

具有最优的性质，其厚度约为 10-12 微米。这种  $\text{TiO}_2$  薄膜的表面积和孔隙率可以满足染料敏化太阳能电池的要求。

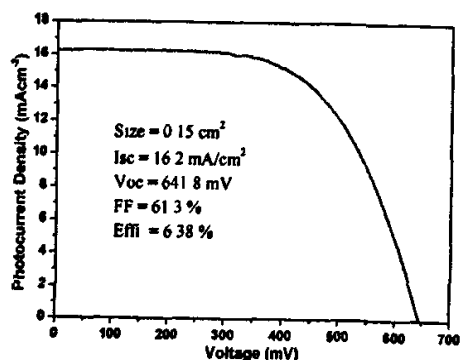
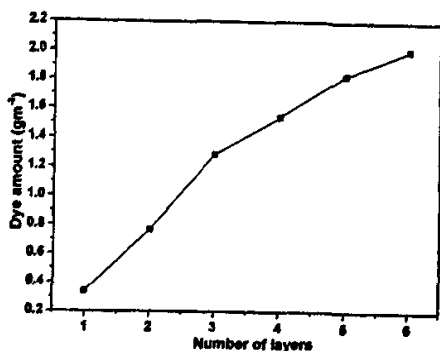


图 2.13 染料吸附量与多孔膜层数的关系 图 2.14 优化的多孔膜电池的 I-V 特性曲线

## 2.4 纳晶 $\text{TiO}_2$ 多孔膜的表面改性研究

虽然用上述优化工艺制备的二氧化钛多孔膜作为染料敏化太阳能电池的光阳极已经具备了很好的性能，但是从染料敏化电池的工作原理上讲，二氧化钛多孔光阳极的性能还有很大的提升空间。这是由于染料敏化太阳能电池中除了输出到外回路做功的电流外，还存在暗电流。暗电流产生主要有两方面原因：首先，由于纳米二氧化钛颗粒很小，以至于在它的表面形不成空间电荷层，因此二氧化钛多孔膜与电解质的界面处不能形成能量势垒，电子在多孔膜中的传输没有电场驱动，主要靠扩散作用。这势必会增加电子与染料正离子及电解质中氧化型离子的复合机会[32]；其次， $\text{TiO}_2$ 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[33]。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，这使电子被复合的可能性大大增加。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[13]，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，就二氧化钛光阳极而言，对其进行表面修饰改性是抑制暗电流的一种十分有效的方法[12, 19, 34-37]。

$\text{TiO}_2$ 多孔膜的表面改性可以通过很多种途径实现。Barbé等人发现用 $\text{TiCl}_4$ 处理 $\text{TiO}_2$ 薄膜可以明显改善染料敏化太阳能电池的性能[19]。最近一些研究组发现在二氧化钛纳米颗粒或薄膜表面包覆一层金属氧化物薄膜，例如： $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等也可以提供电池的性能[35-37]。这些金属氧化物可以在二氧化钛表面形成一层很薄的电荷隔离层。隔离层的存在对染料激发态向 $\text{TiO}_2$ 导带注入电子没有影响，因为电子的注入可以通过隧穿效应实现。但隔离层却可以在很大程度上阻止注入电子与染料正离子及电解质

中氧化型离子的复合, 因为所沉积的氧化物的导带能级一般高于  $\text{TiO}_2$  的导带能级, 阻止了电子的回传, 因此有利于减小暗电流, 增大光电压, 提高太阳能电池的光电转换效率。

我们也在二氧化钛薄膜表面的修饰改性上做了一些尝试, 主要包括用  $\text{TiCl}_4$  处理  $\text{TiO}_2$  薄膜和用  $\text{MgO}$  处理  $\text{TiO}_2$  薄膜。

#### 2.4.1 用 $\text{TiCl}_4$ 对 $\text{TiO}_2$ 多孔膜修饰改性

##### 2.4.1.1 实验部分

###### A. 配制不同浓度的 $\text{TiCl}_4$ 水溶液

由于  $\text{TiCl}_4$  极易于水解, 在空气中甚至发烟生成盐酸和  $\text{TiO}_2$  颗粒的混合烟雾, 所以, 配制溶液时要做好防护, 并在通风良好的地方进行。先配制  $2.0 \text{ mol/L}$  的  $\text{TiCl}_4$  水溶液: 量取一定量的  $\text{TiCl}_4$  直接加入冰块中, 配制成  $2.0 \text{ mol/L}$  的  $\text{TiCl}_4$  水溶液。此过程放出大量的热, 冰块随之融化。使用时, 将  $2.0 \text{ mol/L}$  的  $\text{TiCl}_4$  水溶液稀释至所需浓度。

###### B. $\text{TiO}_2$ 多孔薄膜的修饰

将制备好的  $\text{TiO}_2$  多孔膜在一定的温度下预热, 分别浸泡在浓度为  $0.05$ 、 $0.10$ 、 $0.15$  和  $0.20 \text{ mol/L}$  的  $\text{TiCl}_4$  水溶液中, 在  $65^\circ\text{C}$  保温  $20 \text{ min}$  使  $\text{TiCl}_4$  发生水解, 然后用去离子水冲洗薄膜, 再用乙醇充分清洗, 最后在  $450^\circ\text{C}$  烧结  $30 \text{ min}$ 。然后用这些薄膜组装染料敏化太阳能电池, 并测试其光电性能。

##### 2.4.1.2 实验结果与讨论

图2.15对比了用不同浓度  $\text{TiCl}_4$  溶液处理后的光阳极组装成的染料敏化太阳能电池的  $I$ - $V$  曲线。曲线上的标号为  $\text{TiCl}_4$  水溶液的浓度, 相应的电池参数列于表2.7中。由图表可知,  $\text{TiCl}_4$  溶液处理  $\text{TiO}_2$  多孔膜对电池的开路电压基本没有影响, 而对电池的短路电流有明显的影响, 溶液的浓度不同效果也大不相同。其中用  $0.10 \text{ mol/L}$  的  $\text{TiCl}_4$  水溶液处理  $\text{TiO}_2$  多孔膜效果最好, 电池的短路电流提高最大, 电池效率最高。

经过  $\text{TiCl}_4$  处理后,  $\text{TiO}_2$  颗粒之间的一些微小空隙被  $\text{TiCl}_4$  水解生成的  $\text{TiO}_2$  小颗粒填充, 这使得原有  $\text{TiO}_2$  颗粒之间的接触与连通更加紧密, 因此有利于电子在薄膜中的传输, 减小暗电流。另外,  $\text{TiO}_2$  膜经过  $\text{TiCl}_4$  处理后, 其表面与染料的结合强度增大了[34], 这使得激发态染料能更有效地注入电子到  $\text{TiO}_2$  导带中, 注入的速度也变快, 从而增大了电池的光电流。 $\text{TiO}_2$  表面与染料结合强度的增大可能是由于  $\text{TiCl}_4$  水解生成的纳米粒子的量子限域效应引起的。综合这两方面原因,  $\text{TiCl}_4$  处理有利于提高电池的光电流和光电转换效率。 $\text{TiCl}_4$  水溶液的最佳浓度为  $0.10 \text{ mol/L}$ 。

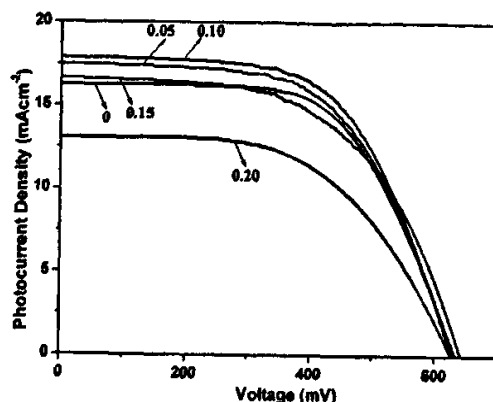
图2.15 不同浓度 $\text{TiCl}_4$ 处理的多孔膜组装的太阳能电池I-V曲线

表2.7 图2.15中I-V曲线所对应电池的性能参数

| $\text{TiCl}_4$ 浓度 (mol/L) | $V_{oc}$ (mV) | $I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | $\eta$ (%) |
|----------------------------|---------------|--------------------------------|--------|------------|
| 0                          | 629.5         | 16.2                           | 61.6   | 6.3        |
| 0.05                       | 627.7         | 17.5                           | 59.2   | 6.5        |
| 0.10                       | 624.5         | 17.8                           | 60.8   | 6.8        |
| 0.15                       | 638.7         | 16.7                           | 56.8   | 6.1        |
| 0.20                       | 624.8         | 13.1                           | 56.1   | 4.6        |

#### 2.4.2 用 $\text{MgO}$ 对 $\text{TiO}_2$ 多孔膜修饰改性[38]

##### 2.4.2.1 实验部分

将制备好的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜浸泡在一定浓度的乙酸镁无水乙醇溶液中, 10min后取出, 用无水乙醇冲洗, 然后在 $450^\circ\text{C}$ 烧结20min, 最终得到了包覆 $\text{MgO}$ 的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜光阳极。在此过程中, 乙酸镁分子通过与 $\text{TiO}_2$ 多孔膜表面的羟基基团发生相互作用而吸附在 $\text{TiO}_2$ 表面, 烧结后便形成了超薄的 $\text{MgO}$ 改性层。

用SEM观察改性后的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜的微观形貌, 同时还通过相应的X射线能谱仪(EDX)对多孔膜进行了局部元素分析; 用改性的多孔膜组装了染料敏化太阳能电池, 研究表面改性对电池光电性能的影响; 用紫外-可见分光光度计研究包覆 $\text{MgO}$ 与未包覆 $\text{MgO}$ 的多孔膜的光谱吸收情况; 用染料脱附方法研究了表面改性对多孔膜染料吸附量的影响, 具体方法是: 将面积相等且吸附了染料两个 $\text{TiO}_2$ 薄膜分别浸泡在等量的氢氧化钠的乙醇溶液中使染料脱附, 其中一个是 $\text{MgO}$ 改性的薄膜, 另一个是未改性的薄膜。然后用紫外可见光谱仪(Shimadzu, UV-2550)测定染料脱附后溶液的吸光度, 从而判断改性对染料吸附量的影响。

##### 2.4.2.2 实验结果与讨论

### A. SEM和EDX分析

图2.16和图2.17是用乙酸镁溶液处理过的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜的SEM图像和相应的EDX元素分析,从图中可以看到,经改性后 $\text{TiO}_2$ 多孔膜在表面形貌上并没有明显的变化,而EDX元素分析显示 $\text{TiO}_2$ 多孔膜中有镁存在。

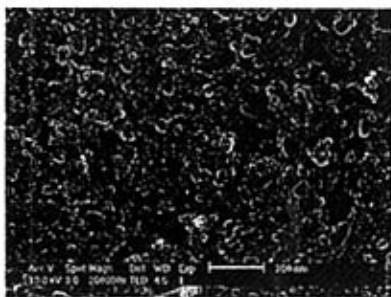


图2.16  $\text{MgO}$ 改性后 $\text{TiO}_2$ 多孔膜的SEM图像 图2.17  $\text{MgO}$ 改性后 $\text{TiO}_2$ 多孔膜的EDX分析

### B. 紫外-可见光谱分析

图2.18是包覆 $\text{MgO}$ 前后多孔膜的紫外-可见光谱吸收情况,从中可以看到,包覆与未包覆 $\text{MgO}$ 的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜的紫外-可见光谱基本一致,没有明显的变化,这说明 $\text{MgO}$ 层对多孔膜的吸光特性没有影响。这是因为 $\text{MgO}$ 包覆层很薄,不足以影响二氧化钛薄膜主体的吸光光谱。

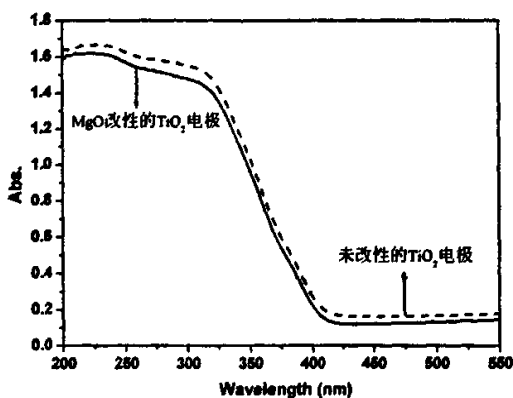


图2.18  $\text{MgO}$ 改性前后 $\text{TiO}_2$ 多孔膜的紫外-可见吸收光谱

图2.19是不同脱附染料溶液的紫外-可见吸收光谱,实线和虚线分别对应从未改性和经 $0.08\text{mol/L}$ 乙酸镁溶液处理过的 $\text{TiO}_2$ 光阳极上脱附的染料的氢氧化钠水溶液的紫外-可见吸收光谱。对比两条曲线可以看出,从改性过的 $\text{TiO}_2$ 光阳极上脱附的染料溶液的吸收峰要低一些,也就是说改性过的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜要比未改性的膜吸附的染料少。这是因为改性后 $\text{MgO}$ 包覆在 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒表面,使得颗粒的尺寸变大,所以多孔膜的比表面积、孔

隙率以及孔径都减小了, 这些不利因素导致染料吸附量的降低, 以致电池光电流减小。

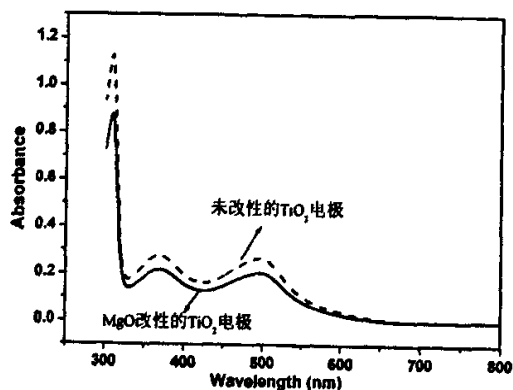


图2.19 不同光阳极的脱附染料溶液紫外-可见吸收光谱

### C. 光电性能测试

表2.8列出了 $\text{TiO}_2$ 多孔膜用不同浓度乙酸镁溶液改性后, 组装的电池的性能参数。从表中可以看到, 随着乙酸镁溶液浓度的增加, 电池的开路电压和填充因子都有明显的提高。乙酸镁溶液浓度较小时, 电池的短路电流基本保持不变; 随着乙酸镁溶液浓度的增加, 电流逐渐降低。对整个电池而言, 电池效率先升高, 后降低。乙酸镁浓度为 $0.08\text{mol/L}$ 时到达最大值—— $6.7\%$ 。

表2.8  $\text{MgO}$ 改性对 $\text{TiO}_2$ 多孔膜太阳能电池性能的影响

| 乙酸镁浓度 ( $\text{mol/L}$ ) | $V_{oc}$ (mV) | $I_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ ) | FF (%) | $\eta$ (%) |
|--------------------------|---------------|-------------------------------|--------|------------|
| 0                        | 629.5         | 16.2                          | 61.6   | 6.28       |
| 0.02                     | 645.8         | 16.4                          | 62.0   | 6.57       |
| 0.05                     | 670.3         | 15.2                          | 63.8   | 6.50       |
| 0.08                     | 698.6         | 14.5                          | 66.2   | 6.71       |
| 0.10                     | 712.9         | 13.2                          | 66.0   | 6.21       |
| 0.15                     | 750.5         | 10.5                          | 68.9   | 5.43       |

从暗电流的测试可以定性分析染料敏化太阳能电池中的暗电流[39, 40]。用恒电流电位仪扫描电压, 暗电流开始增大时对应的电压(绝对值)越大说明电池中的暗电流越小。图2.20是染料敏化太阳能电池的暗电流曲线, 这是在电池没有光照的情况下测得的。实线和虚线分别代表经过 $0.08\text{mol/L}$ 乙酸镁溶液处理的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜和未经乙酸镁溶液处理 $\text{TiO}_2$ 多孔膜。从中可以看到, 经 $\text{MgO}$ 改性后, 电池暗电流开始增大时对应的电压(绝对值)明显比未改性的电池大, 这说明 $\text{MgO}$ 处理有效地减少了电子的复合, 即暗电流明显减小。正如本节对氧化物隔离层的分析,  $\text{MgO}$ 的带隙较大, 其导带边远远大于 $\text{TiO}_2$

导带边[41, 42], 因此 $\text{MgO}$ 隔离层的存在不仅不影响染料激发态向 $\text{TiO}_2$ 的导带注入电子, 还可以在很大程度上阻止电子回传, 因此有利于减小暗电流, 增大光电压, 提高太阳能电池的光电转换效率。

通过以上分析可以知道, 用 $\text{MgO}$ 改性 $\text{TiO}_2$ 多孔膜可以有效阻止电子的复合反应, 减小暗电流, 提高光电压; 但随着乙酸镁溶液浓度的增加,  $\text{TiO}_2$ 表面包覆的 $\text{MgO}$ 越来越多。而 $\text{MgO}$ 本身不导电, 会对光电流有很大影响, 因此起初的减小暗电流、增大光电压的作用, 被电池电流降低抵消, 电池总的效率降低。

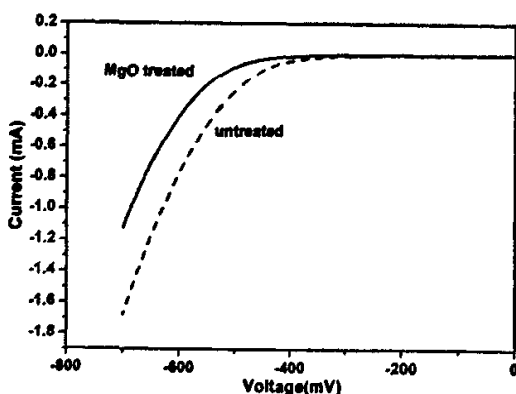


图2.20  $\text{MgO}$ 处理前后染料敏化太阳能电池暗电流曲线

综合上述实验分析, 可以看出 $\text{MgO}$ 修饰改性 $\text{TiO}_2$ 多孔膜能有效提高染料敏化太阳能电池的光电效率。乙酸镁溶液的浓度对修饰改性的效果有很大的影响, 浓度为 $0.08\text{mol/L}$ 时效果最好, 此时太阳能电池表现出最高的光电转换效率。

## 2.5 本章小结

本章的目的是制备性能优异的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜光阳极, 这是组装高效率的染料敏化太阳能电池的基础。主要包括:

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. 优化了用于丝网印刷的纳米 $\text{TiO}_2$ 浆料, 研究了其组成, 包括纳米 $\text{TiO}_2$ 粉末的浓度、添加剂的种类及用量等对浆料印刷性能、 $\text{TiO}_2$ 多孔膜微观形貌以及染料敏化太阳能电池光电性能的影响。发现浆料组成为: 纳米 $\text{TiO}_2$ 粉末、松油醇和RAC等时制得的 $\text{TiO}_2$ 多孔膜性能最好。
3. 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, 其中包括对多孔膜的烧结温度、烧结时间以及厚度的优化。研究发现三层 $\text{TiO}_2$ 膜 (约10-12微米), 在 $480^\circ\text{C}$ 烧结25~30 min制备的二氧化钛多孔膜具有最优的性质。

4. 选用适当浓度的四氯化钛和乙酸镁溶液对TiO<sub>2</sub>多孔膜进行表面修饰改性。这两种TiO<sub>2</sub>多孔膜的后处理方法可以提高电池的光电转换效率,并得到最优浓度分别为0.10和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。

参考文献:

- [1] O'Regan, B., Grätzel, M. *Nature*, 353, 737 (1991).
- [2] M. Grätzel, *Chem. Lett.*, 8 (2005).
- [3] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 104, 8989 (2000).
- [4] 马玉涛, 中国科学院化学研究所博士论文, 2005.
- [5] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P.D. Yang, *Nature Mater.*, 4, 455 (2005).
- [6] M.Y. Song, Y.R. Ahn, S.M. Jo, D.Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 113113 (2005).
- [7] J.T. Jiu, S. Isoda, F.M. Wang, M. Adachi, *J. Phys. Chem. B*, 110, 2087 (2006).
- [8] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, *Electrochem. Comm.*, 7, 1133 (2005).
- [9] S. Ngamsinlapasathian, S. Sakulkhaemaruehai, S. Pavasupree, A. Kitiyanan, T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobio. A*, 164, 145 (2004).
- [10] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.*, 6, 215 (2006).
- [11] Q.B. Meng, C.H. Fu, Y. Einaga, Z.Z. Gu, A. Fujishima, O.Sato, *Chem. Mater.*, 14, 83 (2002).
- [12] 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).
- [13] M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 8, 171 (2000).
- [14] J. van de Lagemaat, K.D. Benkstein, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 105, 11433 (2001).
- [15] K.D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 107, 7759 (2003).
- [16] M. Zukalová, A. Zukal, L. Kavan, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, *Nano Lett.*, 5, 1789 (2005).
- [17] Z.S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coordin. Chem. Rev.*, 248, 1381 (2004).
- [18] S. Ito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76, 3 (2003).
- [19] C.J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 3157 (1997).

