空穴导体不易填充等问题。最近, 谭庶欣等与我们研究组合作, 通过

在聚苯胺中掺杂路易斯酸来改变材料的导电性,将其应用于染料敏化太阳能电池,并通过加入 LiI 和 TBP 使电池效率达到 1.15%。可以看出,这对于空穴传输材料来说是很好的结果[159]。

1.2.3.7 p 型半导体

目前重点研究的 p 型半导体是 CuI 和 CuSCN。Tennakone 等首先将 CuI 应用到染料敏化太阳能电池中,最初使用花青素做染料,转化效率低于 1%[160]。随后他们制备了 $\text{TiO}_2/\text{N3}/\text{CuI}$ 全固态电池,但由于 CuI 在沉积过程中的结晶速度过快,导致其对 TiO_2 多孔膜填充效果不好,电解质层与电极的接触比较差,因此电池效果不好。此外 CuI 与导电玻璃直接接触引起短路也是影响电池性能的主要因素[161]。通过加入 1-甲基-3-乙基咪唑硫氰酸酯或三乙胺硫氰酸盐抑制 CuI 晶体的生长,改善 CuI 和 TiO_2 的接触,转换率可提高到 3% 和 3.75%,而且电池稳定性也大大提高[162, 163]。Meng 等用 1-甲基-3-乙基咪唑碘作为 CuI 的晶体生长抑制剂,同时通过 ZnO 对 TiO_2 电极的修饰,将光电转换效率提高到 3.8%,并且进一步提高了这类固态电池的稳定性[164]。

研究得比较多的另一种 p-型空穴材料是 CuSCN。O'Regan 首先报道了以 CuSCN 为空穴传输层的固态太阳能电池[165]。由 TiO_2 /染料/CuSCN 组成的 p-n 结型固态电池的 IPCE 只有 2.2%,电压也不高(0.5V),但吸收的光子转化为电流的效率(APCE)达到 90%,是一种很有希望的固态 DSSC。通过电沉积方法制备的 $\text{ZnO}/\text{dye}/\text{CuSCN}$ 固态电池,转换效率达到 1.5%[166]。也有人用紫外光对组装好的固态电池进行预处理[167]或把 CuSCN 溶解到不同溶液中然后进行沉积[168]等方法对这种固态电池进行了改进。

1.2.3.8 其他的电解质体系

Wang 和 Dai 等人制备了一种新型的全固态塑料晶体电解质,即把 *N*-甲基-*N*-丁基吡咯碘溶解在丁二腈中形成电解质,其熔点为 49 °C。用这种电解质组装的电池效率达到 6.5%。通过电化学测试证明,这种电解质有很好的电流传输能力[169, 170]。

我们组制备了 LiI 的一系列配合物电解质,他们是 $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$, $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 和 $\text{LiI}(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{CN})_x$ [171-173],其熔点依次增高,因此在室温下有离子液体型的电解质也有全固态电解质。把这些配合物用于太阳能电池都取得了很好的效果,这些将在本论文的后续章节中有详细讨论。我们还测定了 $\text{LiI}(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{CN})_2$ 的单晶结构,从理论和实验上都证明了这种化合物是一种碘离子导体[172]。碘离子导体的研究对染料敏化太阳能电池及其他化学电源将会有很大的促进作用。此外,用纳米氧化物颗粒、离子液体对这些配

合物进行掺杂,制备了凝胶电解质[124]和复合固态电解质,这也是我们组工作的一个重要方面[171-173]。

另外,我们还通过铝和碘的原位反应制备了基于碘化铝的电解质。这种电解质具有廉价、方便、高效和环境友好的特点。

1.2.4 对电极

对电极也是染料敏化太阳能电池的重要组成部分,其主要作用是把 I_3^- 还原为 I^- 。铂(Pt)对 I_3^-/I^- 电对表现出非常好的催化活性,而且其导电性和对光的反射性能都很好,因此被广泛应用于染料敏化太阳能电池[24, 174]。王桂强研究了不同衬底对 Pt 对电极的影响[175]。为了降低电池成本,人们也研究了其他对电极材料,主要是碳材料,包括碳黑、碳纳米管、碳丝、碳纤维等[176]。我们小组也在碳材料对电极上做了一些工作,并将其应用于大面积电池,取得了和铂电极接近的效果。

1.2.5 染料敏化太阳能电池发展趋势

在现有技术的基础上,提高染料敏化太阳能电池的效率,推进其产业化进程是染料敏化太阳能电池的必然趋势。主要挑战包括:解决封装问题;发展柔性电池;低温制备高效的 TiO_2 多孔薄膜;制备比表面积大,周期排列的有序 TiO_2 多孔薄膜;扩大染料吸光光谱范围,增大吸光度;发展廉价染料;开发固体或准固体电解质。

1.3 本论文的工作

本论文的工作是针对以下三方面问题展开的: 1. 传统的 TiO_2 薄膜制备方法存在重复性不好、薄膜不均匀、不适合于大规模制备等缺点,因此需要发展制备薄膜的新技术; 2. 液体电解质由于存在挥发、泄漏等问题,不利于电池的长期稳定,有必要开发新型的固态电解质; 3. 传统电解质中一般都含有有毒溶剂,对环境不友好,对人的身体健康存在威胁;另外传统电解质的溶质价格昂贵,且对水敏感,因此对操作条件要求较高;因此需要制备环境友好、成本低、制备方法简单的电解质。

本论文用丝网印刷法沉积 TiO_2 薄膜。这种方法具有方便快捷、重复性好、薄膜均匀、适合于大规模制备等优点。通过优化 TiO_2 浆料,得到了适合于丝网印刷的配方,并优化了薄膜宏观、微观结构和制备工艺。

在固体电解质方面,本论文研究了碘化锂与甲醇反应生成的固态电解质。通过在这种固态电解质中加入 SiO_2 纳米颗粒,抑制了电解质晶体的生长,改善了电解质与 TiO_2 多孔薄膜的界面,提高了电池效率。同时制备和研究了固体电解质与离子液体形成的复

合电解质,发现把前者或后者作为添加剂,都可以改善主体电解质的性能。

我们制备了基于碘化锂和碘化铝的两种环境友好的电解质。碘化锂与乙醇反应生成一种类似于离子液体的电解质,并通过优化碘化锂与乙醇的比例,取得了较高的转化效率。在碘化锂-乙醇电解质中加入 SiO_2 纳米颗粒制备了凝胶电解质。另外,我们制备了基于碘化铝的电解质。这种电解质是通过铝和碘的原位反应制备的,具有便宜、方便、高效和环境友好的特点。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会,中国新能源与可再生能源1999白皮书,中国计划出版社,2000.
- [2] 雷永泉,新能源材料,天津大学出版社,2002.
- [3] R.F. Service, *Science*, 309, 548 (2005); J.A. Turner, *Science*, 285, 687 (1999).
- [4] URL: www.nrel.gov
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954).
- [6] M. Grätzel, *Nature*, 414, 338 (2001).
- [7] URL: <http://www.britannica.com/eb/article-5705>
- [8] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, Y. Hisikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 14, 45 (2006).
- [9] O'Regan, B., Grätzel, M. *Nature*, 353, 737 (1991).
- [10] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, *Science*, 295, 2425 (2002).
- [11] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15 (2001).
- [12] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler Jr. *Science*, 297, 2243 (2002).
- [13] G. Smestad, C. Bignozzi, R. Argazzi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 32, 259 (1994).
- [14] R.F. Service, *Science*, 300, 1219 (2003).
- [15] A. Goetzberger, C. Hebling, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 62, 1 (2000).
- [16] R.D. McConnell, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 6, 273 (2002).
- [17] M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 8, 171 (2000).
- [18] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1216 (1988).
- [19] M. Grätzel, *Pure Appl. Chem.*, 73, 459 (2001).
- [20] M. Grätzel, *Chem. Lett.*, 8 (2005).
- [21] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, 77, 347 (1998).
- [22] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95, 49 (1995).

- [23] M. Grätzel, Lecture at Institute of Physics, CAS, Oct. 23, 2003.
- [24] M.K. Nazeeruddin; A. Kay; I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382 (1993).
- [25] M. Grätzel, *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 22, 7 (2001).
- [26] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 104, 8989 (2000).
- [27] 谭庶欣, 中国科学院化学研究所博士论文, 2004。
- [28] C.J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 3157 (1997).
- [29] V. Shklover, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, C.J. Barbé, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.U. Nissen, M. Gratzel, *Chem. Mater.*, 9, 430 (1997).
- [30] S.D. Burnside, V. Shklover, C.J. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brookes, M. Gratzel, *Chem. Mater.*, 10, 2419 (1998).
- [31] A. Zaban, S.T. Aruna, S. Tirosh, B.A. Gregg, Y. Mastai, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4130 (2000).
- [32] S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8607 (2003).
- [33] 戴松元, 中国科学院等离子体物理研究所博士论文, 2000。
- [34] L.H. Liu, S.Y. Dai, K.J. Wang, *Acta Physica Sinica*, 54, 1914 (2005).
- [35] K.J. Jiang, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 76, 2415 (2003)
- [36] J. van de Lagemaat, K.D. Benkstein, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 105, 11433 (2001).
- [37] K.D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 107, 7759 (2003).
- [38] M. Zukalová, A. Zukal, L. Kavan, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, *Nano Lett.*, 5, 1789 (2005).
- [39] 马玉涛博士论文, 中国科学院化学研究所, 2005。
- [40] Z.S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coordin. Chem. Rev.*, 248, 1381 (2004).
- [41] S. Ito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76, 3 (2003).
- [42] S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 106, 10004 (2002).
- [43] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P.D. Yang, *Nature Mater.*, 4, 455 (2005).
- [44] M.Y. Song, Y.R. Ahn, S.M. Jo, D.Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 113113 (2005).
- [45] J.T. Jiu, S. Isoda, F.M. Wang, M. Adachi, *J. Phys. Chem. B*, 110, 2087 (2006).
- [46] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, *Electrochem. Comm.*, 7, 1133 (2005).
- [47] S. Ngamsinlapasathian, S. Sakulkhaemaruehai, S. Pavasupree, A. Kitiyanan, T.

- Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobio. A*, 164, 145 (2004).
- [48] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.*, 6, 215 (2006).
- [49] Q.B. Meng, C.H. Fu, Y. Einaga, Z.Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Mater.*, 14, 83 (2002).
- [50] Q.B. Meng, Z.Z. Gu, O. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 4313 (2000).
- [51] S. Nishimura, N. Abrams, B.A. Lewis, L.I. Halaoui, T.E. Mallouk, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6306 (2003).
- [52] C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague, B.A. Gregg, *Nature*, 383, 608 (1996).
- [53] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S.-E. Lindquist, L. Malmqvist, A. Hagfeldt, *Nano Lett.* 1, 97 (2001).
- [54] S.A. Haque, E. Palomares, H.M. Upadhyaya, L. Otle, R.J. Potter, A.B. Holmes, J.R. Durrant, *Chem. Comm.*, 3008 (2003).
- [55] M. Duerr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, *Nature Mater.*, 4, 607 (2005).
- [56] T. Miyasaka, Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1767 (2004).
- [57] T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, H. Minoura, *Adv. Mater.*, 16, 1214 (2000).
- [58] D. Zhang, T. Yoshida, K. Furuta, H. Minoura, *J. Photobio. Photochem. A*, 164, 159 (2004).
- [59] C.Y. Li, Y. Lin, X.P. Li, Z.P. Wang, Y.T. Ma, X.W. Zhou, S.J. Feng, X.R. Xiao, *Chin. Sci. Bull.*, 50, 1449 (2005).
- [60] R. Gaudiana, *J. Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem.* 39, 1259 (2002).
- [61] D.G. Tauste, I. Zumeta, E. Vigil, M.A.H. Fenollosa, X. Domenech, J.A. Ayllon, *J. Photochem. Photobio. A*, 175, 165 (2005).
- [62] N.G. Park, K.M. Kim, M.G. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang, Y.J. Shin, *Adv. Mater.* 17, 2349 (2005).
- [63] (a) J.H. Hart, R. Cervini, Y.B. Cheng, G.P. Simon, L. Spiccia, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 84, 135 (2004); (b) E. Vigil, B. Gonzalez, I. Zumeta, S. Doctur, A.M. Peiro, D.G. Tauste, C. Domingo, X. Domenech, J.A. Ayllon, *J. Cryst. Growth*, 262, 366 (2004).
- [64] C.H. Lu, W.H. Wu, *Mater. Sci. Engineer. B*, 113, 42 (2004).
- [65] J.M. Wu, *J. Cryst. Growth*, 269, 347 (2004).
- [66] N. Kopidakis, N.R. Neale, K. Zhu, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 202106 (2005).
- [67] (a) D.B. Menzies, R. Cervini, Y.B. Cheng, G.P. Simon, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 32, 363 (2004); (b) X.T. Zhang, I. Sutanto, T. Taguchi, K. Tokuhito, Q.B. Meng, T. N. Rao, A.

- Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80, 315 (2003).
- [68] A. Zaban, S.G. Chen, S. Chappel, B.A. Gregg, *Chem. Comm.*, 2231 (2000).
- [69] E. Palomares, J.N. Clifford, S.A. Haque, T. Lutz, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 475 (2003).
- [70] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, *Chem. Comm.*, 15 (1999).
- [71] N.G. Park, M.G. Kang, K.M. Kim, K.S. Ryu, S.H. Chang, D.K. Kim, J. van de Lagemaat, K.D. Benkstein, A.J. Frank, *Langmuir*, 20, 4246 (2004).
- [72] A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 14, 2930 (2002).
- [73] P.K.M. Bandaranayake, M.K.I. Senevirathna, P.M.G.M.P. Weligamuwa, K. Tennakone, *Coordin. Chem. Rev.*, 248, 1277 (2004).
- [74] C. Nasr, P.V. Kamat, S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B*, 102, 10047 (1998).
- [75] Y. Diamant, S.G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1977 (2003).
- [76] N. Okada, S. Karuppuchamy, M. Kurihara, *Chem. Lett.*, 34, 16 (2005).
- [77] S.C. Hao, J.H. Wu, L.Q. Fan, Y.F. Huang, J.M. Lin, Y.L. Wei, *Sol. Energy*, 76, 745 (2004).
- [78] Z.S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara, H. Aradawa, *Langmuir*, 21, 4272 (2005).
- [79] Z.S. Wang, F.Y. Li, C.H. Huang, *J. Phys. Chem. B*, 105, 9210 (2001).
- [80] B.A. Gregg, S.G. Chen, S. Ferrere, *J. Phys. Chem. B*, 107, 3019 (2003).
- [81] A.J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, *Coordin. Chem. Rev.*, 248, 1165 (2004).
- [82] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 105, 5585 (2001).
- [83] J.B. Baxter, E.S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 053114 (2005).
- [84] T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, H. Cachet, P. Falaras, *J. Photochem. Photobiol. A*, 155, 163 (2003).
- [85] K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, 10, 3825 (1998).
- [86] P.K.M. Bandaranayake, P.V.V. Jayaweera, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76, 57 (2003).
- [87] S. Burnside, J.E. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 103, 9328 (2001).
- [88] J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2988 (1985).
- [89] 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).
- [90] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 808 (2005).
- [91] H.J. Snaith, S.M. Zakeeruddin, L. Schmidt-Mende, C. Klein, M. Grätzel, *Angew. Chem.*

- Int. Ed.*, 44, 6413 (2005).
- [92] A.K. Jana, *J. Photochem. Photobio. A*, 132, 1 (2000).
- [93] A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 97, 6272 (1993).
- [94] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, P.S.R.S. Weerasundara, *J. Photochem. Photobio. A*, 117, 137 (1998).
- [95] Y.S. Chen, Z.H. Zeng, C. Li, W.B. Wang, X.S. Wang, B.W. Zhang, *New J. Chem.*, 29, 773 (2005).
- [96] Y.S. Chen, C. Li, Z.H. Zeng, W.B. Wang, X.S. Wang, B.W. Zhang, *Chem. Lett.*, 762, 2005.
- [97] Y.S. Chen, C. Li, Z.H. Zeng, W.B. Wang, X.S. Wang, B.W. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 16, 1654 (2005).
- [98] K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B*, 106, 1363 (2002).
- [99] H. Kusama, Y. Konishi, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80, 167 (2003).
- [100] H. Kusama, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 81, 87 (2004).
- [101] N.R. Neale, N. Kopidakis, J. V. de Lagemaat, M. Grätzel, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 109, 23183 (2005).
- [102] Z.P. Zhang, S.M. Zakeeruddin, B. O'Regan, R.B. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 109, 21818 (2005).
- [103] N. Satoh, T. Nakashima, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13030 (2005).
- [104] B. O'Regan, D. Schwartz, *Chem. Mater.*, 7, 1349 (1995).
- [105] Y. Liu, A. Hagfeldt, X.R. Xiao, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 55, 267 (1998).
- [106] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, 1168 (1996).
- [107] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3772 (2000).
- [108] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 1166 (2003).
- [109] Z.S. Wang, C.H. Huang, Y.Y. Huang, Y.J. Hou, P.H. Xie, B.W. Zhang, H.M. Cheng, *Chem. Mater.*, 13, 678 (2001).
- [110] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3099 (1996).
- [111] T. Welton, *Chem. Rev.*, 99, 2071 (1999).
- [112] *Lange's Handbook of Chemistry*, J.A. Dean, Ed.; McGraw-Hill Inc., New York, 1998.
- [113] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 965, (1992).