- [20] L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay, M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.*, 346, 291 (1993).
- [21] X.T. Zhang, I. Sutanto, T. Taguchi, K. Tokuhira, Q.B. Meng, T. N. Rao, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80, 315 (2003).
- [22] A. Zaban, S.G. Chen, S. Chappel, B.A. Gregg, *Chem. Comm.*, 2231 (2000).
- [23] E. Palomares, J.N. Clifford, S.A. Haque, T. Lutz, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 475 (2003).
- [24] P.K.M. Bandaranayake, M.K.I. Senevirathna, P.M.G.M.P. Weligamuwa, K. Tennakone, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1277 (2004).
- [25] 贾静茹, 杨丽珍, 马昆, 实用丝网印刷技术, 化学工业出版社, 2001。
- [26] 周震, 印刷油墨, 化学工业出版社, 2001。
- [27] 沈钟, 赵振国, 王果庭, 胶体与表面化学, 化学工业出版社, 2004。
- [28] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- [29] C.G. Shull, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1405 (1948).
- [30] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951).
- [31] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1216 (1988).
- [32] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95, 49 (1995).
- [33] N. Kopidakis, N.R. Neale, K. Zhu, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 202106 (2005).
- [34] L.Y. Zeng, S.Y. Dai, K.J. Wang, X. Pan, C.W. Shi, L. Guo, *Chin. Phys. Lett.*, 21, 1835 (2004).
- [35] A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 14, 2930 (2002).
- [36] E. Palomares, J.N. Clifford, S.A. Haque, T. Lutz, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 475 (2003).
- [37] G.R.A. Kumara, M. Okuya, K. Murakami, S. Kaneko, V.V. Jayaweera, K. Tennakone, *J. Photochem. Photobio. A*, 164, 183 (2004).
- [38] 安洪力, 北京航空航天大学硕士论文, 2006。
- [39] S.M. Yang, Y.Y. Huang, C.H. Huang, X.S. Zhao, *Chem. Mater.*, 14, 1500 (2002).
- [40] S.G. Chen, S. Chappel, Y. Diamant, A. Zaban, *Chem. Mater.*, 13, 4629 (2001).
- [41] S. Perera, R. Senadeera, K. Tennakone, S. Ito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 659 (2003).
- [42] K. Tennakone, J. Bandara, P.K.M. Bandaranayake, G.R.A. Kumara, A. Konno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L732 (2001).

### 第三章 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 固体电解质及复合电解质

#### 在染料敏化太阳能电池中的应用研究

电解质是染料敏化太阳能电池不可或缺的部分,它主要起着再生染料和传输电荷的作用。作为染料敏化太阳能电池的电解质,它必须具有与染料相匹配的氧化还原能级,以便迅速地还原氧化态的染料;为了有效地传输电荷,电解质中离子的输运速度要快。

电解质根据其形态不同,可分为液态电解质、准固态电解质和固态电解质。染料敏化太阳能电池的最高转化效率可以达到 11 %,其中使用的电解质为液体电解质,即把碘化物、碘和其他添加剂溶解在有机溶剂中。最常见的有机溶剂主要是腈类,如乙腈、甲氧基丙腈等。液体电解质流动性好,对二氧化钛多孔薄膜有很好的浸润性,因此可以有效地还原染料和传输电荷。但这些有机溶剂易挥发,电解质容易泄漏,电池的长期稳定性不好。因此人们开发了离子液体电解质、凝胶电解质或固态电解质来替代液体电解质,并取得了一些成果。固体电解质具有不挥发、不泄漏、易封装等优点,成为染料敏化电池领域研究的重点。本章中将主要讨论  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质及由固体电解质和离子液体组成的复合电解质的制备与应用。

1984年,德国的Weppner教授报道了 $\text{LiI}$ 与甲醇、乙醇及醇胺等反应生成的、具有快离子传输特性的固体电解质[1,2]。随后,陈立泉院士领导的研究组也对此体系进行了系统研究[3]。这些工作主要研究了 $\text{LiI}$ 加成化合物电解质在锂离子电池中的应用。在以上研究成果的启发下,我们制备了 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 固体电解质,并率先将其应用于染料敏化太阳能电池,取得了很好的效果。此外,我们发现 $\text{LiI}$ 与3-羟基丙腈(HPN)也可以形成加成化合物 $\text{LiI}(\text{HPN})_x$ 固体电解质,将其应用于染料敏化太阳能电池,得到了很高的光电转化效率[4-6]。在此基础上,我们制备了包括二氧化硅纳米颗粒和离子液体为添加剂的复合固体电解质。这两种物质的加入可以在很大程度上改善电池的性能[7,8]。另外,以离子液体为主体,在其中加入 $\text{CuI}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 、 $\text{LiI}(\text{HPN})_2$ 等固体电解质作为添加剂,制备了包含固体电解质的离子液体复合电解质。

#### 3.1 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 加成化合物复合固体电解质的制备、表征及其应用

##### 3.1.1 实验部分

##### 3.1.1.1 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 固体电解质的制备

在充满氩气的手套箱中, 将  $\text{LiI}$  (99.9%, Aldrich) 和无水甲醇 (色谱纯) 按 1:4 的摩尔比混合并迅速搅拌, 二者即可发生反应, 同时放出大量的热。等溶液搅拌均匀后, 冷却片刻, 就会固化结晶, 形成无色透明的晶体。

称取一定量  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质溶于二甲基碳酸酯 (DMC, 电池级) 中, 在溶液中加入碘 ( $\text{I}/\text{I}_2 = 150:1$ ) 和 4-叔丁基吡啶 (TBP, 0.5 M), 制得用于染料敏化太阳能电池的电解质。

在上述电解质中加入一定量的二氧化硅纳米颗粒 (Degussa, A150, 平均粒径 14 nm) 和一定量的离子液体硫氰化三乙基铵 (THT) 或 1-甲基-3-乙基咪唑碘 (MEII), 形成复合电解质。

### 3.1.1.2 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 固体电解质的表征

#### A. 差示扫描量热分析(DSC)

样品 DSC 热分析是在 NETZSCH STA 449C 热分析仪上进行的。在手套箱中称量  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  10mg, 密封于铝坩锅中, 装在密封的称量瓶中待测。为了避免样品与空气接触, 热分析过程中用氮气保护。测量时先用液氮降温至  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 然后以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### B. 电导率测量

离子电导率由交流阻抗谱拟合得到。交流阻抗谱在 HP 4192A LA 阻抗分析仪测定, 测量频率范围为 5Hz-13MHz, 输入的正弦波交流电振幅为 5mV。在实验中, 为了保证电解质与电极的良好接触, 减少接触电阻, 将电解质在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  熔融后倒入两端均为不锈钢的模具中组装成“不锈钢/电解质/不锈钢”电池。待电解质冷却下来后便与两端电极紧紧地粘结在一起。在手套箱中将装配好的电池放入广口瓶中, 通过电极线将电池的两电极引出瓶外待用, 瓶口用真空脂密封, 防止空气或者水分影响电解质的性能。电导率测量的高温部分在恒温箱中进行, 最高测量温度为  $48\text{ }^\circ\text{C}$ , 每升温一次, 至少恒温 1 小时以达到热平衡。

#### C. 红外光谱分析

红外光谱分析是在 Bruker Tensor 27 傅立叶变换红外光谱仪上进行的。在手套箱中将不同比例  $\text{LiI}-\text{CH}_3\text{OH}$  反应后的液体滴到 ZnSe 窗片上, 盖好取出, 迅速进行扫描。每个样品扫描 100 次, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 测试范围为中红区 ( $550-4000\text{ cm}^{-1}$ )。

#### D. 扫描电镜观察

用扫描电子显微镜 (FEI, XL30 S-FEG) 观察电解质层的形貌, 研究二氧化硅的加

入对电解质层形貌的影响。

#### E. 染料敏化太阳能电池的组装与测试

染料敏化太阳能电池的组装涉及到二氧化钛多孔膜的制备、染料的吸附，这些过程与第二章介绍的相同。

将上述配好的电解质滴加到吸附了染料的二氧化钛薄膜上，在真空干燥的条件下除去溶剂。重复几次，直到二氧化钛薄膜上形成一层电解质薄膜。将此载有固体电解质的玻璃片和对电极夹在一起，并简单封装，然后进行 I-V 曲线测量。测量方法如第二章所述。光源为模拟太阳光 (Oriel, AM 1.5)，光强为  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ，I-V 曲线用恒电流电位仪 (PAR, 263A) 记录。

#### F. 纳米颗粒 Zeta 电位测量

在电解质中加入氧化物纳米颗粒要考虑纳米颗粒的表面电荷性质。我们用 Zeta 电位仪测量了纳米二氧化硅颗粒 (Degussa, A150) 的表面电荷。将纳米二氧化硅颗粒用高纯水分散后测量其表面的 Zeta 电位。

### 3.1.2 实验结果与讨论

#### 3.1.2.1 差示扫描量热分析 (DSC) 与电导率测量

DSC 分析表明， $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  的熔点为  $49^\circ\text{C}$ 。

离子电导率是电解质的一个重要性质。但对离子电导率的测定并不是一件简单的事情，因为在电极与电解质的界面上存在离子迁移的阻抗。一般来说，降低离子迁移界面阻抗要比降低电子在界面迁移的阻抗难得多，交流阻抗谱法在很大程度上解决了这一难题[40]。

用交流阻抗法测量离子电导率，就是将电解质置于两个惰性电极之间，施加一个小振幅的交流（一般为正弦波）电压信号，使电极电位在平衡电极电位附近微扰，达到稳定状态后，测量其电流响应信号的振幅和相位，由此计算出电解质的复阻抗。然后根据设想的等效电路，通过对阻抗谱的分析和参数的拟合，计算出电解质的电导率。

交流电压微扰下，电流的响应信号可以表示为：

$$i = I \sin(\omega t + \theta) \quad (3.1)$$

式中  $\theta$  称为相角，为了方便数学处理，把电流和电压矢量转换成复数，即：

$$\mathbf{I} = I; \quad \mathbf{E} = E \cos \theta - jE \sin \theta = E_i - jE_j \quad (3.2)$$

其中  $j \times j = -1$ ， $E_i$  和  $E_j$  分别为电压的实部和虚部。

$$\text{定义} \quad Z = E / I \quad (3.3)$$

$Z$ 称为复阻抗,也就是交流阻抗,把前面的  $E$  和  $I$  代入上式得到:

$$Z = Z_1 - j Z_2 \quad (3.4)$$

其中  $Z_1$ 、 $Z_2$  分别为复阻抗  $Z$  的实部和虚部,  $Z_1$ - $Z_2$  复平面关系图就是阻抗谱图。

在施加小振幅的正弦波微扰信号时,电导池可以看作是由一些电阻和电容以某种方式组合成的电路。当加上相同的交变信号时,如果某个由电阻、电容等元件组成电路产生的响应与电导池完全相同,那么这个电路就称为该电导池的等效电路。

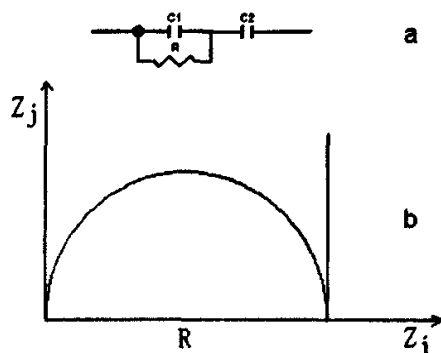


图3.1 理想的等效电路及交流阻抗谱图

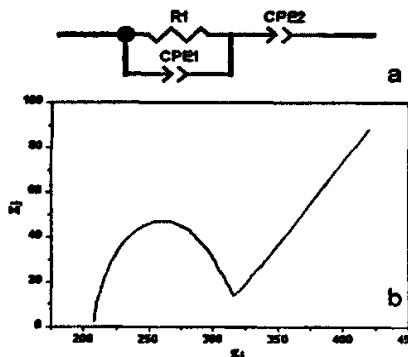


图3.2 实际的等效电路及交流阻抗谱图

在理想情况下,采用阻塞电极得到的阻抗谱的等效电路可由图3.1a表示。其中  $C_1$  为电解质的几何电容,  $C_2$  表示在两电极界面形成的总双电层电容,  $R$  为所测电解质的体电阻。理论上,在频率很低的极限情况下,这种等效电路的阻抗对频率变化的响应,即  $Z_2$  对  $Z_1$  的图应该是一条与虚轴平行的直线(由双电层电容  $C_2$  决定);在高频区,  $Z_2$  对  $Z_1$  的图应该是一个理想的半圆(由  $R$  和  $C_1$  共同决定),其中后者反映了电解质的总体性质(图3.1b)。而总的阻抗为半圆与实轴的右端交点( $R$ 值)。在实际的电化学体系中,交流阻抗复平面图的图形是上述两种极限情况的结合,其等效电路如图3.2a所示。与图3.1a相比,为了便于拟和,用常相位元件(CPE)代替了电容( $C$ )。在高频区,为界面电荷转移动力学控制的半圆,低频区为扩散控制的直线。其相应的交流阻抗谱图如图3.2b所示,图中半圆的直径大小直接体现了电解质电导率的高低。

对于固态或准固态电解质来说,电导率计算公式为:

$$\sigma = m/R \quad (3.5)$$

$R$  为电解质的体电阻,  $m$  为电导池常数,

$$m = L/S \quad (3.6)$$

$L$  为固态或准固态电解质片的厚度,  $S$  是电解质片的面积。由交流阻抗谱测出电阻  $R$ , 并用游标卡尺精确地测量电解质片的厚度和直径, 就可以计算电池常数, 从而得到电导率的值。

对于液体电解质而言, 电导率的计算公式为:

$$\sigma = K_{\text{cell}}/R \quad (3.7)$$

$R$  为电解质的电阻,  $K_{\text{cell}}$  为电导池常数。

图 3.3 给出了  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质的温度与电导率关系图。可以看出这种电解质符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)关系式:

$$\sigma = (\sigma_0/T)\exp(-E_a/kT) \quad (3.8)$$

其中  $\sigma$  为电导率,  $\sigma_0$  是一个常数, 可由温度与电导率关系图求出,  $E_a$  为活化能,  $k$  为玻耳兹曼常数。电导率测量表明  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  的室温电导率达到  $2.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 。由温度与电导率关系图中的斜率可以求得活化能为  $39.8 \text{ kJmol}^{-1}$ 。

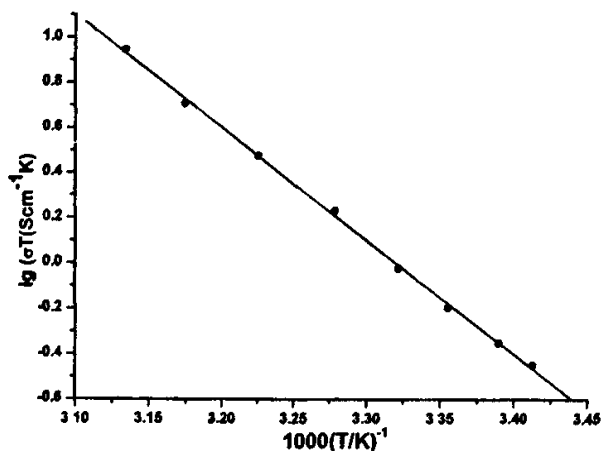


图 3.3  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质的温度与电导率之间的阿伦尼乌斯(Arrhenius)关系 (直线是对数据点的拟和)

### 3.1.2.2 $\text{LiI}-\text{CH}_3\text{OH}$ 体系的红外光谱

表 3.1 对比了甲醇和  $\text{LiI}$  甲醇溶液的红外光谱的振动峰位。可以看出,  $-\text{OH}$  伸缩振动峰由  $3350 \text{ cm}^{-1}$  蓝移至  $3405 \text{ cm}^{-1}$ , 且峰明显变窄(图 3.4a), 这说明  $\text{LiI}$  的引入使甲醇羟基之间的氢键变弱,  $-\text{OH}$  由缔和态变成部分自由的状态。这种变化类似于纯的液态醇和溶液中的醇的红外光谱的变化[41,42]。C-O 伸缩振动由  $1030 \text{ cm}^{-1}$  红移至  $1017 \text{ cm}^{-1}$ (图 3.4b)。这说明  $\text{Li}^+$  和羟基氧原子之间的相互作用使 C-O 伸缩振动变弱[5, 32]。  $-\text{CH}_3$  对称伸缩振动也发生了移动, 这也是由于  $\text{Li}^+$  和羟基氧原子之间的相互作用引起的。这些红

外光谱振动峰位的变化说明  $\text{Li}^+$  和羟基之间有强烈的相互作用。

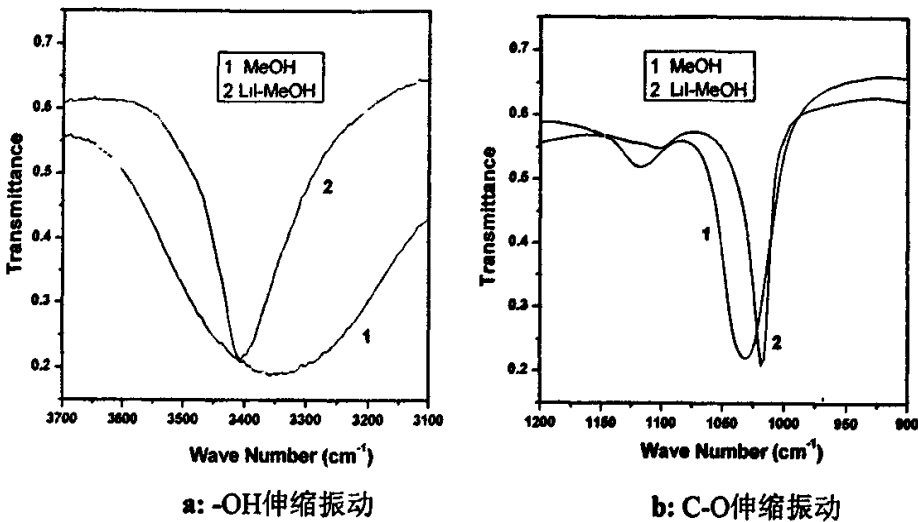


图 3.4  $\text{CH}_3\text{OH}$  与  $\text{LiI-CH}_3\text{OH}$  溶液的红外光谱比较

表 3.1  $\text{CH}_3\text{OH}$  与  $\text{LiI-CH}_3\text{OH}$  溶液(摩尔比 1:6)的红外光谱振动峰位比较( $\text{cm}^{-1}$ )

|                                  | -OH 伸缩振动(强) | $\text{CH}_3$ 对称伸缩振动(中强) | C-O 伸缩振动(强) |
|----------------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| $\text{CH}_3\text{OH}$           | 3350 (宽)    | 2832                     | 1030        |
| $\text{LiI-CH}_3\text{OH}$ (1:6) | 3405 (窄)    | 2839                     | 1017        |

### 3.1.2.3 用 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 作为固体电解质组装染料敏化太阳能电池

电池的组装方法如实验部分所述。电池的 I-V 曲线及相关参数如图 3.5 所示。

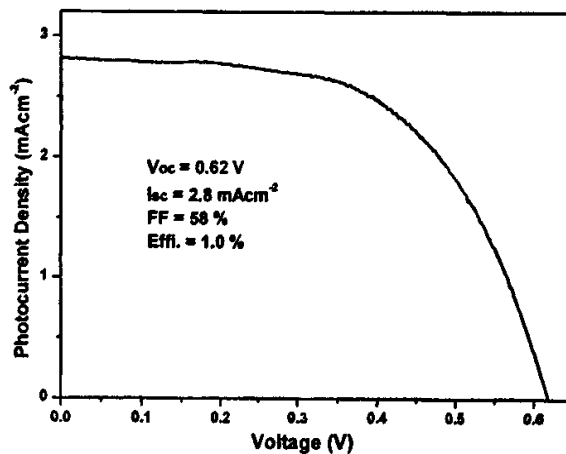


图 3.5 用  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质组装的染料敏化太阳能电池的 I-V 曲线

从电导率测量可以看出, 虽然  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质的电导率很高, 达到了  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  数量级, 但用其组装的染料敏化太阳能电池的光电流和转化效率却不高, 分别只

达到了  $2.8 \text{ mAcm}^{-2}$  和  $1.0\%$ 。而一般的液体电解质组装的电池的效率却可以轻易超过  $5\%$ ，最高可达到  $10\%$  以上。

我们用扫描电镜观察了电解质层的形貌(图 3.6)，发现电解质层中也很多很大的电解质晶体聚集体，这些聚集体的尺寸达到了微米量级。因此我们认为，虽然  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质是溶解在溶剂中，但将其滴加到二氧化钛薄膜上后，溶剂的挥发很快，因此  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质很快结晶。这种快速生长的晶体容易长大并生成聚集体，其尺寸远远大于二氧化钛薄膜的孔洞，使其很难填充到二氧化钛薄膜中，从而导致电解质与多孔薄膜不能形成很好的接触。因此电解质不能有效地还原染料，从而严重影响电池的光电流和效率。

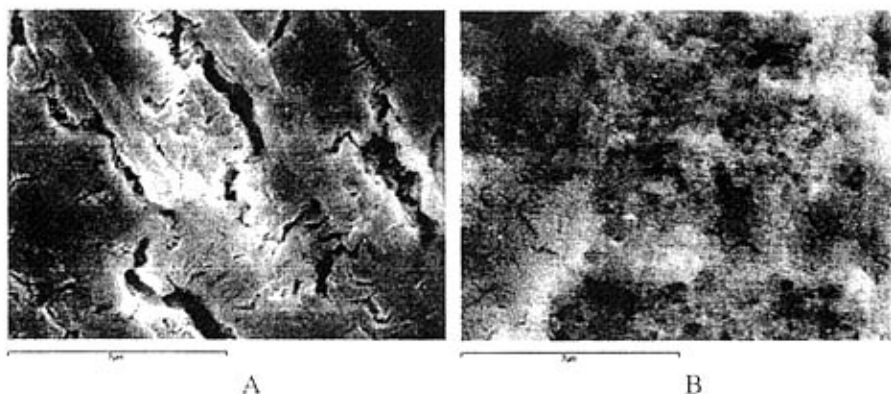


图 3.6  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质中加入  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒前后电解质层的形貌

为了改善这种染料敏化太阳能电池的性能，必须改善电解质层与二氧化钛多孔薄膜的界面接触，这是固态染料敏化太阳能电池普遍面临的问题[9-16]。在用  $\text{CuI}$  作为固体电解质的染料敏化太阳能电池中，由于  $\text{CuI}$  结晶速度很快，形成了很大的晶体，因此电解质与  $\text{TiO}_2$  薄膜的界面接触很差，电池效果不好[9]。用离子液体作为  $\text{CuI}$  的晶体生长抑制剂，可以有效地防止了晶体长大，可以在很大程度上提高了电池的效率[10-12]。Meng 等人通过扫描电镜观察发现，加入离子液体后， $\text{CuI}$  晶粒被离子液体包覆，因此不易长大。这是离子液体抑制晶体生长的直接证据[9]。王红霞等人用氧化物陶瓷纳米颗粒作为晶体生长抑制剂取得了很好的效果，明显地改善了电解质层与二氧化钛薄膜的接触界面。而且通过对氧化物陶瓷粒径与表面电荷的选择，还可以提高固体电解质的电导率。这两方面因素都有利于提高电池的效率[4]。此外，在聚合物固体电解质中加入氧化物粉末也可以有效地抑制聚合物晶体的生长[15,16]。在这些研究成果的启发下，我们尝试了用二氧化硅纳米颗粒作为  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质的晶体生长抑制剂来改善电解质

与  $\text{TiO}_2$  薄膜的界面接触。

3.1.2.4 二氧化硅纳米颗粒的加入对  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质及电池的影响

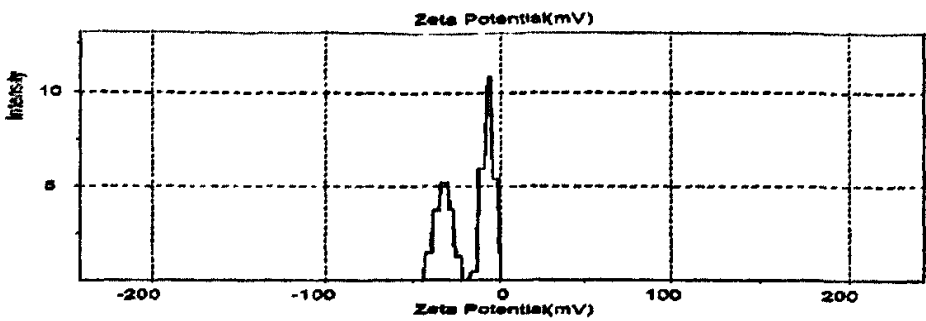


图 3.7 纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒的表面 Zeta 电位测量

在电解质中加入氧化物纳米颗粒需要考虑纳米颗粒的表面电荷性质。我们用 Zeta 电位仪测量了纳米二氧化硅颗粒 (Degussa, A150) 的表面电荷。由图 3.7 可以看到纳米  $\text{SiO}_2$  表现出负的 Zeta 电位, 其值为  $-15.1\text{mV}$ 。因此在  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质中, 纳米  $\text{SiO}_2$  会与电解质中阳离子发生相互作用, 使电解质本身的阴阳离子吸引力减弱, 从而有利于碘离子的扩散与传输。

将  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质及纳米  $\text{SiO}_2$  加入 DMC 中, 再加入碘和 TBP, 经过超声和搅拌使其形成均匀溶液, 用于组装电池。

图 3.8 显示了加入纳米  $\text{SiO}_2$  后电池的 I-V 曲线(加入量为  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质质量的 10%)。图中对比了加入纳米  $\text{SiO}_2$  前后电池的性能。

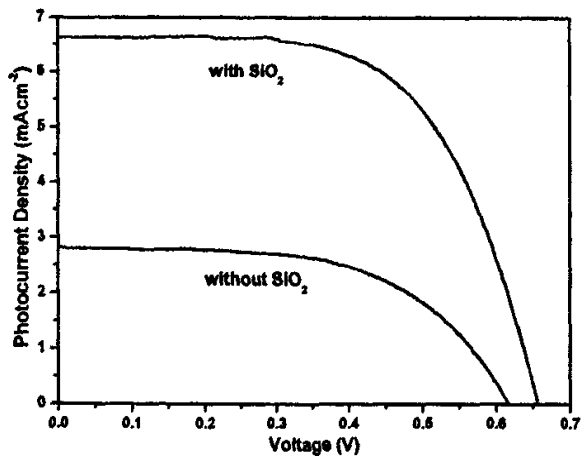


图 3.8 加入纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒前后电池性能比较

加入纳米  $\text{SiO}_2$  后, 电池的性能有了明显的改善, 主要是短路电流和效率得到了很大

的提高。短路电流由原来的  $2.8 \text{ mAcm}^{-2}$  提高到了  $6.6 \text{ mAcm}^{-2}$ , 效率由 1 % 提高到了 2.7 %。电压和填充因子也有了一定的提高, 分别为 0.66 V 和 62 %。

电池性能的改善可能有三方面原因, 一是电解质层与二氧化钛多孔薄膜之间的界面接触得到了很大的改善; 二是二氧化硅纳米颗粒表面带负电荷, 会与电解质中阳离子发生相互作用, 使电解质本身的阴阳离子吸引力减弱, 有利于碘离子的扩散与传输; 三是由于二氧化硅是绝缘的, 一定量的二氧化硅可以作为绝缘层, 有利与防止电池短路。从图 3.6 A 和 B 可以看出, 加入二氧化硅纳米颗粒后, 电解质晶体的聚集体被二氧化硅颗粒分散开, 整个电解质层变成了松散的细小颗粒状。很明显, 这有利于电解质层与二氧化钛多孔薄膜的接触, 有利于电解质有效地还原染料, 因此电池的效果得到了明显的改善。陶瓷氧化物也能在很大程度上提高聚合物电解质太阳能电池的效果[15,16]。C.C. Liang 最早发现陶瓷氧化物能提高固体 LiI 的电导率[17]。随后, 在别的电解质体系中都观察到了类似的现象[18-23]。王红霞等人也证实了二氧化硅的加入可以使电解质电导率提高近一倍, 并可以明显改善电池的性能[4]。在本体系中, 二氧化硅纳米颗粒表面带负电荷, 会与  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质中的  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^+$  阳离子基团发生对静电吸引作用, 从而形成更大离子基团, 不利于阳离子的迁移。同时大的阳离子与  $\text{I}^-$  之间的吸引力减弱, 有利于碘离子的扩散与传输, 这将有利于电池电流的提高。上述两方面原因中, 界面接触的改善对于电池电流提高的作用更大[4]。此外, 二氧化硅的绝缘性有利于防止电池短路和减小暗电流[7,8]。

### 3.1.2.5 离子液体的加入对 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{-SiO}_2$ 复合固体电解质及电池的影响

离子液体(即室温熔盐)是一种新型的电解质, 其主要特点是熔点低, 不易挥发(蒸汽压几乎为零), 其中的化学基团处于离子状态, 有很好的离子导电性[24,25]。由于染料敏化太阳能电池急需寻找挥发性小, 易于封装的液体电解质或固体电解质, 因此离子液体受到了广泛的关注。以离子液体作为染料敏化太阳能电池的电解质方面已经做了很多工作[26-30]。但将固体电解质和离子液体形成的复合电解质应用于染料敏化太阳能电池却未见报导。我们研究组把离子液体作为固体电解质的晶体生长抑制剂, 取得了很好的效果[9]。其中所用的离子液体是作为一种添加剂, 用量极小。但在此工作的启发下, 我们在上述  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  固体复合电解质中加入一定量离子液体形成固体电解质-离子液体复合电解质, 并且取得了很好的效果。

如实验部分所述, 将  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质、纳米  $\text{SiO}_2$  及离子液体加入 DMC 中, 其中  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ 、纳米  $\text{SiO}_2$  及离子液体的质量比为 10:1:1, 再加入碘和 TBP, 经过超

声和搅拌使其形成均匀溶液,用于组装电池。离子液体可以有多种选择:我们对分别尝试了硫氰化三乙基铵(THT)和 1-甲基-3-乙基咪唑碘(EMII)这两种离子液体[7, 8]。这两种离子液体在室温下都是固体,因此它们与  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  可以形成复合固体电解质。

图 3.9 显示了加入 THT 后,  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  固体复合电解质所组装的电池的 I-V 曲线,并且对比了加入 THT 前后电池的性能。

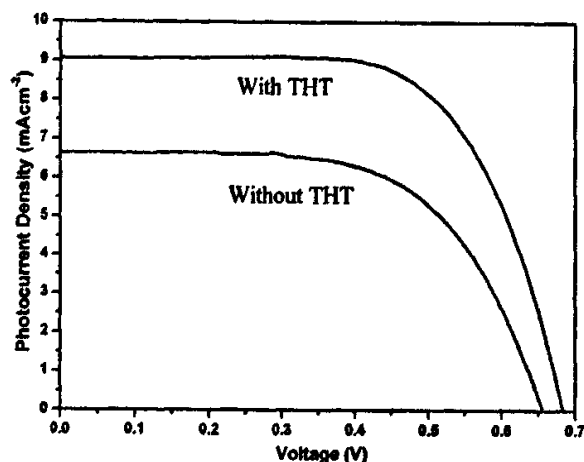


图 3.9 加入离子液体 THT 后电池性能比较

由图 3.9 可以看出,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 THT 后,电池的性能得到了很大的改善。开路电压、短路电流和填充因子分别由原来的 0.66 V, 6.6  $\text{mA cm}^{-2}$  和 62 % 提高到 0.68 V, 9.1  $\text{mA cm}^{-2}$  和 66 %,效率从 2.7 % 提高到了 4.1 %。

在  $\text{CuI}$  作为固体电解质的体系中,把 THT 作为微量的添加剂可以明显地抑制电解质的结晶,改善电解质层与多孔电极的界面接触[12]。而本实验中,  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  与离子液体 THT 作为复合电解质同样可以起到改善电解质层与多孔电极界面接触的目的,同时,由于离子液体的量增大,离子液体除了可以对  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  微晶均匀包覆外,还可以渗透到二氧化钛薄膜的孔隙中,使电解质层和二氧化钛薄膜的接触界面更加连续,可以更有效地还原染料,提高电池的性能。

另外,我们还尝试将咪唑类离子液体应用于这种复合电解质。用同样的方法,将 EMI 加入  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  中,也取得了相似的结果:当 EMI 含量为  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  的 10 % 时,电池的效率达到了 4.3 % [7]。

### 3.1.2.6 离子液体(EMII)的加入对 $\text{LiI}(\text{HPN})_4/\text{SiO}_2$ 复合固体电解质及电池的影响

$\text{LiI}$  与 3-羟基丙腈(HPN)可以形成一系列加成化合物固体电解质  $\text{LiI}(\text{HPN})_x$ 。因此我们除了研究离子液体的加入对  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  复合固体电解质及电池的影响外,还尝

试了在  $\text{LiI}(\text{HPN})_4\text{-SiO}_2$  复合固体电解质体系中加入离子液体。实验证明, 离子液体(EMII) 的加入能有效提高  $\text{LiI}(\text{HPN})_4\text{-SiO}_2$  固体电解质体系的性能。

在本体系中[4], 纳米  $\text{SiO}_2$  为  $\text{LiI}(\text{HPN})_4$  质量的 15 %, [TBP] 为 0.3M,  $[\text{I}^-]/[\text{I}_2]$  为 75:1, 溶剂为碳酸丙稀酯(PC)和二甲基碳酸酯(DMC), 二者体积比为 1:4。离子液体 EMI1 的加入量为  $\text{LiI}(\text{HPN})_4$  质量的 0、5、10、15、20 %。

表 3.2 列出了染料敏化太阳能的各个参数随  $\text{LiI}(\text{HPN})_4\text{-SiO}_2$  复合固体电解质中 EMI1 含量的变化趋势。

表 3.2 电池参数随 EMI1 含量的变化

| EMI1(wt%) | $V_{oc}(\text{mV})$ | $I_{sc}(\text{mAcm}^{-2})$ | FF (%) | Effi. (%) |
|-----------|---------------------|----------------------------|--------|-----------|
| 0         | 636                 | 11.37                      | 57.70  | 4.18      |
| 5         | 664                 | 12.96                      | 60.60  | 5.20      |
| 10        | 648                 | 13.78                      | 58.71  | 5.23      |
| 15        | 655                 | 13.63                      | 58.29  | 5.20      |
| 20        | 588                 | 14.73                      | 58.09  | 5.02      |