- [114] M.G. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang, N.G. Park, *ETRI J.*, 26, 647 (2004).
- [115] P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.E. Moser, J. Teuscher, W. Kantelehner, J. Mezger, E.V. Stoyanov, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6850 (2005).
- [116] R. Kawano, M. Watanabe, *Chem. Comm.*, 330 (2003).
- [117] N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, S. Yanagida, *Chem. Comm.*, 740 (2005).
- [118] H. Paulsson, M. Berggrund, E. Svantesson, A. Hagfeldt, L. Kloo, *Sol. Energy Mat. Solar Cells*, 82, 345 (2004).
- [119] H. Paulsson, L. Kloo, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Electroanal. Chem.*, 586, 56 (2006).
- [120] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 7164 (2004).
- [121] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, W. Kantelehner, J. Mezger, E.V. Stoyanov, O. Scherr, *Appl. Phys. A*, 79, 73 (2004).
- [122] 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).
- [123] H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, S. Yanagida, *J. Photochem. Photobio. A*, 164, 97 (2004).
- [124] H.L. An, B.F. Xue, D.M. Li, H. Li, Q.B. Meng, L. Guo, L.Q. Chen, *Electrochem. Comm.*, 8, 170 (2006).
- [125] P. Terech, R.G. Weiss, *Chem. Rev.*, 97, 3133 (1997).
- [126] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 105, 12809 (2001).
- [127] S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, T. Kato, S. Hayase, *Chem. Comm.*, 1534 (2003).
- [128] Y. Shibata, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase, *Chem. Comm.*, 2730 (2003).
- [129] T. Kato, A. Okazaki, S. Hayase, *Chem. Comm.*, 363 (2005).
- [130] E. Stathatos, P. Lianos, S.M. Zakeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 15, 1825 (2003).
- [131] E. Stathatos, P. Lianos, U. Lavrencic-Strangar, B. Orel, *Adv. Mater.*, 14, 354 (2002).
- [132] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Chem. Comm.*, 2972 (2002).
- [133] G.Q. Wang, X.W. Zhou, M.Y. Li, J.B. Zhang, J.J. Kang, Y. Lin, S.B. Fang, X.R. Xiao, *Mater. Res. Bull.*, 39, 2113 (2004).
- [134] K. Tennakone, G.K.R. Senadeera, V.P.S. Perera, I.R.M. Kottegoda, L.A.A. De Silva, *Chem Mater.*, 11, 2474 (1999).
- [135] Y.J. Ren, Z.C. Zhang, S.B. Fang, M.Z. Yang, S.M. Cai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 71, 253 (2002).

- [136] M. Kaneko, T. Hoshi, *Chem. Lett.*, 872 (2003).
- [137] G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, K.G. Papadokostaki, P. Falaras, *J. Photochem. Photobiol. A*, 149, 191 (2002).
- [138] T. Stergiopoulos, M. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras, *Nano Lett.*, 2, 1259 (2002).
- [139] A.F. Nogueira, J.R. Durrant, M.A. De Paoli, *Adv. Mater.*, 13, 826 (2001).
- [140] M.S. Kang, J.H. Kim, Y.J. Kim, J. Won, N.G. Park, Y.S. Kang, *Chem. Comm.*, 889 (2005).
- [141] M.S. Kang, Y.J. Kim, J. Won, Y.S. Kang, *Chem. Comm.*, 2686 (2005).
- [142] J.H. Kim, M.S. Kang, Y.J. Kim, J. Won, Y.S. Kang, *Solid State Ionics*, 176, 579 (2005).
- [143] K. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Hotta, N. Tanabe, S. Yanagida, *J. Photochem. Photobiol. A*, 164, 81 (2004).
- [144] Y.J. Kim, J.H. Kim, M.S. Kang, M.J. Lee, J. Won, J.C. Lee, Y.S. Kang, *Adv. Mater.*, 16, 1753 (2004).
- [145] H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *Chem. Euro. J.*, 9, 3756 (2003).
- [146] S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9648 (2005).
- [147] Z.S. Wang, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*, 109, 22449 (2005).
- [148] J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H.-W. Schmidt, D. Haarer, *Synth. Metals*, 89, 215 (1997).
- [149] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, 395, 583 (1998).
- [150] J. Krüger, R. Plass, Le. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2085 (2001).
- [151] J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 367 (2002).
- [152] K.R. Haridas, J. Ostrauskaite, M. Thelakkaat, M. Heim, R. Bilke, D. Haarer, *Synth. Metals*, 121, 1573 (2001).
- [153] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Synth. Metals*, 131, 185 (2002).
- [154] G.P. Smestad, S. Spiekermann, J. Kowalik, C.D. Grant, A.M. Schwartzberg, J. Zhang, L.M. Tolbert, E. Moons, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76, 85 (2003).
- [155] D. Gebeyehu, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, H. Schindler, *Synth. Metals*, 125, 279 (2002).
- [156] (a) K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 471 (1997); (b) R. Cervini, Y.B. Cheng, G. Simon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 13 (2004).
- [157] K.J. Jiang, Y.L. Sun, K.F. Shao, J.F. Wang, L.M. Yang, *Chin. Chem. Lett.*, 14, 1093 (2003).
- [158] J. Wagner, J. Pielichowski, A. Hinsch, K. Pielichowski, D. Bogdal, M. Pajda, S.S. Kurek,

- A. Burczyk, *Synth. Metals*, 146, 159 (2004).
- [159] S.X. Tan, J. Zhai, B.F. Xue, M.X. Wan, Q.B. Meng, Y.L. Li, D.B. Zhu, *Langmuir*, 20, 2934 (2004).
- [160] K. Tennakone, G.R.R.A. Kunara, A.R. Kumarasinghe, K.G.U. Wijayantha, P.M. Sirimanne *Semicond. Sci. Technol.*, 10, 1689 (1995).
- [161] K. Tennakone, G.R.R.A. Kunara, I.R.M. Kottegoda, K.G.U. Wijayantha, V.P.S. Perera, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 1492 (1998).
- [162] G.R.A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara, K. Tennakone, *Chem. Mater.*, 14, 954 (2002).
- [163] G.R.A. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, K. Tennakone, *Langmuir*, 18, 10493 (2002).
- [164] Q.B. Meng, K. Takahashi, X.T. Zhang, I. Sutanto, T.N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, *Langmuir*, 19, 3572 (2003).
- [165] B. O'Regan, D. Schwartz, *Chem. Mater.*, 7, 1349 (1995).
- [166] B. O'Regan, D.T. Schwartz, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 12, 1263 (2000).
- [167] B. O'Regan, D. Schwartz, *Chem. Mater.*, 10, 1501 (1998).
- [168] G.R.R.A. Kumara, A. Konno, G.K.R. Senadeerab, P.V.V. Jayaweera, D.B.R.A. De Silvab, Tennakone K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 69, 195 (2001).
- [169] P. Wang, Q. Dai, S. M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13590 (2004).
- [170] Q. Dai, D.R. MacFarlane, P.C. Howlett, M. Forsyth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 313 (2005).
- [171] 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, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 3, 918 (2004).
- [172] 王红霞, 中国科学院物理研究所博士论文, 2005。
- [173] 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, *C. R. Chimie*, 9, 627 (2006)..
- [174] N. Papageorgiou, W.F. Maier, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 876 (1997).
- [175] 王柱强, 中国科学院化学研究所博士论文, 2004。
- [176] A. Kay, M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 44, 99 (1996).

第二章 纳晶 TiO_2 多孔电极的制备、表征和修饰

纳米晶多孔薄膜是染料敏化太阳能电池的工作电极,同时在整个电池中起着“骨架”作用:染料分子吸附在多孔薄膜上,在光照下,实现电子注入,产生光电流;多孔薄膜还需要快速地传输、扩散注入的光电子,减少电子被复合的机会,并将其输送到外回路;电池中的电化学反应在多孔薄膜的表面或孔内部发生。因此纳米晶多孔薄膜的好坏直接影响到染料敏化太阳能电池的质量。多孔薄膜电极必须要有大的表面积,以吸附足够多的染料分子,这是实现高效率的前提。O'Regan 和 Grätzel 使用了“海绵状”二氧化钛多孔薄膜[1],解决了这一困扰光电化学领域的重大问题,使光电化学电池成为一种重要的太阳能电池,并有望成为常规晶体硅太阳能电池的竞争对手。多孔薄膜中孔径的大小与分布也对电池有着很大的影响,需要根据电解质的粘度、离子扩散速度等参数来制备不同的多孔膜。另外,如何减小暗电流,增大光电压和光电流也是染料敏化太阳能电池面临的重大课题,通过对光阳极进行修饰改性是实现这一目标的有效途径。

在众多的光阳极材料中, TiO_2 以其原料丰富、制备简单、价格便宜、无毒环保、性质稳定、能带与染料能级匹配等优点,成为染料敏化太阳能电池光阳极材料的最佳选择[2]。 TiO_2 的晶型、形貌对电池性能有很大影响。理论和试验研究证明,锐钛矿型 TiO_2 具有很好的光电性能[3, 4]。很多研究组在制备不同形貌的 TiO_2 上做了很多工作,包括纳米管、纳米线、纳米棒等,并应用于染料敏化太阳能电池[5-11],但目前大部分(包括转化效率最高的)染料敏化太阳能电池的光阳极仍是使用颗粒状 TiO_2 [12, 13]。除了晶型和形貌外, TiO_2 多孔薄膜的微观形貌,如比表面积、孔径大小、孔隙率等参数对染料敏化太阳能电池起着决定性作用[14-18]。因此选择适当的二氧化钛薄膜的沉积方法就显得尤为重要。