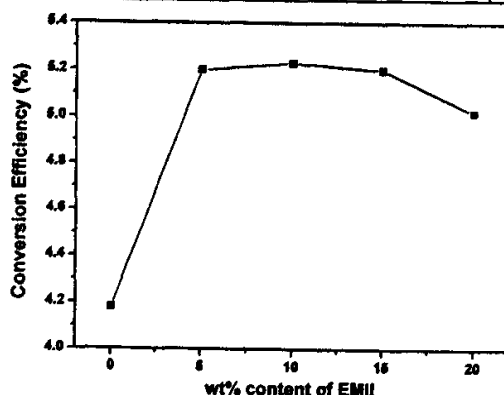


图 3.10 电池效率随 EMI1 含量的变化趋势

从表 3.2 可以看出, 加入 EMI1 后, 开路电压有一定程度的增加, 大约 10~30 mV, 但 EMI1 量太大(20 %)时, 开路电压反而严重下降; 总的来说, 加入 EMI1 后, 短路电流都变大, 变大程度基本随 EMI1 的量的增大而增大; 填充因子随 EMI1 的量先变大后减小, 因此加入 EMI1 后, 电池的总效率比没加 EMI1 时有了很大的提高, 但其随 EMI1 的量的变化不大, 保持在 5.0~5.2 %之间。图 3.10 显示了电池效率随 EMI1 的量的变化趋势。本实验的目的是通过对比 EMI1 加入前后染料敏化太阳能电池的性能来证明 EMI1 可以进一步改善  $\text{LiI}(\text{HPN})_4\text{-SiO}_2$  复合固体电解质的性质。表 3.2 中的电池效率低于我们报道的最高效率[4], 这是由于染料敏化太阳能电池的效率受到很多方面因素的影响, 如二氧化钛多孔薄膜的质量(包括表面积、孔径分布、孔隙率等), 染料吸附的状态, 对电极的催

化活性等。我们相信通过对  $\text{LiI}(\text{HPN})_4\text{-SiO}_2/\text{EMII}$  电解质体系的电池进行系统地优化, 可以组装出效率更高的电池。

### 3.1.3 小结

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太阳能电池, 取得了 1 % 的光电转化效率。与传统的液体电解质电池相比, 其效率较低, 这主要是由于  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  结晶速度快, 易形成大块的晶体聚集体, 很难填充到二氧化钛多孔薄膜中, 因此不能有效地还原染料导致的。通过加入纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒作为晶体生长抑制剂, 明显地改善了电解质层与二氧化钛薄膜之间的界面接触, 使电池效率有了很大的提高, 达到 2.7 %。在上述固体复合电解质中加入离子液体形成复合电解质, 取得了大于 4 % 的光电转化效率。同时, 我们也研究了  $\text{LiI}(\text{HPN})_4\text{-SiO}_2/\text{EMII}$  复合固体电解质体系。这种固体电解质和离子液体形成的复合电解质还有待于进一步研究与探索, 下一节我们还将对其进行深入讨论。

## 3.2 离子液体-固体电解质型复合电解质的表征及其在染料敏化太阳能电池中的应用

上一节我们讨论了  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质及在其中加入  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒与离子液体所形成的复合电解质。在这种复合电解质中, 离子液体作为固体电解质的辅助添加剂, 其加入有利于使所沉积的电解质层与二氧化钛多孔薄膜保持良好的界面接触, 因此有利于改善电池的性能[7-9]。在本节中, 我们将讨论把离子液体作为主体电解质, 在其中加入无机化合物, 如  $\text{CuI}$ 、 $\text{CuBr}$  或  $\text{LiI}$  的加成化合物, 如  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(3\text{-羟基丙腈})_2$  (即  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$ ) [4-6]。实验证明, 在离子液体中加入少量的无机化合物或加成化合物有利于提高电池性能。我们还从染料敏化太阳能电池的工作原理的角度来探讨了电池性能提高的原因。

### 3.2.1 实验部分

#### 3.2.1.1 离子液体的制备

我们所用的离子液体为 1-己基-3-甲基咪唑碘(HMII)。其制备方法为: 将摩尔比为 1:1 的碘己烷和 1-甲基咪唑加入烧瓶中, 通氮气保护, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  加热反应 12 小时。反应完后用正己烷反复洗涤多次后进行真空干燥。

#### 3.2.1.2 离子液体的 NMR 表征

用 Bruker AV400 核磁共振谱仪对制备的离子液体进行 NMR 表征, 所用溶剂为

$\text{CDCl}_3$ 。

### 3.2.1.3 $\text{LiI}$ 加成化合物固体电解质的制备

$\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  固体电解质的制备方法如上节所述。 $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  的制备：在充满氩气的手套箱中，3-羟基丙腈（简称 HPN, Acros, 99 %）用 5A 分子筛除水后，将  $\text{LiI}$ （99.9 %, Aldrich）和 HPN 按一定 1:2 的摩尔比混合并迅速搅拌，同时放出大量的热并有白烟生成，说明二者发生了剧烈反应。加热至约  $130\text{ }^\circ\text{C}$  使二者完全反应。然后冷却片刻，就会固化结晶，形成无色透明的晶体[32]。

### 3.2.1.4 离子液体与固体电解质形成的复合电解质的制备

在离子液体 HMII 中加入一定量  $\text{CuI}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  固体电解质。浓度一般为  $0.1\text{M}$ ，可以根据具体实验变化浓度。然后加入单质碘，由于离子液体粘度较大，所以碘的含量应适当加大，一般为  $0.5\text{M}$ 。

### 3.2.1.5 电解质电导率的测量

如上节所述，离子电导率由交流阻抗谱拟合得到。交流阻抗谱用 HP 4192A LA 阻抗分析仪测定，测量频率范围为  $5\text{Hz}$ - $13\text{MHz}$ ，输入的正弦波交流电振幅为  $5\text{mV}$ 。用光亮铂电导电极测量液体电解质的电导率。电导电极的电导池常数用  $0.01\text{M}$  的  $\text{KCl}$  溶液在  $25^\circ\text{C}$  校正。温度范围为  $20$ - $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，每升温一次，至少恒温 1 小时以达到热平衡。

### 3.2.1.6 红外光谱分析

将电解质滴到  $\text{ZnSe}$  窗片上，用 Bruker Tensor27 傅立叶变换红外光谱仪扫描。每个样品均扫描 100 次，分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ，测试范围为中红外区（ $550$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ）。

### 3.2.1.7 电子顺磁共振(EPR)分析

为了验证  $\text{CuI}$  溶解于 HMII 后的价态，我们测试了  $\text{CuI}$  的 HMII 电解质溶液的 EPR 谱。测试是在 Bruker ER 200D-SRC 顺磁共振谱仪上进行的，分别在室温和液氮温度进行了测量。

## 3.2.2 实验结果与讨论

### 3.2.2.1 HMII 的 NMR 表征

表 3.3 列出了 HMII 的化学位移，可以看出所制样品很纯，几乎没有杂峰。

表 3.3 HMII 的化学位移

| Chemical Shift/ppm |            |            |                           |                           |
|--------------------|------------|------------|---------------------------|---------------------------|
| 2-H(s, 1H)         | 5-H(s, 1H) | 4-H(s, 1H) | 1-CH <sub>2</sub> (t, 2H) | 3-CH <sub>3</sub> (s, 3H) |
| 9.92               | 7.61       | 7.49       | 4.28                      | 4.08                      |

### 3.2.2.2 HMII-CuI 复合电解质的表征与应用

#### A. HMII-CuI 电解质的状态

CuI 可以溶解于 HMII, 但溶解过程需要一定温度( $\sim 50^\circ\text{C}$ )加热和搅拌, 溶液的颜色变化不大, 仍呈浅黄色。实验中制备和测试了  $0.05\text{ M}\sim 0.4\text{ M}$  不同浓度的 HMII 溶液, 并比较了这些溶液在染料敏化太阳能电池中的性能。

#### B. CuI 在 HMII 中的状态

为了验证 CuI 在 HMII 中的状态, 我们测试了 CuI ( $0.1\text{M}$ ) 的 HMII 溶液的红外光谱和顺磁共振谱(EPR)。

CuI ( $0.1\text{M}$ ) HMII 溶液的红外光谱与 HMII 的红外光谱没有差别(此处没有显示谱图), 即没有峰的位移, 也没有新峰的出现, 这说明 CuI 与 HMII 之间没有相互作用或相互作用很弱。

EPR 是检验离子价态的有效方法。Cu 的电子构型为  $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^1$ , 若 CuI 在 HMII 中以  $\text{Cu}^+$  存在, 外层电子数为偶数, 在 EPR 中不会有信号。若 CuI 在 HMII 中被氧化, 即以  $\text{Cu}^{2+}$  存在, 由于外层电子数为奇数, 在 EPR 中会出现  $\text{Cu}^{2+}$  的特征谱线。

我们分别对 HMII、CuI 的 HMII 溶液及  $\text{CuCl}_2$  水溶液进行了 EPR 测试。 $\text{CuCl}_2$  的水溶液作为参比溶液, 以检验  $\text{Cu}^{2+}$  的特征谱线。实验发现, 在液氮温度下, HMII 和 CuI 的 HMII 溶液都没有探测到信号(图 3.11(b)), 即没有  $\text{Cu}^{2+}$  的特征谱线。而用  $\text{CuCl}_2$  的水溶液中可以检测到  $\text{Cu}^{2+}$  的特征谱线, 见图 3.11(b)。

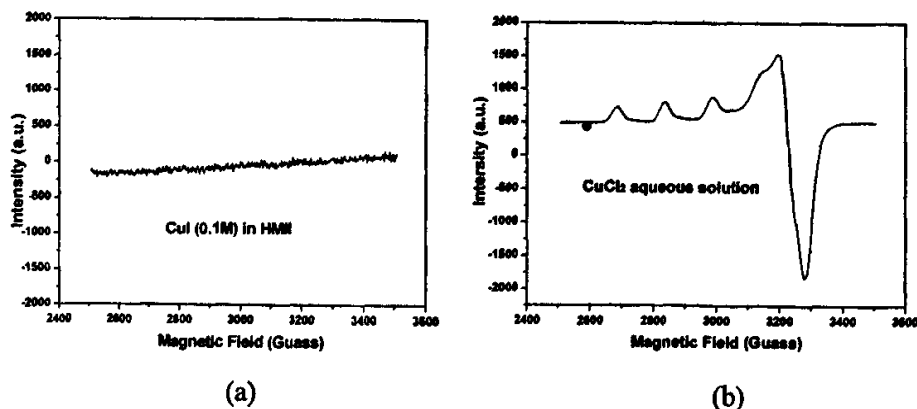


图 3.11 CuI ( $0.1\text{M}$ ) HMII (a)和  $\text{CuCl}_2$  水溶液的 EPR 谱图 (b)

#### C. HMII 中不同浓度的 CuI 对染料敏化太阳能电池性能的影响

我们制备了不同浓度 CuI 的 HMII 电解质溶液, 并组装了染料敏化太阳能电池。图 3.12 显示了染料敏化太阳能的参数随 HMII 中 CuI 浓度( $0\sim 0.3\text{M}$ )的变化趋势。开路电压

随  $\text{CuI}$  浓度的增大持续下降,由最初的  $577 \text{ mV}$  下降到  $516 \text{ mV}$ ;短路电流先增大后减小,当  $\text{CuI}$  浓度为  $0.1 \text{ M}$  时达到最大值;总效率的变化趋势与短路电流相似, $\text{CuI}$  浓度为  $0.1 \text{ M}$  时达到最大值,随后随  $\text{CuI}$  的浓度增大而逐渐降低。因此通过对 HMII 中  $\text{CuI}$  浓度的优化,我们选定了  $0.1 \text{ M}$  作为最佳浓度。在后面的章节中将要讨论的别的添加剂,如  $\text{CuBr}$ 、 $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  等,浓度也都保持在  $0.1 \text{ M}$ 。

#### D. $\text{CuI}$ 的加入对 HMII 体系电导率的影响

我们测量了加入  $\text{CuI}$  ( $0.1 \text{ M}$ )前后 HMII 体系的电导率(图 3.13),发现在  $25 \sim 50^\circ \text{C}$  的温度范围内,含  $\text{CuI}$  的 HMII 的电导率高于纯 HMII。在  $25^\circ \text{C}$ ,HMII 的电导率为  $2.87 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , $\text{CuI}$  ( $0.1 \text{ M}$ )的 HMII 溶液的电导率为  $3.46 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 。

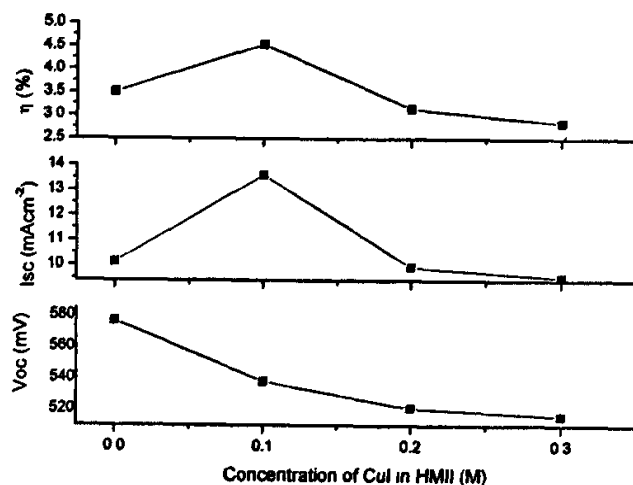


图 3.12 电池参数随  $\text{CuI}$  浓度的变化

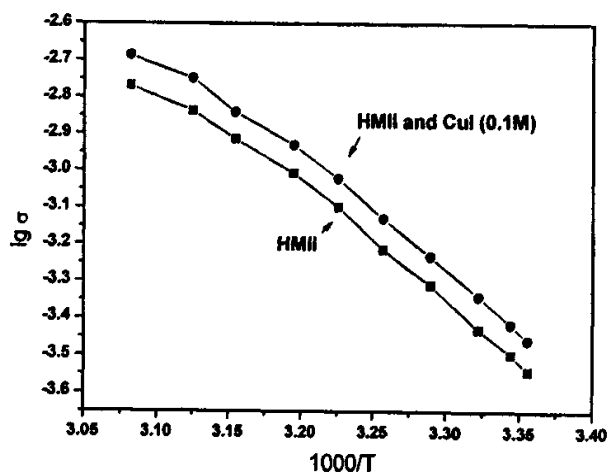


图 3.13 HMII 和  $\text{CuI}$  ( $0.1 \text{ M}$ ) HMII 溶液电导率的比较

### E. 通过加入 CuI 提高染料敏化太阳能电池的效率

图 3.14 对比了 CuI 加入前后用 HMII 作为电解质组装的染料敏化太阳能电池的性能。由图可以看出, 加入 CuI 后, 电池的开路电压有了一定程度的下降(577 mV 到 538 mV), 而短路电流却有了很大的提高, 由  $10.13 \text{ mAcm}^{-2}$  提高到  $13.60 \text{ mAcm}^{-2}$ , 填充因子稍有提高(0.6 到 0.62), 因此总效率由原来的 3.51 % 提高到 4.54 %, 提高了 29.3 %。

### F. CuI 和 CuBr 的比较及阳离子对染料敏化太阳能电池影响

P. Wang 等研究了 LiI 的加入对以离子液体为电解质的染料敏化太阳能电池的影响, 发现 LiI 加入离子液体后, 电池的电压下降, 电流升高, 总效率增加, 并用其它锂盐证明, LiI 对电池的影响主要是由阳离子引起的, 而不是由  $\text{I}^-$  含量的增大引起的。通过激光瞬态吸收测试证明阳离子的这种影响是由于电子注入效率和染料还原速度的增大引起的[33]。同理, 为了解释 CuI 加入后电池效率提高的现象, 我们尝试了用 CuBr 代替 CuI 以确认电池性能提高的原因。

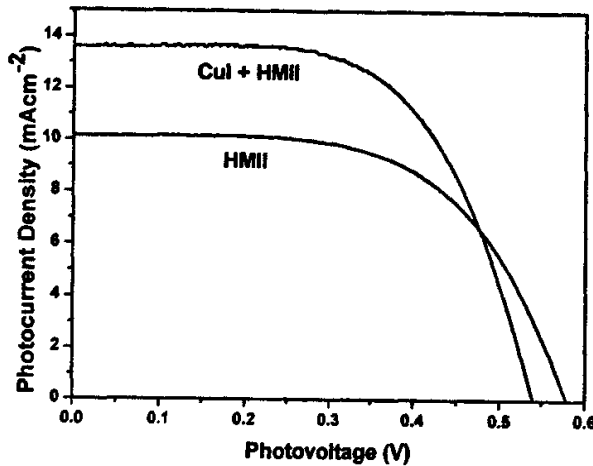


图 3.14 加入 CuI (0.1M)前后电池性能对比

表 3.4 HMII 中加入 CuI 和 CuBr 后电池性能的比较

| Electrolytes       | $V_{oc}$ (mV) | $I_{sc}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ ) | FF (%) | Effi. (%) |
|--------------------|---------------|---------------------------------|--------|-----------|
| HMII               | 577           | 10.13                           | 60     | 3.51      |
| HMII + CuI (0.1M)  | 538           | 13.60                           | 62     | 4.54      |
| HMII + CuBr (0.1M) | 546           | 12.07                           | 64     | 4.23      |

由表 3.4 可以看出, 加入 CuBr 会对电池的性能产生相似的影响, 即电压下降, 电流升高, 因此电池的效率也有了很大的提高。由于  $\text{Br}^-$  不可能参与染料敏化太阳能电池中的氧化还原反应, 而且通过 EPR 实验已经证明溶液中存在  $\text{Cu}^+$ , 因此可以证明 CuBr 和 CuI 对电池的这种改善效果是由  $\text{Cu}^+$  引起的, 也就是说, 电解质溶液中的阳离子会对

电池性能有很大影响。

事实上,阳离子对于电池的影响在染料敏化太阳能电池发展的初期就引起了人们的重视。O'Regan 和 Grätzel 首次报导这种新型的太阳能电池时就发现,把溶液中的四丁基铵离子( $\text{TBA}^+$ )用  $\text{Li}^+$  代替时,电池在 520 nm 的光电流产率由 68 % 提高到 80 %。Y. Liu 等系统地研究了五种碱金属离子对电池的影响,发现离子直径越小,电池电压越小,电流越大,并用  $\text{TiO}_2$  电子接受态的移动解释了这种阳离子效应[35]。MacFarlane 小组研究了别的季铵碘盐,发现了相似的离子直径与电流的关系[36]。Meyer 小组通过时间分辨的光谱吸收测量证明了这种阳离子效应的广泛性[37],并通过理论分析,认为阳离子会影响半导体的电子接收态,从而影响染料激发态与半导体接收态之间的重叠。这种重叠与电子注入的速率成正比,同时也决定电子注入的效率。另外,阳离子还对染料吸附的稳定性、载流子传输与复合及碘离子的氧化有很大影响[38]。

在我们的实验中,加入  $\text{CuI}$  和  $\text{CuBr}$  使电池电压降低,电流升高,这和上述研究中观察到的阳离子效应相同。因此,我们认为,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,因此减小了二氧化钛准费米能级与  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  氧化还原电势之间的差值[39],从而使电池的电压减小。同时二氧化钛电子接收态的移动,使染料激发态与半导体接收态之间的重叠增大,从而使电子注入的速率与效率增大,因此光电流变大。另一方面,加入  $\text{CuI}$  后,电解质的电导率有了一定程度的提高,这也有利于电池光电流的增大。由于电流增大程度大于电压降低程度,因此最后的结果是电池的效率有了很大的提高。

### 3.2.2.3 HMII 与 $\text{LiI}$ 加成化合物固体电解质形成的复合电解质及其应用

HMII 与  $\text{LiI}$  加成化合物固体电解质形成的复合电解质的制备方法如实验部分所述。主要包括 HMII 与  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  这两种固体电解质形成的复合电解质,其中  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  的含量都为 0.1M。

表 3.5 HMII 中加入  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  后电池性能的比较

| Electrolytes                                | $V_{oc}$ (mV) | $I_{sc}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ ) | FF (%) | Effi. (%) |
|---------------------------------------------|---------------|---------------------------------|--------|-----------|
| HMII                                        | 577           | 10.13                           | 60.0   | 3.5       |
| HMII + $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ | 597           | 11.55                           | 65.2   | 4.54      |
| HMII + $\text{LiI}(\text{HPN})_2$           | 588           | 12.51                           | 63.2   | 4.65      |

用这两种复合电解质组装的电池的性能列于表 3.5 中。可以看出加入  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  两种固体电解质后,电池的性能明显改善,包括电压、电流、填充因子及

效率。

显然,在 HMII 中加入  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  这两种固体电解质使电池性能提高的原因与加入  $\text{CuI}$  不同。加入  $\text{CuI}$  后,由于  $\text{Cu}^+$  在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附使  $\text{TiO}_2$  中电子接受态正移,从而引起电压的降低和电流的升高。而  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  这两种加成化合物固体电解质中,通过单晶结构[2,4]和质谱分析[32]已经证明,  $\text{Li}^+$  被甲醇分子和 HPN 分子包围,形成体积很大的  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4^+$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2^+$ 。这两种大的阳离子在  $\text{TiO}_2$  颗粒表面不可能通过电荷补偿机理产生吸附[37, 38],因此不会使  $\text{TiO}_2$  电子接收态正移。正如实验中观察到的,与  $\text{CuI}$  的情况相反,  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  这两种固体电解质的加入使电池的电压稍有提高。对比表 3.4 和表 3.5 还可以看出,加入  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  对电池电流提高的幅度也没有加入  $\text{CuI}$  提高的幅度大,这也说明没有出现  $\text{TiO}_2$  电子接收态的正移引起的电子注入速率与效率提高的情况。而且,加入这两种加成化合物固体电解质后,电池的填充因子也有了明显的改善。实验中,我们发现,加入  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  和  $\text{LiI}(\text{HPN})_2$  后, HMII 的粘度变小了。我们认为这种粘度的变小是电池性能提高的主要原因,因为电解质对  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜的浸润性变好了,有利于减少电池中的暗电流,增加光电压。电解质流动性变好,离子扩散与传输速度加快,有利于提高光电流。另外,电解质粘度的减小也有利于电池填充因子的改善。。

### 3.2.3 小结

本节主要讨论了离子液体 HMII 与固体电解质  $\text{CuI}$  形成的复合电解质体系的表征及其应用。与我们以前的工作[9]不同,本工作是把  $\text{CuI}$  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,提高电池短路电流,总的效果是电池的效率有了很大的提高。这是由于 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。另外,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,但其原因与加入  $\text{CuI}$  不同。

## 3.3 本章小结

本章主要讨论了  $\text{LiI}$  加成化合物固体电解质  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  及固体电解质与离子液体形成的复合电解质。

主要包括:

1. 首次将  $\text{LiI}$  与甲醇形成的加成化合物固体电解质  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  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, 效率达到 1 %;
2. 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 %;
  3. 在  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4/\text{SiO}_2$  复合固体电解质中加入离子液体形成复合电解质, 取得了大于 4 % 的光电转化效率;
  4. 研究了  $\text{LiI}(\text{HPN})_4\text{-SiO}_2/\text{EMII}$  复合固体电解质体系;
  5. 把  $\text{CuI}$  作为添加剂加入离子液体  $\text{HMII}$  中, 发现  $\text{CuI}$  的加入会降低电池的开路电压, 提高电池短路电流, 总的效果是电池的效率有了很大的提高。这是由于  $\text{HMII}$  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;
  6. 在  $\text{HMII}$  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, 但其原因与加入  $\text{CuI}$  不同。

#### 参考文献:

- [1] B. Schoh, E. Hartmann, W. Weppner, *Solid State Ionics*, 18 & 19, 529 (1986).
- [2] W. Weppner, W. Welzl, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 1087 (1986).
- [3] 冉玉俊, 陈观雄, 陈立泉, *四川大学学报(自然科学版)*, 25, 450 (1988).
- [4] H. X. Wang, H. Li, B. F. Xue, Z. X. Wang, Q. B. Meng, L. Q. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6394 (2005).
- [5] 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).
- [6] H.X. Wang, Z.X. Wang, B.F. Xue, Q.B. Meng, X.J. Huang, L.Q. Chen, *Chem. Comm.*, 19, 2186 (2004).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] Q.B. Meng, K. Takahashi, X.T. Zhang, I. Sutanto, T.N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, *Langmuir*, 19, 3572 (2003).
- [10] K. Tennakone, G. R. R.A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha, V. P. S. Perera, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 1492 (1998).
- [11] G.R.A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara, K. Tennakone, *Chem. Mater.*, 14, 954 (2002).
- [12] G.R.A. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, K. Tennakone, *Langmuir*, 18, 10493 (2002).
- [13] B. O'Regan, D.T. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, 80, 4749 (1996).
- [14] B. O'Regan, D.T. Schwartz, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 12, 1263 (2000).
- [15] T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, H. Cachet, P. Falaras, *J. Photochem. Photobio. A*, 155, 163 (2003).
- [16] T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras, *Nano Lett.*, 2, 1259 (2002).
- [17] C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1289 (1973)
- [18] F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature*, 394, 456 (1998).
- [19] K.-S. Ji, H.-S. Moon, J.-W. Kim, J.-W. Park, *J. Power Sources*, 117, 124 (2003).
- [20] J. Maier, *Prog. Solid State Chem.*, 23, 171 (1995).
- [21] Z. X. Wang, X.J. Huang, L.Q. Chen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, E40 (2003).
- [22] N. Byrne, J. Efthimiadis, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *J. Mater. Chem.*, 14, 127 (2004)..
- [23] A. J. Bhattacharyya, J. Maier, *Adv. Mater.*, 16, 811 (2004).
- [24] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3772 (2000).
- [25] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 102, 3667 (2002).
- [26] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 105, 12809 (2001).
- [27] Y. Shibata, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto and S. Hayase, *Chem. Comm.*, 2730 (2003).
- [28] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1116 (2003).
- [29] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 107, 13280

- (2003).
- [30] W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 107, 4374 (2003).
- [31] 王桂强, 博士论文, 中国科学院化学研究所, 2004.
- [32] 王红霞, 博士论文, 中国科学院物理研究所, 2005.
- [33] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 107, 13280 (2003).
- [34] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [35] Y. Liu, A. Hagfeldt, X.R. Xiao, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 55, 267 (1998).
- [36] G. Wolfbauer, A. M. Bond, J. C. Eklund, D. R. MacFarlane, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 70, 85 (2001).
- [37] C.A. Kelly, F. Farzad, D.W. Thompson, J.M. Stipkala and G.J. Meryer, *Langmuir*, 15, 7047 (1999).
- [38] D.F. Watson and G.J. Meyer, *Coordination Chem. Rev.*, 248, 1391 (2004).
- [39] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. A*, 164, 3 (2004).
- [40] 曹楚南, 张鉴清, 电化学阻抗谱导论, 科学出版社, 2002.
- [41] 荆煦瑛, 陈式棣, 么恩云, 红外光谱实用指南, 天津科学技术出版社, 1992.
- [42] R.A. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Academic Press, 2001.

## 第四章 环境友好的 LiI/乙醇体系电解质的制备 及其在染料敏化太阳能电池中的应用研究

目前,转化效率最高的染料敏化太阳能电池使用的是液体电解质[1, 2]。这些高效液体电解质中最常见的有机溶剂主要是腈类,如乙腈[1]、甲氧基乙腈[2]、甲氧基丙腈[3]等,虽然它们具有介电常数大、粘度低等优点,但是腈类大多带有毒性,这就给实际生产和应用带来了很大的不便,另外还可能会对环境产生不利的影响。因此我们希望能寻找一种环境友好的、无毒害的有机溶剂来替代腈类溶剂。

上一章中,我们讨论了  $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4$  体系固体电解质[4, 5],即以  $\text{CH}_3\text{OH}$  作为配体与  $\text{Li}^+$  配位形成加成化合物。在此基础上,我们很自然地想到用乙醇作为配体,与 LiI 反应。实验证明, LiI 和乙醇的确可以反应,生成  $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ ,与 LiI-甲醇不同的是,这种加成化合物熔点较低,在温度稍高于室温就会融化,形成与类似于离子液体的电解质。我们将这种电解质应用到染料敏化太阳能电池中,取得了很好的效果。更重要的是,这种电解质中不含有毒溶剂,是一种环境友好的电解质[6]。

在此工作的基础上,我们变化了 LiI-乙醇体系中 LiI 与乙醇的比例,发现这个液体电解质体系同样可以取得很高的光电转化效率。通过电池光电性能、电导率等测试方法优化了 LiI 与乙醇的比例。在优化的 LiI-乙醇体系中,加入纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒作为凝胶剂,制备了凝胶电解质。这种凝胶电解质在保持了与液体电解质相同的光电性能的同时,有效地抑制了溶剂的挥发[7, 8]。

### 4.1 LiI/乙醇体系液体电解质研究

#### 4.1.1 实验部分

##### 4.1.1.1 LiI/乙醇体系液体电解质的制备

在充满氩气的手套箱中,将 LiI(99.9%, Aldrich)和无水乙醇(色谱纯,天津康科德)按一定比例混合,二者即可发生反应,同时放出大量的热。待 LiI 溶解完全后,再向其中加入一定量的碘单质和 4-叔丁基吡啶,搅拌混合均匀后得到 LiI/乙醇体系的液体电解质。

为了制备高效率的染料敏化太阳能电池,配制了不同 LiI 浓度的电解质,以研究 LiI 浓度对电池性能的影响,此时 4-叔丁基吡啶的浓度为  $1\text{mol/L}$ ,碘单质与 LiI 的摩尔比为

1:100。另外,还用类似的方法研究了碘单质和 4-叔丁基吡啶浓度对碘化锂/乙醇电解质及电池性能的影响。其中,改变单质碘浓度时,4-叔丁基吡啶浓度保持 1mol/L 不变;改变 4-叔丁基吡啶浓度时,碘单质与 LiI 的摩尔比为 1:100。

#### 4.1.1.2 LiI/乙醇体系液体电解质的表征

##### A. 差示扫描量热分析和红外光谱

样品热分析是在 NETZSCH STA 449C 热分析仪上进行的。在手套箱中称量 10 mg 左右的  $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ ,密封于铝坩锅中,并装在密封的称量瓶中待测。为了避免样品与空气接触,热分析过程中用氮气流保护。测量时先用液氮降温至  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  左右,然后以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

红外光谱分析是在 Bruker Tensor 27 傅立叶变换红外光谱上进行的。在手套箱中将不同比例  $\text{LiI}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  反应后的液体滴到 ZnSe 窗片上,盖好取出,迅速进行扫描。每个样品扫描 100 次,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。测试范围为中红区 ( $550-4000\text{ cm}^{-1}$ )。

##### B. 紫外-可见光谱

用 UV-2550 紫外-可见光谱仪测量碘含量不同时碘化锂/乙醇电解质的紫外-可见光谱, LiI 和 4-叔丁基吡啶浓度分别为 1.7 和 1.0mol/L。主要测量的是  $\text{I}^-$  和  $\text{I}_3^-$  的光吸收,光谱测量范围为  $200\sim600\text{ nm}$ 。

##### C. 染料敏化太阳能电池的组装与表征

染料敏化太阳能电池的组装涉及到二氧化钛多孔膜的制备、染料的吸附,这些过程与第二章介绍的相同。

采用 Oriel (91192) 太阳光模拟器为入射光源,入射光为  $90-100\text{ mW}/\text{cm}^2$  (AM 1.5)。需要改变光强时,在待测电池与光源之间加入不同型号的中型滤光片。光强用光强计确定 (Oriel, 70260),并用标准硅太阳能电池校正。电池 I-V 曲线的测试在恒电流电位仪上进行 (PAR, 263A),电池的光照面积为  $0.15\text{ cm}^2$ 。

##### D. LiI/乙醇体系液体电解质室温电导率的测量

在手套箱中将一定量的电解质装入玻璃试管中,插入电导电极并密封,然后放入  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温箱中,待体系温度稳定后用 HP 4192A LA 阻抗分析仪测定电解质的交流阻抗谱,测量频率范围为  $5\text{ Hz}\sim13\text{ MHz}$ ,输入的正弦波交流电振幅为  $5\text{ mV}$ 。通过对交流阻抗谱的拟合可以得到电解质的离子电导率。实验中电导电极为铂电极,电导池常数由标准 KCl 溶液校正。

### 4.1.2 实验结果与讨论

#### 4.1.2.1 LiI-乙醇体系的红外光谱

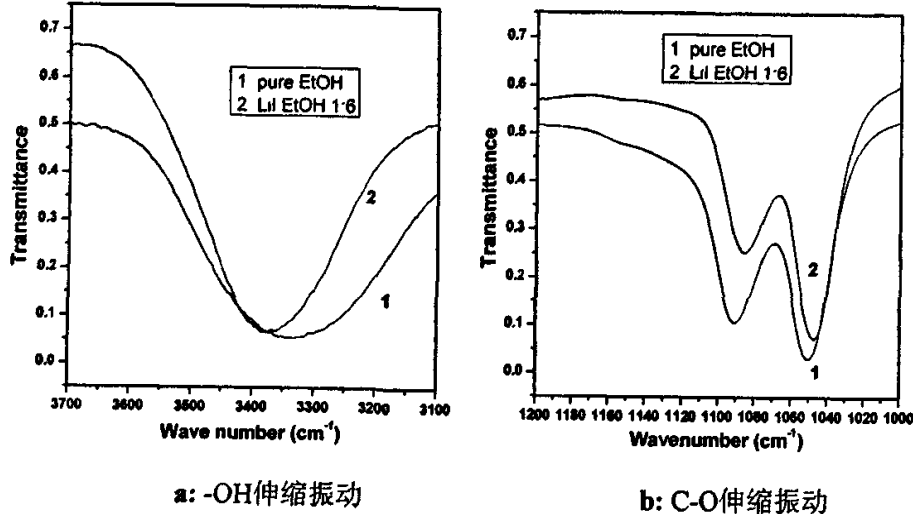


图4.1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH与LiI-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH溶液的红外光谱比较

表 4.1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 与 LiI-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液(摩尔比 1:6)的红外光谱振动峰位比较(cm<sup>-1</sup>)

|                                            | -OH 伸缩振动(强) | CH <sub>3</sub> 对称伸缩振动(中强) | C-O 伸缩振动(强) |
|--------------------------------------------|-------------|----------------------------|-------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH           | 3330 (宽)    | 1380                       | 1090        |
| LiI-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:6) | 3375 (窄)    | 1397                       | 1085        |

表 4.1 对比了乙醇和 LiI 乙醇溶液的红外光谱的振动峰位。可以看出, -OH 伸缩振动峰由 3330 cm<sup>-1</sup> 蓝移至 3375 cm<sup>-1</sup>, 且峰明显变窄, 这说明 LiI 的引入使乙醇羟基之间的氢键变弱, -OH 变成了由缔和态变成部分自由状态。这种变化类似于纯液态醇和溶液中的醇的红外光谱的变化[9, 10]。C-O 伸缩振动由 1090 cm<sup>-1</sup> 红移至 1085 cm<sup>-1</sup>。这说明 Li<sup>+</sup>和羟基氧原子之间的相互作用使 C-O 伸缩振动变弱[11]。CH<sub>3</sub> 对称伸缩振动也发生了很大的移动, 这也是由于 Li<sup>+</sup>和羟基氧原子之间的相互作用引起的。这些红外光谱振动峰位的变化说明 Li<sup>+</sup>和羟基之间有强烈的相互作用。这些红外峰的位移现象与 LiI-甲醇体系相似。

#### 4.1.2.2 LiI(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>4</sub>离子液体的差示扫描量热分析(DSC)和电导率测量[6]

差示扫描量热分析(DSC)表明LiI(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>4</sub>的熔点为25 °C。

图4.2给出了LiI(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>4</sub>离子液体电解质的温度与电导率关系图。可以看出这种电解质符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)关系(见第三章3.8式)。电导率测量表明LiI(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>4</sub>的室温电导率达到6.1×10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup>。这种电解质的电导率较高, 说明其可以应用与染料敏化