沉积二氧化钛薄膜的方法有喷雾热解法(Spray-pyrolysis)、浸泡提拉法(Dip-coating)、旋涂法(Spin-coating)、逐层沉积法(layer-by-layer method or Tennakone method)、刮涂法(Doctor-blading)、丝网印刷法(Screen-printing)等。喷雾热解法、浸泡提拉法和旋涂法所沉积的薄膜很薄,因此比表面积和孔隙率较小,不能吸附足够多的染料,因此组装的电池转化效率较低,不适合于制备高效率的染料敏化太阳能电池。因此目前常用的沉积二氧化钛薄膜的方法是逐层沉积法、刮涂法和丝网印刷法。

在二氧化钛薄膜制备的基础上,对薄膜进行修饰改性也是提高染料敏化太阳能电池

性能的重要方法。Grätzel 等发现用 TiCl_4 水溶液修饰二氧化钛薄膜[12, 19], 可以明显改善薄膜的性能。通过 Ti(III) 水溶液的电沉积[20], 可以在二氧化钛薄膜上沉积纳米尺度的 TiO_2 颗粒, 从而进一步扩大电池的活性面积, 增加光电流。此外, 还可以通过沉积或掺杂别的氧化物或非氧化物来改善电池的性能[21-23]。

本章分别用刮涂法、逐层沉积法和丝网印刷法三种方法制备了二氧化钛多孔薄膜, 着重讨论了丝网印刷方法在染料敏化电池中的应用, 研究了二氧化钛浆料配方、薄膜厚度、烧结条件等因素对薄膜结构与电池效率的影响。另外, 我们还尝试了用 MgO 和 TiCl_4 对二氧化钛薄膜进行修饰改性, 优化了改性条件, 并结合实验分析了电池性能提高的原因。二氧化钛薄膜的制备与修饰改性是研究染料敏化太阳能电池的前提与基础, 因此这部分工作对今后各项工作的开展有着重要的意义。

2.1 二氧化钛薄膜制备方法概述

逐层沉积法是 K. Tennakone 教授提出并使用的[24]。主要步骤为: 把二氧化钛颗粒与钛的醇盐(如四异丙醇钛)混合, 加水使其发生水解反应。将所得浆料滴涂在玻璃片上, 加热使其中溶剂挥发。然后除去上层粘结不牢固的薄膜, 留下一层较结实的薄膜。最后在高温下烧结这层较结实的薄膜, 使其结晶。再重复滴涂浆料、除去上层薄膜、烧结结实薄膜的过程, 直到形成一定厚度的薄膜。这种方法的优点是通过多次滴加、沉积与烧结来“砌”出二氧化钛薄膜, 薄膜中颗粒之间的颈化(necking)效果很好, 而且孔比较大, 适用于流动性较差的电解质或固体电解质。我们工作的最初阶段使用了这种方法来沉积二氧化钛薄膜。但是这种方法繁琐复杂, 耗时耗能, 而且重复性也不能保证, 不适合于大面积推广。

刮涂法, 也称涂布法, 一般用于制备各种无机和有机薄膜, 并广泛用于薄层色谱硅胶预制板、电池电极的制备等很多方面。制备二氧化钛薄膜时, 用一定厚度的胶带贴在一个长方形导电玻璃片的两边以确定所制薄膜的面积, 然后将二氧化钛浆料滴在胶带之间的玻璃片上, 用玻璃棒在胶带上滑行并刮涂即可得到二氧化钛薄膜[12]。刮涂法的特点是操作简单, 容易实现, 薄膜的厚度可以通过浆料的浓度和胶带的厚度方便地调节。但这种方法可控性差, 不易制备大面积的均匀薄膜, 且所制薄膜容易出现裂纹。如果能设计出合理的涂布装置并优化浆料状态将有可能实现大规模应用。在实验室里, 这种方法可以满足小规模二氧化钛多孔薄膜的制备, 薄膜的质量可以满足常规测试。

与以上两种方法相比, 丝网印刷法是一种很成熟的印刷技术, 有着广泛的用途, 如

可以用来印制电路板(PCB)、大型宣传画、纺织品上的图案、日用品上的文字等薄膜状制品。其实,丝网印刷技术是一种古老的印刷方法,属于孔版印刷的一种。孔版印刷与胶印、凸印、凹印一起被称为四大印刷方法[25]。将丝、尼龙、聚酯纤维或不锈钢金属丝网绷在网框上,使其张紧固定,采用手工刻漆膜或光化学制版的方法制作丝网印版。现在普遍使用的是光化学制版法,它是利用感光材料,通过照相制版的方法制作丝网印版,使丝网印版上图文部分的丝网孔为通透孔,而非图文部分的丝网网孔被堵住,将丝网印刷油墨加入网框内,用橡皮刮墨板在网框内加压刮动,这时油墨通过图文部分的网孔转移到承印物上,形成与原稿一样的图文,如图 2.1 所示。

印刷时在丝网印版的一端倒入油墨,油墨在无外力的作用下不会自行通过网孔漏在承印物上,当用刮墨板以一定的倾斜角度及压力刮动油墨时,油墨通过网版转移到网版下的承印物上,从而实现图像的复制。

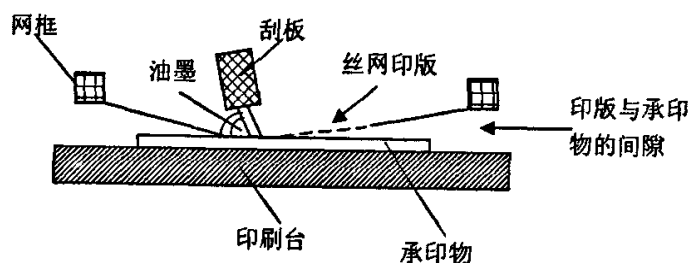


图 2.1 丝网印刷原理示意图

丝网印刷技术具有设备简单、操作方便、印刷制版简易、成本低廉、适应性强,效率高、效果好、易实现大规模连续化操作等优点,适合于制备大面积、平整、均匀、形状多样的纳晶 TiO_2 多孔膜。在本论文中,我们主要采用丝网印刷技术来制备染料敏化太阳能电池的多孔膜光阳极。

用丝网印刷方法制备二氧化钛多孔薄膜的关键步骤是二氧化钛浆料的制备,它直接关系到 TiO_2 多孔膜的厚度、均匀性、平整度等,另外还对多孔膜的孔隙率、孔径分布和孔的连通性有很大的影响。丝网印刷的浆料主要由色料、连结料和助剂组成[26]。在这里色料就是 TiO_2 纳米颗粒,连结料是浆料中的流体部分,其原材料主要包括油、有机溶剂、树脂和辅助材料等。它主要起连接作用,使色料的固体颗粒分散在其中,印刷时有利于浆料的均匀转移。连结料是决定浆料性质的关键因素,不同用途不同类型的浆料要用不同性质的连结料,考虑到 TiO_2 多孔膜采用导电玻璃作为基底,根据前人的工作经验,我们选用松油醇、聚乙二醇等的混合物作为原料。助剂是为了提高浆料的各种

印刷适应性而添加的各种辅助剂,主要有减粘剂、稀释剂、增稠剂、增塑剂、消泡剂、分散剂等。在浆料中通常只加入少量的助剂,就可使印刷适应性大为提高。

评价浆料性能的指标主要有:粘度、触变性、可塑性、耐化学性、粘附强度等。其中粘度对最终的印刷结果起着最重要的作用,粘度大的浆料对承印物润湿性差,不易通过丝网转移到承印物上,造成印刷困难,印迹缺墨;粘度过小,会造成印迹扩大,导致印刷品线条合并,成为废品。影响浆料粘度的因素有以下几种:a. 对于使用同一种色料的浆料来说,连结料粘度越大,制成的浆料粘度也大;b. 对于同一种连结料来说,色料的量越多,制成的浆料粘度越大;c. 在色料量和连结料都相同的情况下,色料和填充料的颗粒越大,制成的浆料粘度越小,颗粒越小粘度越大;d. 色料在连结料中分散越好,浆料粘度越小,反之粘度越大。因此要制备性能优异的 TiO_2 浆料以印制高性能 TiO_2 多孔膜并最终组装高效的染料敏化太阳能电池,就需要调配合适粘度的连结料,加入适量的纳米 TiO_2 色料并使之分散均匀,必要时还需要加入一定量的助剂。

除浆料的状态外,用于制备浆料的纳晶 TiO_2 颗粒特性(颗粒大小、形状、晶相组成、粒径分布等)、烧结工艺、多孔膜的后处理工艺以及染料的吸附情况等都会对染料敏化太阳能电池有很大影响。因此完善多孔膜的制备工艺,优化其各方面的参数是组装高效率太阳能电池的基础。

2.2 TiO_2 薄膜制备方法及浆料对染料敏化太阳能电池性能的影响

本小节分别用逐层沉积法、刮涂法和丝网印刷法三种方法制备了二氧化钛薄膜,对比了三种方法所制薄膜的宏观和微观形貌,最后确定用丝网印刷法来制备多孔薄膜,并研究了 TiO_2 丝网印刷浆料配方对薄膜和电池的影响。

为了保证实验的重复性并满足大量使用的要求,我们选用了德国 Degussa 公司的 P25 纳米 TiO_2 粉末(比表面积是 $55 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒径为 21nm),它具有颗粒大小均匀、性能稳定,重复性好等优点,是制备染料敏化太阳能电池多孔膜光阳极的较为理想材料。

2.2.1 实验部分

A. 导电玻璃的清洗

将导电玻璃放入加有洗涤剂的水中超声 1 小时,然后用自来水、丙酮、无水乙醇依次冲洗,再放入氢氧化钠乙醇饱和溶液中超声 10 分钟,最后用去离子水冲洗干净并吹干待用。

B. TiO_2 浆料的制备

用于逐层沉积法的 TiO_2 浆料的制备: 将一定量的四异丙醇钛(5 ml)、醋酸(5 ml)、异丙醇(10 ml)混和, 在研钵中搅拌混匀, 然后加入去离子水(5ml), 研磨均匀。最后加入 P25 二氧化钛粉末(0.5 g), 将所得浆料充分研磨均匀, 得到用于逐层沉积的浆料。

用于刮涂法的 TiO_2 浆料的制备: 将 P25 二氧化钛粉末(12 g)、水(4 ml)和盐酸(0.4 ml)混合, 在研钵中充分搅拌至形成很粘稠的浆料。然后再加入 16 ml 水和 0.8 ml TX100, 充分研磨均匀, 得到用于刮涂法的浆料。

用于丝网印刷法的 TiO_2 浆料的制备: 把事先配制好的连结料和一定量的纳米 TiO_2 粉末放入球磨罐中, 通过球磨机的高速搅拌研磨使 TiO_2 粉末分散均匀, 最终得到 TiO_2 浆料。为了优化 TiO_2 多孔膜的性质以获得高效率的染料敏化太阳能电池, 还需要向 TiO_2 浆料中加入一定量的表面活性剂、发泡剂或者乳化剂。

C. TiO_2 多孔膜的制备

逐层沉积方法制备 TiO_2 薄膜: 将清洗干净的玻璃片放在加热盘上(加热盘温度设为 130°C)充分预热。将上述方法制备的浆料滴涂在玻璃片上, 加热使其中溶剂挥发。这时表面有一层厚的薄膜已经开裂, 用小刷子抚去这层粘结不牢固的薄膜, 留下一层较结实的薄膜。这个步骤重复 5 次, 然后在高温下(450°C)烧结薄膜 6 分钟, 使其这层薄膜晶化。以上步骤称为一个循环。再重复滴涂浆料、抚上层薄膜、烧结薄膜的循环过程, 直到形成一定厚度的薄膜。

刮涂法制备 TiO_2 薄膜: 将清洗干净的玻璃片放在平整桌面上, 用胶带固定两个边, 留下一个长方形区域来沉积薄膜。将制备好的浆料滴在玻璃片上, 用玻璃棒紧靠胶带滑行, 制成薄膜。在室温下将薄膜晾干, 再在 450°C 烧结 30 分钟。

丝网印刷法制备 TiO_2 薄膜: 用丝网印刷方法把提前制好的浆料印到导电玻璃衬底上, 放置一段时间, 待膜变平整均匀后, 将其放入马弗炉中, 在 450°C 的温度下烧结 30 分钟, 即可除去浆料中的有机物质, 从而得到多孔的二氧化钛薄膜。为了使太阳能电池得到较好的光电转换效率, 多孔膜需要达到一定的厚度, 这可以通过重复印刷、烧结过程来实现。

D. 染料的吸附

当烧结完的二氧化钛多孔膜自然冷却至约 80°C 时, 浸泡到 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ (L 代表 4, 4'-二羧基-2, 2'-联吡啶)染料的乙醇溶液 (0.3 mM) 中, 约 8 小时后可得到吸附染料的纳晶二氧化钛多孔膜光阳极。

E. 电解质的制备

在充满氩气的手套箱中制备电解质。在甲氧基丙腈中加入 $\text{LiI}(0.1\text{M})$ 、离子液体 $\text{HMII}(1\text{-己基-3-甲基咪唑碘})(0.8\text{ M})$ 、碘(0.7 M)、四叔丁基吡啶(0.5 M)。

F. 电池的组装

将制备好的电解质滴加到吸附了染料的二氧化钛多孔膜上,待电解质浸润到多孔膜中后,把一块镀铂的导电玻璃盖在上面,用夹子将它们固定,再对其进行简单的封装后便组装成了简易的染料敏化太阳能电池。所测电池的有效面积为 0.15 cm^2 。

G. 表征方法

用场发射扫描电子显微镜(FEI, XL30 S-FEG)观察二氧化钛多孔膜的表面形貌及颗粒、孔径尺度;用太阳光模拟器(Oriel, 91192)照射组装好的电池,入射光为 AM 1.5,光强通过光强测量仪和标准硅太阳能电池校正,一般为 $90\text{-}100\text{ mWcm}^{-2}$;用恒电流电位仪(PAR 263A)对太阳能电池的光电流电压特性进行测量;用紫外-可见分光光度计(Shimadzu, UV-2550)测量染料吸附量;用氮气吸附-脱附比表面分析仪(Micromeritics, ASAP 2010)来测量多孔薄膜的 BET 表面积、孔径分布、孔体积并计算孔隙率和粗糙因子;用台阶仪(Ambios Tech., XP-2)测量薄膜厚度。

2.2.2 实验结果与讨论

A. TiO_2 薄膜的制备方法对电池光电性能的影响

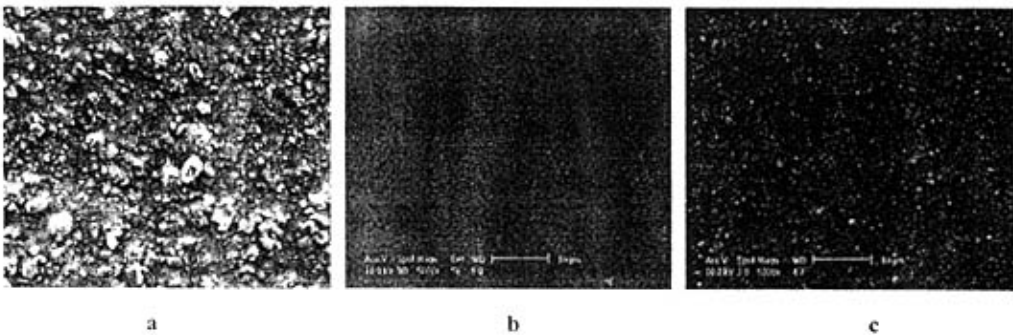


图 2.2 不同方法制备的 TiO_2 多孔膜的 SEM 图像

图 2.2 分别显示了用逐层沉积法(a)、刮涂法(b)和丝网印刷法(c)制备的 TiO_2 薄膜的电镜照片。可以看出逐层沉积法制备的薄膜很粗糙,且有很多颗粒的团聚体;刮涂法制备的薄膜比较平整,但孔洞比较少,且有裂纹;丝网印刷的薄膜也比较平整,且空洞很多,分布均匀,没有裂纹。

用这些薄膜组装电池,其性能参数列于表 2.1 中。从表中可以看出,逐层沉积法制备的薄膜性能较差,效率只有丝网印刷法制备的薄膜的一半。从实验中可以看到,逐层沉积法制备的薄膜经过染料溶液浸泡后,颜色明显浅于比其他两种方法制备的薄膜,这

说明染料吸附量很小。这也是其电流和效率较低的原因。刮涂法制备的薄膜性能与丝网印刷法比较接近，主要差别在于电流与效率。

表 2.1 不同方法制备的 TiO_2 薄膜的性能比较

	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
逐层沉积法	586.2	8.9	52.4	2.73
刮涂法	632.6	12.8	58.1	4.70
丝网印刷法	635.6	14.6	57.0	5.29

从对图 2.2 的分析，我们认为刮涂法制备的薄膜孔洞较少，比表面积比丝网印刷制备的薄膜小，因此吸附染料的量也必然较小。因此，可以得出结论，由于丝网印刷浆料中有机物含量大，在烧结过程中会留下的孔洞较多，有利于增大薄膜表面积，提高染料吸附量，因此有利于提高电池的性能。通过对比三种方法制备的 TiO_2 薄膜的性能，并考虑到实验的重复性，我们最终选定丝网印刷法，并对 TiO_2 浆料进行了优化。

B. TiO_2 粉末浓度对浆料性质以及多孔膜的影响

在制备 TiO_2 浆料时，我们选用以松油醇为主的溶剂体系作为连结料，这是因为它具有比较适宜的粘度和流动性，而且燃烧点较低，易于烧结。接下来向连结料中加入一定质量百分比的 P25- TiO_2 纳米粉末，搅拌研磨均匀后便制得了 TiO_2 浆料。

为了研究 TiO_2 粉末浓度对浆料的影响，分别制备了浓度为 20%、30%、40%、50% 和 60% 的 TiO_2 浆料，分别记为 1#、2#、3#、4# 和 5#。这其中 4# 和 5# 浆料由于浓度过高导致十分粘稠，印刷出来的 TiO_2 膜十分粗糙，不能满足实际使用的需要，同时还给丝网印刷带来了很大的困难。其它几种浆料制备的 TiO_2 多孔膜宏观上看起来比较平整，但微观上还有很大的差别。