太阳能电池。由温度与电导率关系图中的斜率可以求得活化能为  $25 \text{ kJmol}^{-1}$ 。

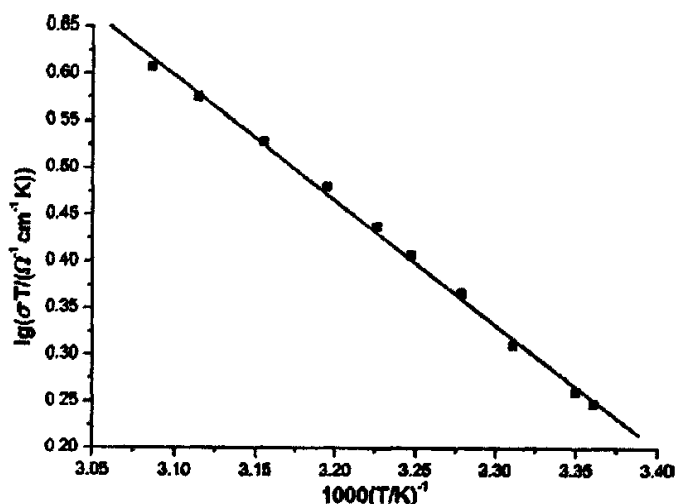


图 4.2  $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$  离子液体电解质温度与电导率之间的阿伦尼乌斯(Arrhenius)关系 (直线是对数据点的拟和)

#### 4.1.2.3 $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ 离子液体在染料敏化太阳能电池中的应用[6]

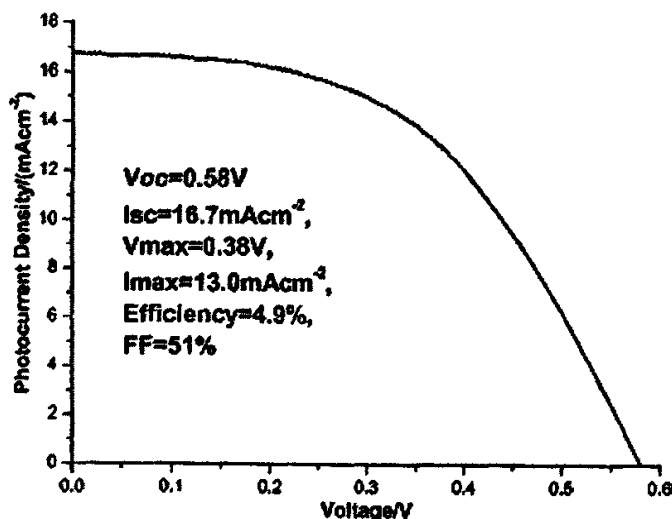


图4.3 用 $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ 离子液体组装的染料敏化太阳能电池的I-V曲线

图4.3显示了用 $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ 离子液体组装的染料敏化太阳能电池的I-V曲线。电解质的组成为 $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ ,  $\text{I}_2$  ( $\text{I}:\text{I}_2=100:1$ )和4-叔丁基吡啶( $1.0\text{mol/L}$ )。可见用 $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ 离子液体组装的染料敏化太阳能电池有较高的光电转化效率,更重要的是,这种电解质中不加入有毒溶剂,如乙腈、甲氧基丙腈、甲氧基乙腈等,因此是一种环境友好的电解质。

## 4.1.2.4 LiI-乙醇体系中LiI浓度的优化

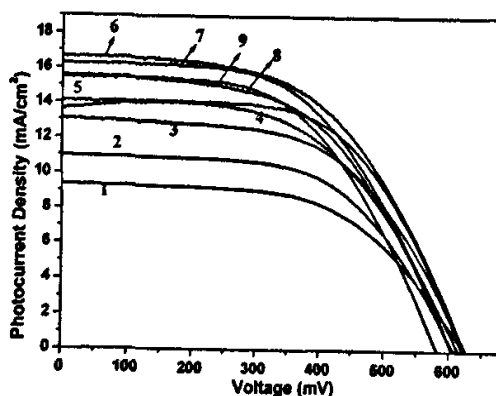


图 4.4 LiI 浓度不同对电池性能的影响

(曲线 1、2、3、4、5、6、7、8 和 9 所对应电解质中的 LiI 浓度分别为 0.34、0.43、0.57、0.85、1.14、1.70、2.13、2.84 和 4.27 mol/L)

图4.4显示了不同LiI浓度不同时，染料敏化太阳能电池I-V特性曲线，所对应的电池参数见表4.2，其中入射光强为 $91.3 \text{ mW/cm}^2$ 。图4.5显示了LiI浓度不同时，LiI/乙醇电解质室温电导率的变化趋势。从图表中可以看到，LiI浓度对电解质和染料敏化太阳能电池的性能都有很大的影响。其中对电池开路电压的影响相对较小，只有当达到较高浓度时(1.70 mol/L)，电池的开路电压才表现出明显降低。对于电池短路电流，随着电解质中LiI浓度的增大，出现了先增大后减小的趋势，LiI浓度为1.7 mol/L时，电流达到最大值。电池效率的变化趋势基本与电流相同，LiI浓度为1.7 mol/L时，电池效率最高，为6.3%。类似的变化趋势表现在LiI/乙醇体系电解质的室温电导率上。

上述现象的产生由于 LiI 浓度较小时溶液中  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  氧化还原电对数量比较少，不能有效地还原氧化态的染料，此时  $\text{I}^-$  对染料的还原是控制步骤；同时，电解质的离子电导率较低，离子输运能力较弱，因此电池的光电流比较小。随着 LiI 浓度的升高， $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  氧化还原电对增多，电解质的电导率也开始增大。对于染料敏化太阳能电池来说，电解质中  $\text{I}^-$  的浓度足够大，可以保证染料正离子的快速还原，有利于电池电流的增加及整体效率的提高。当 LiI 浓度达到一定程度时， $\text{I}^-$  对染料的还原不再是控制步骤，而且随着  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  氧化还原电对的增多，电池中的暗电流也会增大；另外 LiI 浓度的增大，也会使电解质的粘度增加，导致电解质电导率的降低；除此以外，由于电解质中碘单质与 LiI 的摩尔比保持不变，所以碘的量也会增加。由于碘的吸光系数比较大，使一部分入射光被电解质吸收，不能用于产生光电流。综合这几方面的因素，当 LiI 浓度较高时，电池的光电

流开始降低。

表 4.2 电解质中 LiI 浓度不同对电池参数的影响(入射光强为 91.3mW/cm<sup>2</sup>)

| LiI 浓度 (mol/L) | V <sub>oc</sub> (mV) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | η (%) |
|----------------|----------------------|---------------------------------------|--------|-------|
| 0.34           | 622                  | 9.3                                   | 57.8   | 3.7   |
| 0.43           | 620                  | 11.0                                  | 58.3   | 4.4   |
| 0.57           | 622                  | 13.1                                  | 57.3   | 4.9   |
| 0.85           | 616                  | 13.7                                  | 56.4   | 5.1   |
| 1.14           | 619                  | 14.1                                  | 60.2   | 5.8   |
| 1.70           | 623                  | 16.5                                  | 56.3   | 6.3   |
| 2.13           | 604                  | 16.3                                  | 54.1   | 5.9   |
| 2.84           | 603                  | 15.5                                  | 54.6   | 5.6   |
| 4.27           | 581                  | 15.4                                  | 55.1   | 5.4   |

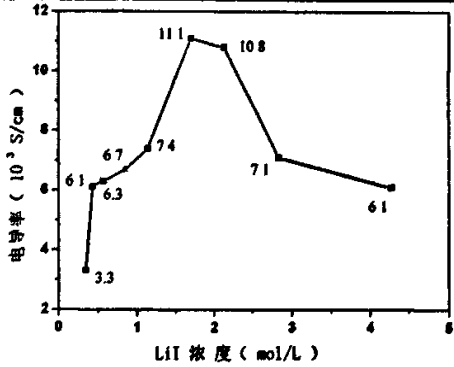


图 4.5 LiI 浓度对电解质室温电导率的影响

从以上分析可以看出，LiI 浓度为 1.7 mol/L 时，电解质的性能最好，用其组装的太阳能电池效果最好，光电转换效率达到了 6.3 %。此时 LiI/乙醇电解质的配比是：LiI 1.7 mol/L，LiI:I<sub>2</sub>=100:1，4-叔丁基吡啶 1.0 mol/L。

4.1.2.5 单质碘的浓度对电池性能的影响

对液体电解质而言，在其它条件固定不变的情况下，I<sup>-</sup>对氧化态染料的还原速度以及 I<sub>3</sub><sup>-</sup>在电解质和 TiO<sub>2</sub> 多孔膜中的扩散速度常常成为短路光电流的决定因素，直接影响短路电流的大小，因此，为了得到性能最佳的染料敏化太阳能电池，确定合适的碘浓度具有至关重要的意义。

图4.6是LiI/I<sub>2</sub>为不同摩尔比时用1.7 mol/L LiI/乙醇电解质组装的太阳能电池的I-V曲线。曲线1表示用没有添加单质碘时电池I-V曲线，可以看出即使没有人为地加入单质碘，仍然有明显的I-V信号，短路光电流密度为13.9 mA/cm<sup>2</sup>，开路光电压为579.2 mV。其原

因还要从染料敏化太阳能电池的工作原理探讨。染料敏化太阳能电池工作过程中染料注入电子后成为氧化态 $\text{dye}^+$ ，此时电解质中的还原态离子 $\text{I}^-$ 立即与 $\text{dye}^+$ 反应将 $\text{I}^-$ 氧化为 $\text{I}_2$ ，继而 $\text{I}_2$ 与 $\text{I}^-$ 反应生成 $\text{I}_3^-$ 离子。因此即使没有外加单质碘，在电池的工作过程中系统自身就可以产生大量的碘单质并且以 $\text{I}_3^-$ 形式存在，尤其当电解质中单质碘的浓度很低时，从化学反应的平衡角度来看，系统自身产生的单质碘的量更多。

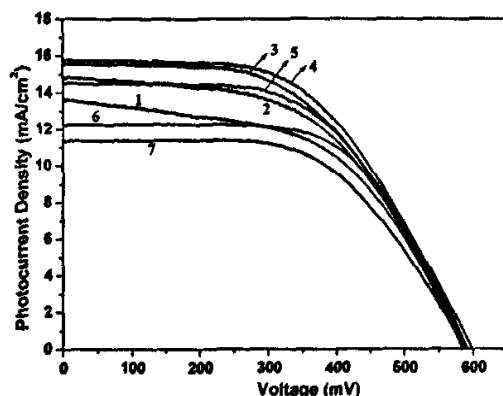


图4.6 染料敏化太阳能电池在碘含量不同时的I-V曲线

(1: 未加碘; 2:  $\text{LiI}:\text{I}_2=200:1$ ; 3:  $\text{LiI}:\text{I}_2=150:1$ ; 4:  $\text{LiI}:\text{I}_2=100:1$ ; 5:  $\text{LiI}:\text{I}_2=50:1$ ;  
6:  $\text{LiI}:\text{I}_2=20:1$ ; 7:  $\text{LiI}:\text{I}_2=10:1$ , 摩尔比)

曲线2是碘含量为 $\text{LiI}/\text{I}_2 = 200:1$ 时电池的I-V曲线，与曲线1相比，可以看出电池的短路电流明显升高，达到 $14.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。曲线2和3分别为 $\text{LiI}/\text{I}_2 = 150:1$ 和 $100:1$ 时电池I-V特性，发现随着碘含量的增加，电池短路电流逐渐升高。 $\text{LiI}/\text{I}_2 = 100:1$ 时短路电流达到最大值 $15.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，开路电压为 $589.5 \text{ mV}$ ，此时的电池光电转换效率也最高。继续增加碘的含量，发现短路电流开始下降，这与单质碘和 $\text{I}_3^-$ 对可见光吸收的增加有关。

图4.7是用 $1.7 \text{ mol/L}$ 的 $\text{LiI}/\text{乙醇}$ 电解质组装的染料敏化太阳能电池的短路电流和光电转换效率随电解质中碘含量的变化情况。由图可以更清楚地看出 $I_{sc}$ 和电池效率随碘的浓度的增加先增加然后下降。

图4.8是 $1.7 \text{ mol/L}$ 的 $\text{LiI}/\text{乙醇}$ 电解质含碘量不同时的紫外-可见吸收光谱，可以看出，所有样品在 $200\text{--}270 \text{ nm}$ 光谱范围都有很强的吸收，其中 $220 \text{ nm}$ 的吸收峰来自于 $\text{I}^-$ 。加了单质碘的样品在 $291$ 和 $363 \text{ nm}$ 处都出现了 $\text{I}_3^-$ 的特征吸收峰。从图中还发现随着单质碘浓度的增加， $\text{I}_3^-$ 的吸收峰逐渐增强，而且电解质对光的吸收逐渐延伸到 $400 \text{ nm}$ 以上，即对可见光的吸收逐渐增加。

由于电解质对可见光的吸收随碘的浓度增加而增加，导致染料敏化太阳能电池中染

料吸收的入射光减少，因此当电池的短路光电流达到一定值，I<sub>3</sub><sup>-</sup>的扩散不再成为电流的限制步骤时，进一步增加碘的浓度将导致光电流的下降，从而影响电池的光电转换效率等性能。

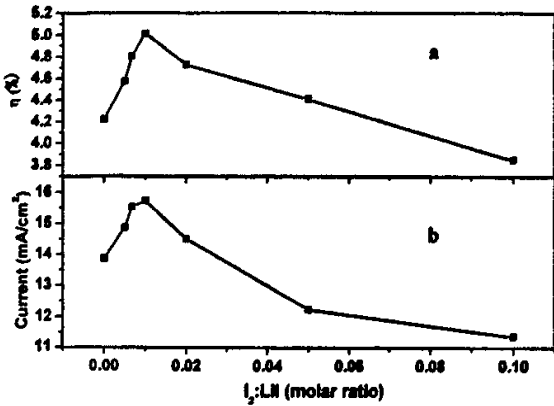


图4.7 染料敏化太阳能电池短路电流 (a) 和效率 (b) 随碘含量的变化

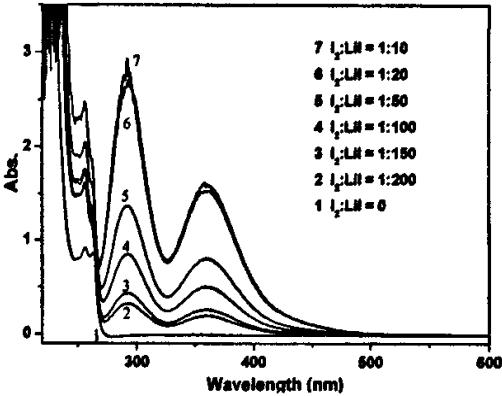


图4.8 LiI/乙醇电解质含碘量不同时的紫外-可见吸收光谱

染料敏化太阳能电池中入射光强与短路电流的关系，即“光强规律(Power Law)”，可以用来评价光电流是否受电解质传质扩散控制[13]。图4.9是用1.7mol/L的LiI/乙醇电解质组装的染料敏化太阳能电池在不同碘浓度情况下入射光强与短路电流的关系。可以看出在I<sub>2</sub>:LiI = 0和1:200时短路电流并不随入射光强的增加而线性增加，短路电流的增加幅度小于光强的增加程度，说明此时染料敏化太阳能电池中短路电流受电解质中I<sub>3</sub><sup>-</sup>扩散控制。但是在LiI/I<sub>2</sub> = 100:1时短路电流与入射光强呈线性关系，说明此时电解质中I<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度基本可以满足电池工作的需要，短路电流主要受到入射光强的影响。当碘的浓度进一步增加时，短路电流开始下降，这主要是由于暗电流的增加(电解质中TiO<sub>2</sub>导带电子与I<sub>3</sub><sup>-</sup>的复合)和电解质对可见光吸收的增加。

通过以上的分析，我们发现电池的短路电流随电解质中碘浓度的增加先升高，达到

一个最大值后, 开始下降。光电转换效率随碘浓度的变化趋势与短路电流相同。对于 1.7mol/L 的 LiI/乙醇电解质来说,  $\text{LiI}/\text{I}_2 = 100:1$  是最佳值, 此时电池的效率最高。

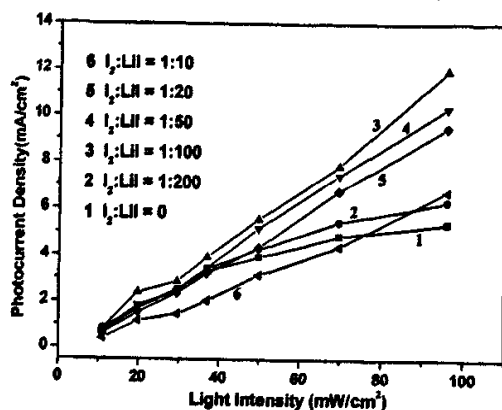


图4.9 LiI/乙醇电解质含碘量不同时组装的电池短路电流随入射光强的变化

#### 4.1.2.6 4-叔丁基吡啶(TBP)对电池的影响

在染料敏化太阳能电池中, 当光生电子从激发态的染料分子注入半导体导带而输往外电路的同时, 还存在两个主要的暗电流反应, 即一部分光生电子可以从半导体的导带与氧化态染料反应将其还原或者与电解质中的  $\text{I}_3^-$  发生复合反应, 这两个暗反应的结果是电池对外做功减少, 电池性能下降。理论上以  $\text{TiO}_2$  为阳极,  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  为氧化-还原电解质, 染料敏化太阳能电池的开路电压可以达到 0.9V, 短路电流可以达到  $28\text{mA}/\text{cm}^2$ , 但实际上, 当前报道的大部分开路电压都在 0.8V 以下, 短路电流在  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  左右[14]。可以说提高染料敏化太阳能电池性能的过程也就是一个降低电池中暗反应的过程。

4-叔丁基吡啶 (TBP) 可以大大降低染料敏化太阳能电池中的暗电流, 因此可以明显提高染料敏化太阳能电池的开路电压。后来, 人们还研究了其它物质减小暗电流的效果[2], 但是迄今为止, 4-叔丁基吡啶仍然是抑制暗电流的有效添加剂。不同的电解质体系, 4-叔丁基吡啶的效果不同, 因此, 优化 1.7mol/L 的 LiI/乙醇电解质中 4-叔丁基吡啶的含量对改善电池的性能具有十分重要的意义。

图4.10显示了 1.7mol/L 的 LiI/乙醇电解质中, 4-叔丁基吡啶(TBP)含量对染料敏化太阳能电池 I-V 性能及暗电流的影响。电解质中  $\text{LiI}/\text{I}_2 = 100:1$ , 其中 A 图对应的太阳能电池参数见表 4.3。从图表中可以看到, 电解质中加入少量的 4-叔丁基吡啶, 电池的短路电流和开路电压都有很大的提高, 这说明暗电流被明显地抑制了, 电池效率有了一定的升高。当 TBP 浓度为 1.0 mol/L, 染料敏化太阳能电池的效率达到最高值 (5.7%), 此时电池的开路电压和短路电流分别为 616.1 mV 和  $15.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 。随着 TBP 含量的增大, 开路电压仍有