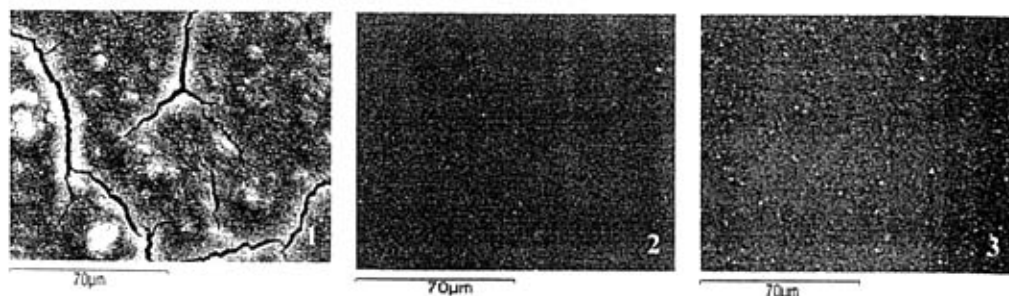


图 2.3 1#、2# 和 3# 浆料制备的 TiO_2 多孔膜的 SEM 图像

图 2.3 为 1#、2# 和 3# 浆料制备的 TiO_2 多孔膜的 SEM 图像。从中我们可以看到，1# 多孔膜上面有很多的裂纹，这可能是由于二氧化钛浓度比较低，在烧结过程中随着有机

连结料的大量消失, 导致 TiO_2 膜过度收缩而产生的。2#和 3#膜相对来说比较平整均匀, 但是可以看到 3#膜上有一些小的颗粒状凸起, 这是由于 3#浆料中 TiO_2 浓度比 2#略高, 一些团聚的颗粒在搅拌研磨过程中没有能够完全分散开而导致的, 需要经过很长时间的搅拌研磨才有可能使这些大的团聚体消失。

表 2.2 1#、2#和 3#染料敏化太阳能电池性能对比

	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1#	624.5	12.7	55.6	4.41
2#	632.4	13.7	58.1	5.03
3#	635.6	14.6	57.0	5.29

接下来, 用 1#、2#和 3#浆料制备了三层的 TiO_2 多孔膜, 将它们作为光阳极组装成了染料敏化太阳能电池, 测量了电池的光电性能, 表 2.2 给出了相对应的电池参数。

从表 2.2 中我们可以看出 3#太阳能电池的光电转换效率最高, 1#太阳能电池效率最低, 这主要是由于 1#电池的光电流和填充因子较低造成的。从图 2.3 我们可以看到, 1#二氧化钛膜上有很多的裂纹。这些裂纹的出现会使电解质与导电玻璃衬底接触的面积增大, 因此导电玻璃电极上收集的电子与 I_3^- 复合的几率大大增加, 电池中的暗电流增大, 使电池的光电流和填充因子都减小。综合上述讨论, 我们可以看出二氧化钛多孔膜上的裂纹可能是导致 1#太阳能电池效率低的主要原因。

对于 2#和 3#太阳能电池, 它们的主要差别在于光电流, 这应该是由 2#浆料中二氧化钛的浓度较低, 同样是印刷三层的情况下, 2#多孔膜的厚度小于 3#多孔膜, 这样吸附的染料就要少, 最终导致的光电流较低。如果增加 2#多孔膜的厚度, 虽然也可以增加光电流, 并最终达到 3#多孔膜的效果, 但是会使多孔膜的制备工艺复杂化。关于多孔膜厚度对染料敏化太阳能电池的影响我们将在后续的章节中讨论。

综合上述讨论, 可以得出以下结论: TiO_2 在浆料中的浓度对浆料和多孔膜的性质有很大的影响。与其它浆料相比, 3#浆料性能最好, 它不但能满足丝网印刷的要求, 而且用其制备的纳晶多孔膜可以使染料敏化太阳能电池具有很高的光电转换效率—5.29%。

C. 添加剂对浆料性质及多孔膜的影响

(1) 不同添加剂对 TiO_2 多孔膜以及电池性能的影响

为了改善浆料的状态和多孔膜的性质, 还需要在浆料中加入一定量的添加剂, 也就是所谓的助剂。我们在上述 3#浆料配方的基础上, 分别加入了占浆料总质量 5% 的 TX-100、RAC*、PEG-600 和 PEG-800, 经搅拌研磨后制得了新的 TiO_2 浆料, 分别记为

A#、B#、C#和 D#，将它们制成多孔膜后组装了染料敏化太阳能电池，并对其性能进行了表征（*RAC 是一种表面活性剂，将其作为 TiO_2 浆料添加剂的工作正在申请国家发明专利）。

图 2.4 为 A#、B#、C#和 D#多孔膜的 SEM 图像，从中可以看到，A#多孔膜表面很多裂纹，并且发生了严重的脱落现象，说明表面活性剂 TX-100 的加入使膜与衬底的结合强度变差了。B#多孔膜十分细腻、平整均匀，可见 RAC 对二氧化钛颗粒起到了很好的分散作用。相比之下 C#多孔膜表面略显粗糙，而 D#多孔膜则出现了裂纹和褶皱，可见 PEG 的加入并没有起到改善二氧化钛多孔膜表面形貌的作用。

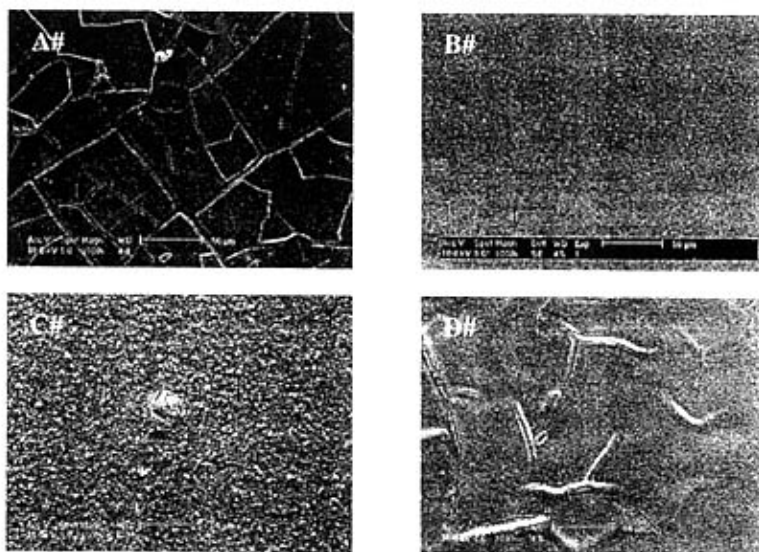


图 2.4 A#、B#、C#和 D#多孔膜的 SEM 图像

为了进一步研究不同添加剂对 TiO_2 多孔膜光电性能的影响，我们测量了以 A#、B#、C#和 D#多孔膜为光阳极的太阳能电池的光电性能，具体结果见表 2.3。从表中我们可以看出，与上小节优化所得的 3#多孔膜光阳极电池相比，A#电池的性能在电流、电压以及光电转换效率上都有很大的下降，这应该和 A#多孔膜严重脱落有直接的关系。B#、C#和 D#太阳能电池在光电流和效率上都有不同程度的提高，其中 B#太阳能电池提高效果最为明显，它在开路电压基本保持不变的情况下，电流和填充因子都有较大的提高，使得最终效率提高了 19.3%。而 C#和 D#太阳能电池主要是光电流有了较大的提高，开路电压反而略有下降，填充因子基本保持不变，最终的结果是效率略有提高。由此可见制备二氧化钛浆料时，选用适当的添加剂可以提高太阳能电池的性能。

综合考虑二氧化钛多孔膜表面形貌以及电池性能，可以看出，表面活性剂 RAC 是

制备二氧化钛浆料的一种良好的添加剂，因此接下来的研究都是在 B#二氧化钛浆料的基础上展开的。

表 2.3 A#、B#、C#和 D#染料敏化太阳能电池性能对比

	Voc (mV)	Isc(mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
A#	535.3	6.0	59.3	1.90
B#	641.1	16.6	59.3	6.31
C#	620.5	16.8	56.5	5.89
D#	618.3	16.5	57.2	5.84

(2) 表面活性剂 RAC 加入量对电池性能的影响

通过以上的实验与优化，我们知道在 TiO₂ 浆料中加入 RAC 可以使纳米 TiO₂ 颗粒更均匀地分散，并且电池的光电转换效率也有了一定提高。接下来我们将进一步讨论浆料中 RAC 的加入量对电池性能的影响。在 3#浆料的基础上，分别向其中加入质量百分比为 1%、2%、3%、4%、5%、6%和 7%的 RAC，搅拌均匀后得到浆料，用其制备二氧化钛多孔膜并组装染料敏化太阳能电池，其光电性能参数列于表 2.4。

表 2.4 浆料中 RAC 含量对染料敏化太阳能电池性能的影响

RAC 含量	Voc (mV)	Isc(mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0%	635.6	14.6	57.0	5.29
1%	634.2	15.2	57.3	5.52
2%	630.9	15.7	56.8	5.63
3%	638.7	16.3	58.0	6.04
4%	636.5	16.4	58.2	6.08
5%	641.1	16.6	59.3	6.31
6%	640.2	16.0	58.9	6.03
7%	637.5	15.6	59.0	5.87

从表 2.4 我们可以看到，RAC 的含量对电池的开路电压没有太大的影响，其波动主要是由系统误差引起的。而它的含量对电池的短路电流和效率却有着很大的影响，随着 RAC 含量的增加，短路电流逐渐增大，当 RAC 含量为 5%时，短路电流出现最大值 16.6mA/cm²，当含量继续增加时短路电流开始降低，类似的情况也出现在电池的光电转换效率上。图 2.5 和 2.6 更形象直观地反映了 RAC 含量对电池短路电流和效率的影响。

P25 纳米 TiO₂ 粉体中存在的团聚体会降低薄膜的比表面积，减少了染料吸附，从而使短路电流降低。当在浆料中加入 RAC 时，TiO₂ 粉体分散性得到改善。当加入量适当时，TiO₂ 颗粒分散状态变好，热处理后的多孔膜吸附的染料量增大，电流就更高。但是

当加入量较大时, TiO_2 在浆料中的浓度变小, 热处理后的 TiO_2 膜孔径增大, 导致 TiO_2 颗粒间的平均距离增大, 电子传输效率下降, 短路电流减小, 最终导致电池的转换效率降低。

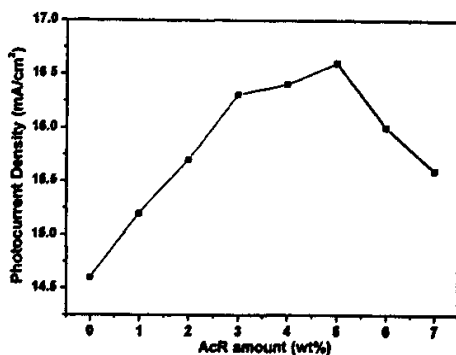


图 2.5 RAC 含量对电池短路电流的影响

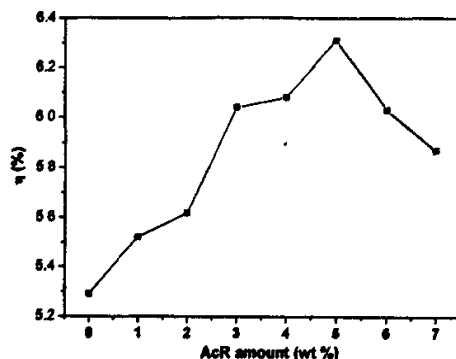


图 2.6 RAC 含量对电池效率的影响

2.2.3 小结

二氧化钛多孔膜作为染料敏化太阳能电池的工作电极, 对电池起着至关重要的作用。通过对比不同的沉积 TiO_2 薄膜的方法, 认为丝网印刷法是比较适宜的方法。在用丝网印刷技术制备多孔膜的过程中, TiO_2 浆料的组成和状态对多孔膜及太阳能电池都有很大的影响。通过实验, 我们得到了一种简易、有效的 TiO_2 浆料配方, 称之为标准浆料, 其主要组成为: 纳米 TiO_2 粉末、松油醇和 RAC 等。

2.3 纳米 TiO_2 光阳极的制备工艺对染料敏化太阳能电池的影响

纳米 TiO_2 光阳极的制备步骤包括 TiO_2 浆料的制备、膜的印制、烧结和染料的吸附。这其中每一个步骤都会对染料敏化太阳能电池的性能有很大的影响。上一节中我们已经详细讨论了 TiO_2 浆料对多孔膜以及电池的影响。本节中我们将进一步研究其制备工艺 (例如: 多孔膜的厚度、烧结温度、烧结时间、染料吸附量等) 对染料敏化太阳能电池性能的影响。

2.3.1 实验部分

A. 烧结温度和时间对太阳能电池的影响

用丝网印刷方法将上节所述的标准浆料印成 TiO_2 膜, 在空气中放置一段时间使其干燥一些, 然后将其放入马弗炉中烧结。烧结条件分别是: a. 在不同的温度下烧结相同

的时间；b. 在相同的温度下烧结不同的时间。用这些多孔膜组装染料敏化太阳能电池并测量其光电性能，以研究烧结温度和时间对太阳能电池的影响。用电子显微镜观察了不同温度下烧结的 TiO₂ 多孔膜，以研究烧结温度对 TiO₂ 多孔膜形貌的影响。

B. 薄膜厚度对太阳能电池性能的影响

印制不同厚度的 TiO₂ 膜，在相同温度和时间下烧结制成多孔膜，并用其组装电池，测量电池的性能，以研究 TiO₂ 多孔膜厚度对太阳能电池性能的影响。

另外，用紫外-可见分光光度计测量了不同厚度多孔膜吸附染料的数量。具体的实验过程如下，用等量的氢氧化钠的乙醇溶液来脱附相同面积不同厚度的染料/TiO₂ 多孔膜，等染料脱附完全后，用紫外-可见分光光度计测定脱附后溶液最大吸收峰位处(498nm)的吸光度。再根据浓度和吸光度的标准曲线求出脱附溶液中染料的浓度，从而计算出染料的吸附量。

2.3.2 实验结果与讨论

A. TiO₂ 多孔膜烧结温度对太阳能电池性能的影响

实验中，我们分别在 300、350、400、450、480、500 和 550°C 下烧结了 TiO₂ 多孔膜，烧结时间为 30 min。图 2.7 显示了不同温度烧结的 TiO₂ 薄膜所组装的太阳能电池效率与烧结温度的关系。从图中我们可以看到，随着烧结温度的升高，电池的光电转换效率不断提高，在 480°C 时效率达到最高，当温度继续升高时电池效率开始降低。

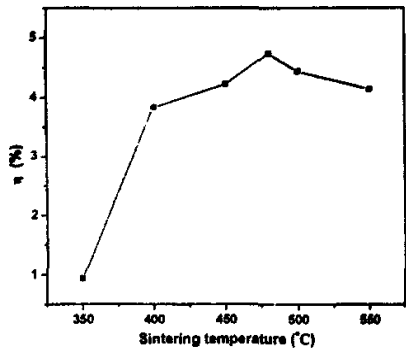


图 2.7 烧结温度对太阳能电池效率的影响

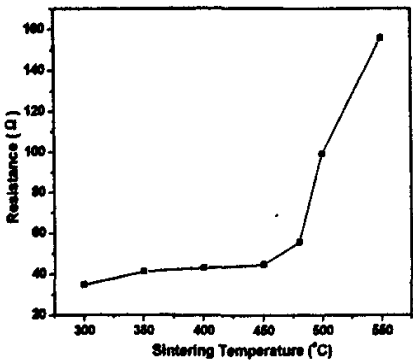


图 2.8 烧结温度对导电玻璃电阻的影响

表 2.5 为电池其它参数与多孔膜烧结温度的关系，从中我们可以看到，用 300°C 烧结的 TiO₂ 多孔膜组装的太阳能电池没有显示出光电性能，这是由于烧结温度太低，导致薄膜中仍残留很多有机物，严重阻碍了染料的吸附与电子的传递。随着 TiO₂ 膜烧结温度的升高，有机物越来越少。可以看出，用 350°C 烧结的 TiO₂ 多孔膜组装的太阳能电池已经开始显示出一定的光电化学性质。

表中数据显示, 随着 TiO₂ 膜烧结温度的升高, 电池的开路电压迅速增大, 然后基本达到饱和, 不再发生变化; 短路电流在一开始迅速增大, 然后增大的速度减慢; 填充因子则是越来越小。开路电压和短路电流的增大对提高电池的效率是有利的, 而填充因子的降低则会降低电池效率。当电压和电流的增加可以弥补填充因子的降低时, 电池的效率就呈上升趋势; 反之, 电池的效率开始降低 (图 2.7)。

表 2.5 TiO₂ 膜烧结温度对染料敏化太阳能电池性能的影响

烧结温度 (°C)	Voc (mV)	Isc(mA/cm ²)	FF (%)
300	——	——	——
350	552.7	2.5	66.9
400	601.3	9.6	66.2
450	601.3	11.1	63.6
480	609.0	12.7	61.3
500	605.8	12.2	60.0
550	602.8	13.0	52.8

电池性能出现上述变化趋势的原因, 我们认为是随着 TiO₂ 膜烧结温度的升高, 膜中的有机物逐渐消失, 留下很多孔洞, 薄膜表面积变大, 吸附的染料开始增多; 另一方面, 随着烧结温度的升高, TiO₂ 纳米颗粒之间以及薄膜与衬底的连接性变好, 这有利于电子的传输。综合上述两方面的原因, 电池的光电流随着 TiO₂ 膜烧结温度的升高而逐渐增大。而填充因子的降低是由电池电阻增大而引起的, 主要是导电玻璃电阻的增大。图 2.8 显示了 TiO₂ 膜烧结温度对导电玻璃电阻的影响, 其中导电玻璃的电阻是指导电玻璃上相距 2cm 的两点之间的电阻。从图中我们可以看到, 随着 TiO₂ 膜烧结温度的升高, 导电玻璃的电阻逐渐增大, 超过 480°C 后, 电阻急剧增大。



图 2.9 不同烧结温度后 TiO₂ 多孔膜的 SEM 图像 (1#为 350°C, 2#和 3#为 480°C)

图 2.9 是经不同烧结温度处理的 TiO₂ 多孔膜的 SEM 图像。1#为 350°C 烧结的多孔膜 SEM 图像, 2#和 3#为 480°C 烧结的多孔膜 SEM 图像, 其中 1#和 2#的放大倍数同为 5 万倍, 3#为 2#的进一步放大。对比 1#和 2#图, 我们可以看出前者十分模糊, 颗粒不能被清楚