增大趋势,但短路电流开始降低,电池的填充因子急剧恶化,导致电池效率的大幅降低。

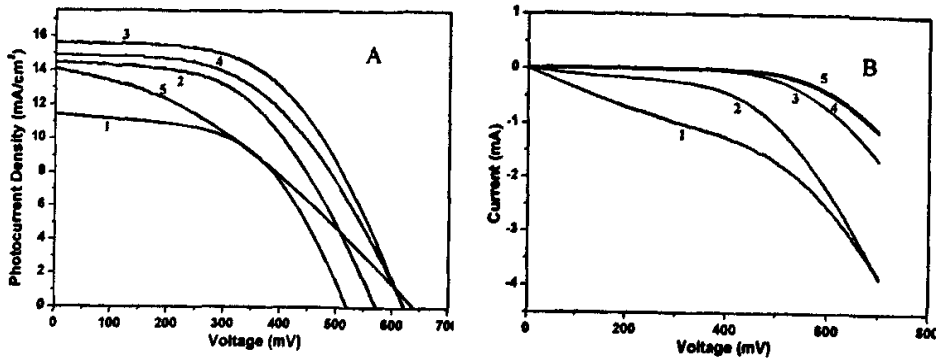


图4.10 1.7mol/L的LiI/乙醇电解质中TBP含量对染料敏化太阳能电池I-V特性(A)及暗电流特性(B)的影响(曲线1、2、3、4、5所对应的TBP浓度分别为0、0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L)

表 4.3 TBP 浓度对染料敏化太阳能电池性能的影响(入射光强为  $91.3\text{mW}/\text{cm}^2$ )

| TBP浓度 (mol/L) | $V_{oc}$ (mV) | $I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | $\eta$ (%) |
|---------------|---------------|--------------------------------|--------|------------|
| 0             | 476.2         | 11.4                           | 54.2   | 3.2        |
| 0.5           | 573.3         | 14.4                           | 52.4   | 4.7        |
| 1.0           | 616.1         | 15.6                           | 54.3   | 5.7        |
| 1.5           | 622.0         | 14.9                           | 50.7   | 5.1        |
| 2.0           | 635.3         | 14.1                           | 35.7   | 3.5        |

4-叔丁基吡啶之所以能提高开路电压,降低电池暗电流,是因为吡啶分子可以有效地吸附在多孔膜 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒表面的空位上,这可以阻止 $\text{TiO}_2$ 导带电子发生复合反应,从而降低暗电流。另外,由于锂离子容易嵌入 $\text{TiO}_2$ 导带中而降低 $\text{TiO}_2$ 的电子接受态能级,导致染料敏化太阳能电池开路电压的降低[12]。加入TBP后,它与电解质阳离子缔合形成大的离子吸附在 $\text{TiO}_2$ 表面,阻止了锂离子嵌入 $\text{TiO}_2$ 导带中,因此提高了电池的开路电压。这一点在研究不同阳离子对染料敏化太阳能电池的影响时已经被证明:阳离子半径越大,相应电池的开路电压越高,但短路电流越小[12]。

以上的实验结果和分析说明电解质中加入4-叔丁基吡啶可以有效地提高染料敏化太阳能电池的开路电压,降低电池的暗电流。对于1.7mol/L的LiI/乙醇电解质 ( $\text{LiI}/\text{I}_2 = 100:1$ )来说,4-叔丁基吡啶的最佳浓度为1.0mol/L,此时染料敏化太阳能电池的效率最高。

#### 4.1.3 小结

制备了环境友好的 $\text{LiI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ 离子液体电解质,应用在染料敏化太阳能电池中取得了4.9%的光电转化效率。并进一步制备了LiI-乙醇体系电解质,通过研究LiI浓度、 $\text{I}_2$

的添加量和4-叔丁基吡啶浓度对电解质及电池性能的影响,获得了性能最佳的电解质,其组成为LiI 1.7mol/L, LiI与I<sub>2</sub>的摩尔比为100:1, 4-叔丁基吡啶浓度为1.0mol/L。

## 4.2 LiI/乙醇/纳米 SiO<sub>2</sub> 体系准固态电解质研究[7]

虽然我们已经制备了无毒性的、环境友好的 LiI/乙醇液体电解质,并且将其应用到染料敏化太阳能电池后,获得了 6.3%的光电转换效率,但是液体电解质容易挥发泄漏,需要解决电池的封装问题,这势必会给电池的生产增加一定难度,生产成本也会提高;另外,液体电解质的挥发泄漏还会严重影响染料敏化太阳能电池的长期稳定性,这些因素都在很多程度上阻碍了液体电解质的实际应用。把电解质凝胶化是解决液体电解质挥发泄漏的有效途径。

Grätzel等用纳米氧化物作为离子液体电解质的凝胶剂,发现添加一定量的纳米氧化物可以使电解质呈现凝胶状态,但对电解质中的离子扩散几乎没有影响,因此电池效率与纯离子液体相比几乎不变[3]。Usui等尝试了在离子液体中加入纳米碳管、碳纳米颗粒、TiO<sub>2</sub>颗粒等物质使电解质凝胶化[15]。Maier等人研究了电解质溶液中加入氧化物颗粒的“Soggy Sand”状电解质,发现氧化物的加入会明显提高电解质的电导率[16]。受上述实验结果的启发,我们在1.7mol/L的LiI/乙醇液体电解质中加入一定量的纳米SiO<sub>2</sub>颗粒,并将其应用到染料敏化太阳能电池中以研究纳米SiO<sub>2</sub>对电解质及电池性能的影响。

### 4.2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 表面电性质测量

氧化物表面的电荷性质对电解质的性能有很大影响。例如,在LiClO<sub>4</sub>的溶液中加入表面带负电的SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>等氧化物,可以改善溶液中Li<sup>+</sup>的扩散,而且氧化物表面所带电荷越负,越有利于改善电解质的电导率[16]。我们实验中所用的SiO<sub>2</sub>是Degussa公司的A150,平均粒径为14nm。我们测定了这些纳米SiO<sub>2</sub>的表面电荷性质,测定方法与上一章相同。结果表明纳米SiO<sub>2</sub>表面带负电,其值为-15.1mV。

### 4.2.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 对 LiI/乙醇体系电解质电导率的影响

电导率是表征电解质中电荷传递快慢重要参数。通过前面的分析我们知道,纳米SiO<sub>2</sub>对电解质的电导率有一定的影响,因此我们测定了纳米SiO<sub>2</sub>含量不同时LiI/乙醇体系电解质的电导率,电解质的组成为LiI 1.7mol/L, LiI与I<sub>2</sub>的摩尔比为100:1, 4-叔丁基吡啶浓度为1.0mol/L, 纳米SiO<sub>2</sub>占电解质的质量百分比分别为2%、5%、7%、10%、12%、15%和20%。

我们发现随着纳米 $\text{SiO}_2$ 的增加,电解质逐渐变的粘稠。当达到5 %时,电解质呈现凝胶状;继续增大纳米 $\text{SiO}_2$ 的含量,电解质开始固化,当达到10 %时电解质完全固化,没有流动性。因此根据纳米 $\text{SiO}_2$ 含量的不同,测量电导率要区分液态和固态来进行。

液体电解质电导率的测量与上一节介绍的相同。对固体电解质而言,实验中所用电极为不锈钢电极。为了保证电解质与电极的良好接触,减少接触电阻,实验中需要将过量电解质倒入两端均为不锈钢的模具中组装成“不锈钢/电解质/不锈钢”电池,通过施加一定的压力将多余电解质挤出,这样就可以保证电解质与电极的充分接触。在手套箱中将电池组装好,通过电线将电池的两个电极引出便可以测量了。

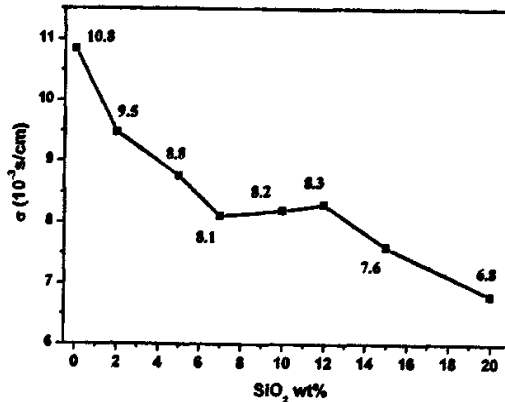


图4.11 纳米 $\text{SiO}_2$ 含量对LiI/乙醇体系电解质电导率的影响

图4.11为LiI/乙醇体系电解质的电导率随纳米 $\text{SiO}_2$ 含量变化的曲线,从中看到,体系的电导率随着 $\text{SiO}_2$ 的加入开始降低,然后出现一个平台,在此范围内(7 %~12 %)电导率基本保持不变。随 $\text{SiO}_2$ 含量的进一步增大,电导率又开始下降。电导率随 $\text{SiO}_2$ 含量的这种变化趋势,与我们关于纳米 $\text{SiO}_2$ 会提高电解质电导率的预测相反。分析其原因,主要是由于纳米 $\text{SiO}_2$ 的加入使电解质的粘度增大,离子传输需要克服的阻力变大了,所以电解质的电导率降低。当纳米 $\text{SiO}_2$ 含量为5 %时,电解质变成凝胶状,10 %时电解质已经完全固化,当达到20 %时电解质已经表现出干涸的砂砾状。

#### 4.2.3 LiI/乙醇/纳米 $\text{SiO}_2$ 体系电解质在染料敏化太阳能电池中的应用

虽然在LiI/乙醇液态电解质中加入纳米 $\text{SiO}_2$ 会使体系的电导率降低,但是可以看出,电解质的电导率并没有出现急剧恶化的现象,而是仍然保持了较高的值。另外,加入一定量的纳米 $\text{SiO}_2$ 后,液态电解质开始固化,变成了凝胶状或者固态,这对于染料敏化太阳能电池来说,可以有效地缓解电解质的泄漏,提高电池的稳定性,降低封装工艺的难度,降低生产成本。因此我们将这种LiI/乙醇/纳米 $\text{SiO}_2$ 体系准固态或者固态电解质应用

到染料敏化太阳能电池中, 研究纳米 $\text{SiO}_2$ 的加入对电解质和染料敏化太阳能电池性能的影响。

电池的组装与测试方法与上小节相同。图4.12为用 $\text{SiO}_2$ 含量不同时, 用LiI/乙醇体系电解质组装的染料敏化太阳能电池的I-V特征曲线, 光强为 $91.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 。从中可以看到, LiI/乙醇液体电解质组装的电池与含5 %纳米 $\text{SiO}_2$ 的准固态电解质组装的电池的I-V特征曲线十分相近, 电池性能没有大的变化。相对应的电池参数为: LiI/乙醇液态体系:  $V_{oc}=623\text{mV}$ ,  $I_{sc}=16.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $FF=56.3\%$ ,  $\eta=6.3\%$ ; 加入5 % $\text{SiO}_2$ 的准固态体系:  $V_{oc}=619\text{mV}$ ,  $I_{sc}=16.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $FF=54.7\%$ ,  $\eta=6.1\%$ 。可见在电解质中加入5 %的 $\text{SiO}_2$ 并没有对电池的性能造成明显的影响, 这一方面是因为加入纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒后电解质的电导率仍然比较高, 另一方面, 由于纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒十分细小, 可以渗透到二氧化钛多孔膜的空隙中, 因此电解质可以与 $\text{TiO}_2$ 颗粒及染料充分接触, 从而可以有效地还原染料。所以, 含5 % $\text{SiO}_2$ 的LiI/乙醇准固态电解质是一种高效的电解质, 它不但保持了LiI/乙醇液体电解质无毒、环保、高效的特点, 还缓解了电解质的泄漏, 降低了电池生产难度, 更有实际应用价值。

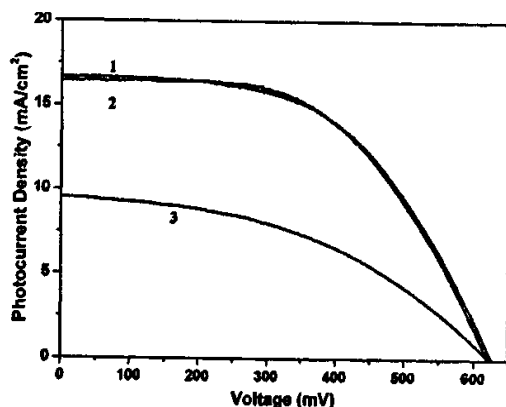


图 4.12  $\text{SiO}_2$  含量不同时染料敏化太阳能电池 I-V 特征曲线 (1: LiI/乙醇体系液体电解质, 2: 5 %纳米  $\text{SiO}_2$  的准固态电解质, 3: 10 % $\text{SiO}_2$  的固态电解质)

另外从图中还可以看到, 当 $\text{SiO}_2$ 的含量达到10%时, 电池性能变得很差, 相应的参数分别为:  $V_{oc}=620\text{mV}$ ,  $I_{sc}=9.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $FF=44.3\%$ ,  $\eta=2.9\%$ 。这是由于此时电解质基本上已经变成固态, 对电池多孔膜填充不够完全, 不能有效地还原氧化态染料。随着 $\text{SiO}_2$ 的含量的进一步增加, 电池的效率进一步降低, 主要表现为电流和填充因子的降低。

综上所述, 在LiI/乙醇液态电解质中加入纳米 $\text{SiO}_2$ 会使体系的电导率降低, 但是总的来说, 电导率仍然保持了较高的值。用LiI/乙醇/纳米 $\text{SiO}_2$ 体系电解质组装染料敏化太

阳能电池, 当纳米 $\text{SiO}_2$ 含量为5 %时, 电池保持了较好的性能, 效率达到6.1 %, 与相应的液体电解质相当。此时电解质呈凝胶状准固态, 这更有利于电池的生产。当纳米 $\text{SiO}_2$ 含量继续增加时, 电解质变成固态, 相应的太阳能电池性能大大下降。

#### 4.3 本章小结

本章主要从环境友好的角度出发研究了  $\text{LiI}$ /乙醇体系电解质的性质及其在染料敏化太阳能电池中的应用, 主要包括:

1. 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, 取得了 4.9 % 的光电转化效率。这种电解质具有环境友好、光电性能好的特点;
2. 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  $\text{LiI}$  浓度、 $\text{I}_2$  的添加量和 4-叔丁基吡啶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 %;
3. 在优化了的  $\text{LiI}$ /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、泄漏等问题, 更具有发展前景。

#### 参考文献:

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 1166 (2003).
- [4] W. Weppner, W. Welzl, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 1087 (1986).

- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] H.L. An, B.F. Xue, D.M. Li, H. Li, Q. B. Meng, L. Guo, L.Q. Chen, *Electrochem. Comm.* 8, 170 (2006).
- [8] 安洪力, 北京航空航天大学硕士论文, 2006.
- [9] 荆煦瑛, 陈式棣, 么恩云, 红外光谱实用指南, 天津科学技术出版社, 1992.
- [10] R.A. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Academic Press, 2001.
- [11] 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).
- [12] Y. Liu, A. Hagfeldt, X.R. Xiao, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 55, 267 (1998).
- [13] S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, G. Grätzel, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 101, 2576 (1997).
- [14] M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 8, 171 (2000).
- [15] H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, S. Yanagida, *J. Photochem. Photobio. A*, 164, 97 (2004).
- [16] A. J. Bhattacharyya, J. Maier, *Adv. Mater.*, 16, 811 (2004).

## 第五章 基于碘化铝的电解质及其在染料敏化太阳能电池中的应用\*

染料敏化太阳能电池中的电解质起还原染料与传输电荷的作用,这两个作用是通过氧化还原电对来实现的[1]。到目前为止,最成功的氧化还原电对是  $I^-/I_3^-$  电对[2]。电解质中的阳离子一般分为无机离子和有机离子两大类。无机离子主要是锂离子[3],虽然别的阳离子也可以用于染料敏化太阳能电池,但电池的效率却不如锂离子[4, 5],因此别的阳离子主要是作为电解质的添加剂[6, 7]或作为  $Li^+$  的对比物[4, 8, 9]。 $LiI$  是一种对水分很敏感的物质,它很容易与水结合生成水合  $LiI$ ,因此无水  $LiI$  的生产和使用都必须在水、干燥的环境下进行[10, 11],其价格非常昂贵。这种苛刻的条件势必会增加染料敏化太阳能电池的成本,不利于其实用化。有机离子主要包括四烷基季铵阳离子、烷基取代的咪唑阳离子、烷基取代的吡啶阳离子[12-14]、烷基取代硫离子[15]等。然而,这些离子液体的合成过程复杂、合成条件苛刻且合成所需的原料也非常昂贵,不利于大规模使用。另外,染料敏化太阳能电池的电解质中的常用有机溶剂,如乙腈、甲氧基乙腈、甲氧基丙腈(MPN) [3, 16, 17]等,属于毒性溶剂。这些溶剂的使用对环境和人的健康都是一种很大威胁。因此,很有必要发展并制备一种成本低廉、制备容易、性能优良、环境友好的电解质。我们小组在这方面做了一些尝试,这正是本章将要讨论的内容:我们把碘化铝作为电解质应用到了染料敏化太阳能电池中。

按常规的想法,碘化铝是一种很不稳定的化合物,它与水强烈反应,甚至在空气中会冒烟,且其制备和提纯方法很复杂[18, 19],价格异常高昂[20],因此不适合于应用在染料敏化太阳能电池中。但我们通过简单易行的原位法制备了碘化铝-乙醇/甲氧基丙腈(MPN)电解质,其原料为普通的铝粉和碘,并将这种碘化铝电解质应用于染料敏化太阳能电池,取得了很好的效果。这种电解质符合上述的成本低廉、制备容易、性能优良、环境友好这四大优点。

### 5.1 卤化铝概述[19]

三卤化铝主要指有氟化铝、氯化铝、溴化铝和碘化铝。三卤化铝在傅瑞德尔(Friedel C.)-克拉夫慈(Crafts J.M.)反应(简称傅-克反应)中有广泛的应用。

$AlF_3$  是白色的、很稳定的离子晶体,熔点很高( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ )。与其他铝的卤化物不同,