地分辨出来，孔洞小而少；而后者颗粒十分明显，孔洞明显增大，这主要是由于 350°C 烧结的薄膜中的有机物还没有完全除去。

B. TiO_2 多孔膜烧结时间对太阳能电池性能的影响

用标准浆料印制的 TiO_2 膜，在 480°C 分别烧结 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 和 50min。用这些多孔薄膜组装成太阳能电池并测量电池的光电性能，以研究 TiO_2 多孔膜烧结时间对太阳能电池性能的影响。

表 2.6 为在 480°C 烧结不同时间制得的 TiO_2 多孔膜组装的染料敏化太阳能电池的性能参数。从中可以看出，随着 TiO_2 多孔膜烧结时间的增长，电池的各个性能在开始阶段都有大幅的提高，当烧结时间达到 25~30min 时，电池的光电转换效率达到最高；再延长多孔膜的烧结时间，电池的效率略有下降但仍保持一个较高的值。分析上述现象的原因，主要是由于随着烧结时间的延长， TiO_2 膜中有机物被除尽， TiO_2 纳米颗粒间的颈化变好，薄膜与衬底结合更牢固，这些因素有利于多孔膜吸附更多染料，有利于电子快速传递，减小暗电流，因此电池短路电流变大。同时导电玻璃的导电层在持续高温下被破坏，电池电阻不断增大，造成了填充因子的降低。

表 2.6 TiO_2 膜烧结时间对染料敏化太阳能电池性能的影响

烧结时间 (min)	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
15	565.6	10.8	56.3	3.44
20	620.1	14.7	59.4	5.41
25	629.5	16.2	61.6	6.28
30	634.1	16.8	59.1	6.30
35	627.6	16.8	57.7	6.08
40	618.5	17.3	57.9	6.20
45	627.6	16.8	56.8	5.99
50	620.3	16.6	56.2	5.80

C. TiO_2 多孔薄膜比表面、孔径分布的测量

用氮气吸附-脱附比表面分析仪 (Micromeretics, ASAP 2010) 测量了按照上述条件制备 TiO_2 多孔膜的 BET 表面积及其孔径分布，并在这些数据的基础上计算了孔隙率 [28-30]。

图 2.10 为二氧化钛多孔薄膜的吸附等温线。由图可以看出二氧化钛多孔薄膜的吸附等温线与一般中孔物质的吸附等温线相似 (IV 型)。在低的 P/P_0 区，曲线向微上凸，与 II 型等温线类似。在较高 P/P_0 区，吸附显著增加，可能是发生了毛细管凝聚的结果。由

于发生了毛细管凝聚, 在这个区域内, 可以观察到滞后现象, 即脱附时得到的等温线与吸附时得到的等温线不重合, 呈现滞后环。

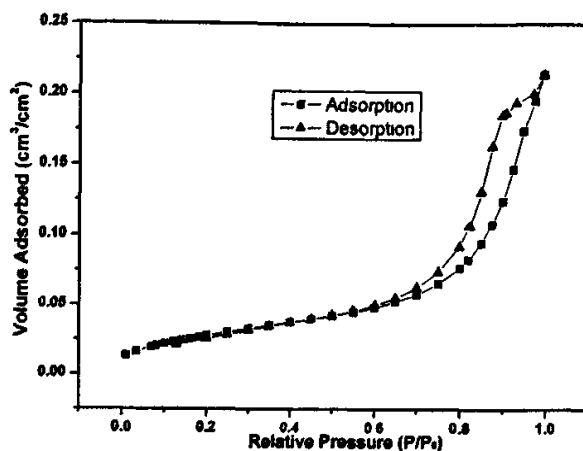


图 2.10 二氧化钛多孔薄膜的吸附等温线

多孔薄膜的 BET 比表面积可以从吸附等温线的数据得到, 为 1.32 m^2 。因薄膜的宏观面积为 10.6 cm^2 , 因此薄膜的粗糙因子 (Roughness Factor, RF) 为 1245, 即宏观单位面积在微观上被扩大了 1245 倍。由此可以看出纳米颗粒的多孔结构对于材料表面积的巨大影响。1991 年以前, 人们使用平板电极作为染料敏化太阳能电池的光阳极, 在这种情况下, 即使染料的吸光度很高, 光谱范围很宽, 电池的效率也是很低的[31]。应用了这种纳米颗粒的多孔结构后, 染料敏化太阳能电池的效率有了显著提高, 从而引起了广泛的关注[1]。

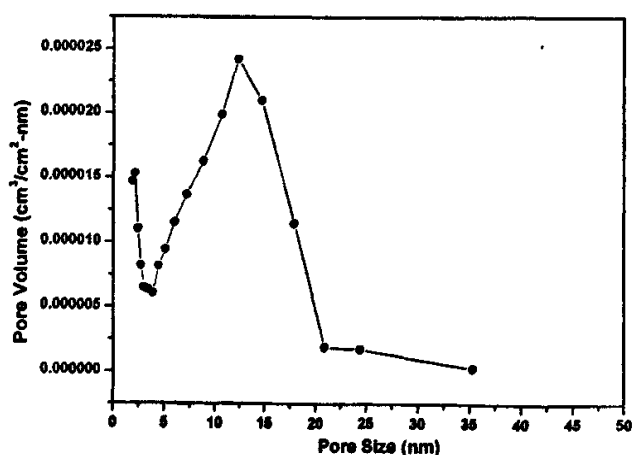


图 2.11 二氧化钛多孔膜中孔径分布曲线

图 2.11 为二氧化钛多孔膜的孔径分布曲线。由图可以看出, 孔体积最大的点对于的孔直径为 12.3 nm , 平均孔径为 9.1 nm 。根据这些数据可以算出 1 cm^2 宏观面积上孔的体

积为 $3.062 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ 。用台阶仪 (Ambios, XP-2) 测得的多孔膜厚度为 7.3 微米。因此薄膜的孔隙率为 42 %。

D. TiO_2 多孔膜印刷层数 (厚度) 对太阳能电池性能的影响

用丝网印刷方法印制了不同层数的 TiO_2 膜, 在 480°C 烧结 30 min 制得了多孔膜光阳极, 用台阶仪 (Ambios, XP-2) 测量了多孔膜的厚度, 并在其他条件完全相同的情况下用其组装了太阳能电池。

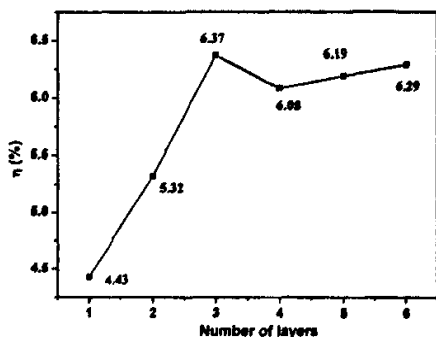


图 2.11 电池转换效率与层数的关系

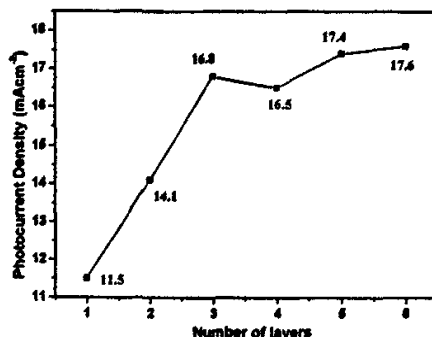


图 2.12 电池短路电流与层数的关系

用台阶仪测量膜的厚度, 数据显示每层 TiO_2 多孔膜的厚度平均约为 3.8 微米, 也就是说 n 层 TiO_2 多孔膜厚度约为 $3.8 \times n$ 微米。图 2.11 和图 2.12 分别是电池光电转换效率和短路电流与层数的关系。从中我们可以看到随着层数的增加, 转换效率和短路电流都是先增加, 达到最大值后再降低。这是由于随着层数的增加, TiO_2 多孔膜吸附染料量增大, 因此短路电流以及转换效率的增大。染料吸附量与 TiO_2 多孔膜层数的关系见图 2.13。同时随着膜厚度的增加, 薄膜中的表面陷阱态增多, 且注入电子在 TiO_2 薄膜中传输的距离增大, 这两方面因素对光电流有很大影响。在电子寿命和扩散系数保持不变的情况下, 电子在传输过程中被复合的几率增大, 导致暗电流增大, 导电玻璃基底收集电子的效率减小, 因此有效光电流减小; 另外随着 TiO_2 膜厚度的增大, 体系的电阻也会随之增大。当 TiO_2 多孔膜增加到一定厚度以后, 电流的增加不足以弥补体系暗电流和电阻增大带来的损失, 就会导致电池转换效率的降低。

通过上述实验结果, 可以得出以下结论: 使用标准浆料印制三层 TiO_2 膜, 在 480°C 烧结 25~30min 制备的二氧化钛多孔膜具有最优的性质, 用其组装的染料敏化太阳能电池效率最高, 电池的 I-V 特性曲线见图 2.14。

2.3.3 小结

使用标准浆料印制三层 TiO_2 膜, 在 480°C 烧结 25~30min 制备的二氧化钛多孔膜