\*注:本章的工作所涉及到的电解质及其制备方法已经申请了国家发明专利,专利号分别为 CN200510086219.9 和 CN200510093281.0, 相关的论文已经被 *J. Am. Chem. Soc.* 接受,待发表。

$\text{AlF}_3$  对傅-克反应几乎没有催化活性, 因此不能用于傅-克反应。 $\text{AlF}_3$  在工业上主要用于电解铝。

氯化铝、溴化铝和碘化铝都是共价化合物, 可以用于傅-克反应。

$\text{AlCl}_3$  是无色晶体, 在空气中易潮解、冒烟, 常温下可以挥发。无水  $\text{AlCl}_3$  几乎可以溶解于所有有机溶剂中, 也溶于水, 并强烈水解。在给电子溶剂中,  $\text{AlCl}_3$  通常形成  $\text{L}_n\text{AlCl}_3$  型配合物(L 为溶剂分子, n 等于 1, 2 或 3), 偶尔也形成  $\text{LAl}_2\text{Cl}_6$  型配合物。

在液态、低温的蒸汽中和某些惰性溶剂中(如  $\text{CCl}_4$ ),  $\text{AlCl}_3$  以二聚物  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  形式存在。在  $200^\circ\text{C}$  蒸汽中主要是  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , 随着温度升高, 单分子  $\text{AlCl}_3$  数目增加, 在  $750^\circ\text{C}$  时  $\text{AlCl}_3$  占绝大多数。室温下  $\text{AlCl}_3$  不导电。液态  $\text{AlCl}_3$  的电导率很小( $<3\times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ), 这反应了它的共价型。

$\text{AlBr}_3$  的性质与  $\text{AlCl}_3$  相似。它与水猛烈反应, 与分子量比较小的醇的反应也很猛烈。它在很多溶剂中的溶解性比  $\text{AlCl}_3$  更好。在惰性溶剂中以二聚体  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  形式存在。在电子给予体溶剂中, 也可以形成配合物。在某些溶剂中,  $\text{AlBr}_3$  的溶液可以导电。 $\text{AlBr}_3$  在傅-克反应中有更大的催化活性, 但其价格高, 因而限制了它的广泛使用。固体  $\text{AlBr}_3$  不导电。

$\text{AlI}_3$  是无色或淡棕色易潮解的片状物。将碘与过量铝粉放在密封管中并在  $300^\circ\text{C}$  下加热 24 小时可制备  $\text{AlI}_3$ 。在  $150^\circ\text{C}$  下可以进行真空升华提纯。 $\text{AlI}_3$  与水猛烈反应。在空气中加热可以得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{I}_2$ 。 $\text{AlI}_3$  在惰性溶剂中以  $\text{Al}_2\text{I}_6$  形式存在, 在电子给予体溶剂中生成配合物。我们的实验研究表明  $\text{AlI}_3$  溶解在醇类溶剂中将被解离, 生成铝离子和碘离子。固体  $\text{AlI}_3$  的不导电。

## 5.2 碘化铝-乙醇体系电解质的制备表征及应用

### 5.2.1 实验部分

#### 5.2.1.1 固体 $\text{AlI}_3$ 、 $\text{AlI}_3$ 溶液的制备及原位制备 $\text{AlI}_3$ -乙醇体系电解质

在手套箱中, 将一定量的铝粉和碘混合, 研磨均匀后, 放置几天, 可生成  $\text{AlI}_3$ 。

用紫外-可见光谱、拉曼光谱、二次离子质谱、电导率等测试方法检测时, 所用的正己烷、乙醇溶液可以用商品  $\text{AlI}_3$ (Aldrich, Technical Grade, 95 %)配制。

原位制备  $\text{AlI}_3$ -乙醇体系电解质: 在常温常压、空气环境中, 将过量的铝粉和碘放入乙醇(分析醇, 含量大于 99.7 %)中, 搅拌约 2-5 小时, 即可形成无色溶液, 将过量铝粉滤掉, 可得到无色透明的澄清溶液, 即为  $\text{AlI}_3$  的乙醇溶液。

#### 5.2.1.2 $\text{AlI}_3$ -乙醇体系电解质的表征

**A. 紫外-可见(UV-vis)光谱**

用紫外-可见(UV-vis)光谱仪(岛津 UV-2550)观察溶液中  $I^-$  和  $I_3^-$  离子。主要观察 400 nm 以下的范围。

**B. 拉曼(Raman)光谱**

用激光拉曼光谱验证铝粉和碘混合一定时间后可以生成  $AlI_3$ 。使用的仪器为 Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800, 激发波长为 532 nm, 扫描范围为  $50-1000\text{ cm}^{-1}$ 。

用傅立叶拉曼(FT-Raman)光谱观察  $AlI_3$  的不同溶液, 检验是否有二聚体  $Al_2I_6$  或  $AlI_4^-$  离子存在。使用的仪器为 Bruker EQUINOX55, 扫描范围为  $100-3500\text{ cm}^{-1}$ 。

**C. 二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)**

用二次离子质谱观察  $AlI_3$  乙醇溶液中的阴离子类型, 并检验是否存在  $AlI_4^-$  离子。所用仪器为 Bruker APEX II FT-ICR-MS, 入射离子为  $Cs^+$  离子, 电压为 10 KV。

**D. 电导率测量**

通过测量电导率检测溶液中  $AlI_3$  的离解情况。电导率高则说明溶液中发生了离解反应。测试方法与前面几章测试液体电解质电导率的方法相同。离子电导率由交流阻抗谱拟合得到。交流阻抗谱用 HP 4192A LA 阻抗分析仪测定, 测量频率范围为 5Hz-13MHz, 输入的正弦波交流电振幅为 5mV。用光亮铂电导电极测量液体电解质的电导率。电导电极的电导池常数用 0.01M 的 KCl 溶液在 25°C 校正。

**F. 电池性能测量**

测试  $AlI_3$ -乙醇体系电解质在染料敏化太阳能电池中的性能。在  $AlI_3$  (0.1 M) 乙醇溶液中加入不同量的碘、4-叔丁基吡啶(TBP), 并用这些电解质组装电池。电池测试方法和前面的章节相同。

作为对比, 同时在 LiI(0.3 M)乙醇溶液中加入不同量的碘、4-叔丁基吡啶(TBP), 并用这些电解质组装电池。

**G. 研究水含量对电解质的影响**

上述实验(5.2.1.1)中, 乙醇为分析醇, 含量大于 99.7 %, 且在常温常压、空气环境中原位制备  $AlI_3$  乙醇溶液。为了减小乙醇中水的含量并研究水含量对铝和碘的反应的影响, 我们做了如下实验:

- a) 用色谱纯乙醇 (99.9 %), 在手套箱中 (水含量 < 0.1 ppm) 进行原位制备  $AlI_3$  乙醇溶液的实验;
- b) 用分子筛对手套箱中的色谱纯乙醇 (99.9 %) 除水, 然后用此乙醇进行原位制

备  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液的实验。

另外,作为对比,在优化了碘和 TBP 含量的  $\text{AlI}_3$ -乙醇电解质中分别加入 1% 和 10% 的水(指水与乙醇的体积比),再测量电池的性能。

## 5.2.2 实验结果与讨论

### 5.2.2.1 固体 $\text{AlI}_3$ 的制备: 铝粉和碘直接反应

按照参考文献[18],将碘与过量铝粉放在密封管中,在  $300^\circ\text{C}$  下加热 24 小时可制备  $\text{AlI}_3$ 。事实上,在手套箱中,将铝粉和碘混合并研磨均匀,放置数天,即可生成  $\text{AlI}_3$ ,说明铝和碘很容易反应。图 5.1 对比了商品的  $\text{AlI}_3$  和按照上述方法制备的  $\text{AlI}_3$  的激光拉曼光谱图,可以看出我们原位制备的  $\text{AlI}_3$  的特征拉曼频率与商品  $\text{AlI}_3$  的特征拉曼频率相同。原位制备的  $\text{AlI}_3$  的某些拉曼频率与  $\text{I}_2$  的拉曼频率重合,这是由于混合物中还有未反应的  $\text{I}_2$ 。

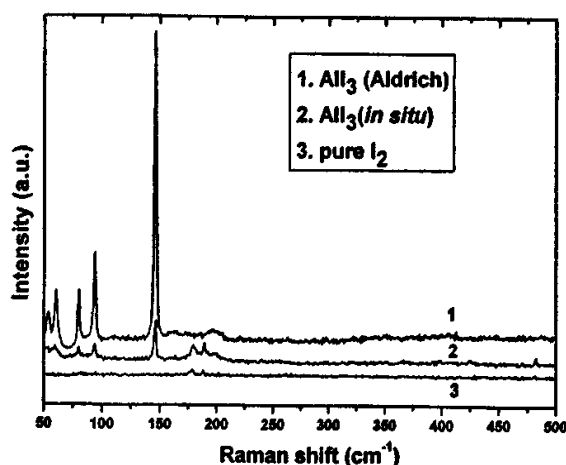


图 5.1 商品  $\text{AlI}_3$ 、原位制备的  $\text{AlI}_3$  及  $\text{I}_2$  的拉曼光谱

### 5.2.2.2 关于不同溶剂中 $\text{AlI}_3$ 存在状态的讨论

卤化铝在不同的溶液中存在状态不同[19, 21]。在惰性溶剂中,  $\text{AlI}_3$  以二聚体  $\text{Al}_2\text{I}_6$  形式存在, 其在醇类溶剂中的存在状态虽然资料中也提到了, 但不是很明确[19]。因此其在乙醇中的存在状态还有待研究。

$\text{AlI}_3$  在溶剂中的存在状态可能有三种情况:

- 以二聚体  $\text{Al}_2\text{I}_6$  分子形式存在;
- 以离子形式存在, 即  $\text{AlI}_3$  被离解, 形成  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{I}^-$ ;
- 类似于其在某些熔融盐中的情况, 如在  $\text{CsI}$  和  $\text{AlI}_3$  形成的熔融盐中,  $\text{AlI}_3$  以  $\text{AlI}_4^-$  离子形式存在[22, 23]。

因此我们选择了正己烷和乙醇作为两种典型的溶剂来研究  $\text{AlI}_3$  在不同溶剂中的存在状态。正己烷是一种典型的非极性溶剂,其  $20^\circ\text{C}$  时的介电常数为 1.89[24];乙醇是一种质子溶剂,是我们实验中所用的溶剂,其  $20^\circ\text{C}$  时的介电常数为 25.3[24]。显然  $\text{AlI}_3$  在这两种溶剂中的存在状态应该完全不同。同时,为了检验在乙醇溶液中  $\text{AlI}_3$  是否以  $\text{AlI}_4^-$  离子形式存在,我们在  $\text{AlI}_3$  的乙醇溶液中加入  $\text{LiI}$ 。如果  $\text{AlI}_3$  在乙醇溶液中的确以  $\text{AlI}_4^-$  离子形式存在,那么  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  的混合更有利于  $\text{AlI}_4^-$  离子的形成。

#### A. 紫外-可见(UV-vis)光谱测量结果分析

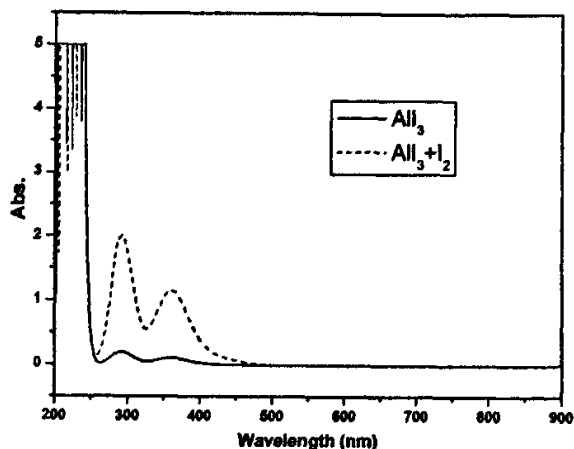


图 5.2  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液及  $(\text{AlI}_3 + \text{I}_2)$  乙醇溶液的紫外-可见吸收光谱

图 5.2 显示了  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液及  $(\text{AlI}_3 + \text{I}_2)$  乙醇溶液的紫外-可见光谱图。 $\text{AlI}_3$  的浓度均为 2.5 mM,  $\text{I}_2$  的浓度为 0.04 mM。可以看出在  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液中, 290 nm 和 360 nm 处分别有两个很小的吸收峰, 这是  $\text{I}_3^-$  的吸收峰[25]。我们认为, 这些  $\text{I}_3^-$  离子是由于  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液中的  $\text{I}^-$  被氧化而形成的。加入很少量  $\text{I}_2$  后, 290 nm 和 360 nm 处的吸收峰变得很强, 说明溶液中又有  $\text{I}_3^-$  离子生成。在 250 nm 以下可以看到很强的吸收, 超过了仪器检测范围。 $\text{I}^-$  的吸收峰(220 nm)出现在这个区域。以上现象可以说明  $\text{AlI}_3$  溶液中时存在  $\text{I}_3^-$ 。 $\text{I}_3^-$  是由  $\text{I}^-$  和  $\text{I}_2$  反应或  $\text{I}^-$  被氧化生成, 说明溶液中也存在  $\text{I}^-$ 。但要看到  $\text{I}^-$  在 220 nm 处的吸收峰还需要进一步稀释溶液。

图 5.3 显示了  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱。由图可以看出,  $\text{AlI}_3$  的乙醇溶液(0.05 mM)在 220 nm 处有吸收峰, 对于  $\text{LiI}$  (0.15 mM) 的乙醇溶液, 在同样的位置可以观察到吸收峰, 这是  $\text{I}^-$  离子的特征吸收峰[25], 说明溶液中有  $\text{I}^-$  存在, 即  $\text{AlI}_3$  在乙醇中会离解出  $\text{I}^-$ 。相比起来, 在同样浓度的  $\text{AlI}_3$  正己烷溶液中观察不到在 220 nm 处的吸收峰。即使  $\text{AlI}_3$  在正己烷中的浓度增大至 0.15 mM, 也观察不到  $\text{I}^-$  离子的特征吸

收峰, 说明正己烷中,  $\text{AlI}_3$  没有离解出  $\Gamma^-$ 。

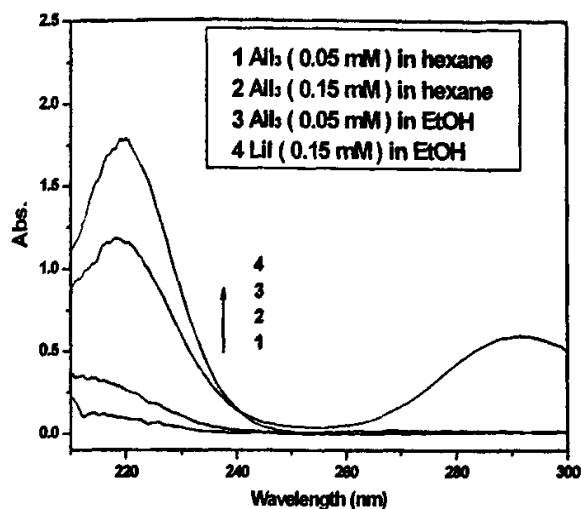


图 5.3  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱

图 5.4 显示了在乙醇中,  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  及其混合溶液的紫外-可见吸收光谱。由图可以看出  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液(0.05 mM)与  $\text{LiI}$  乙醇溶液(0.15 mM)混合后, 吸收峰的位置没有变化, 都在 220 nm 处。而且溶液 1、2、3 在 220 nm 处的吸收度 ( $\text{Abs}_1 = 1.16$ 、 $\text{Abs}_2 = 1.78$ 、 $\text{Abs}_3 = 1.48$ ) 之间有如下关系:

$$\text{Abs}_3 = (\text{Abs}_1 + \text{Abs}_2)/2 \quad (1)$$

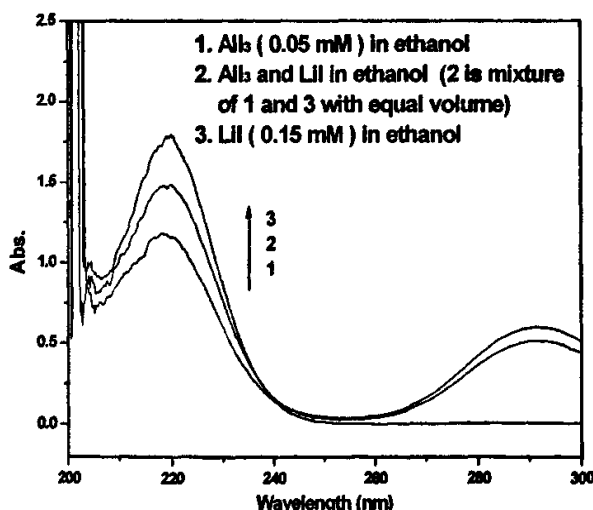


图 5.4  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  及其混合溶液的紫外-可见吸收光谱

显然, 溶液 1 和 2 中  $\Gamma^-$  的吸收度有加和性, 说明溶液 1 和 2 混合后  $\Gamma^-$  的状态没有发生变化, 仍然是独立的, 即没有形成  $\text{AlI}_4^-$  之类的复杂离子, 否则  $\Gamma^-$  离子在 220 nm 处的

吸收度应该变小(因为浓度变低了)。当然,图 5.4 中讨论的溶液浓度很小。高浓度溶液的情况将在拉曼光谱中讨论。

从上述关于紫外-可见光谱的分析可以看到,  $\text{AlI}_3$  在乙醇中可以离解出  $\text{I}^-$ ,  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  的混合溶液中没有  $\text{AlI}_4^-$  之类的复杂离子生成。

### B. 傅立叶拉曼(FT-Raman)光谱测量结果分析

固态  $\text{AlI}_3$  以二聚体形式存在,其二聚体的结构式如图 5.5 所示,其中  $\text{I}_t$  表示二聚体中的终端碘原子,  $\text{I}_b$  表示连接两个铝的桥碘原子。在  $\text{AlI}_3$  的特征拉曼光谱中(如图 5.1 所示),  $148\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰最强,这是由 Al 与桥碘原子间的伸缩振动引起的[19, 26, 27]。

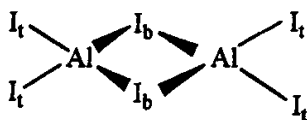


图 5.5  $\text{AlI}_3$  二聚体的结构式

在惰性溶剂中,  $\text{AlI}_3$  也以二聚体形式存在[19]。我们选择正己烷作为一种典型的惰性溶剂,将  $\text{AlI}_3$  溶解于其中,测量溶液的 FT-Raman 光谱。如果  $\text{AlI}_3$  在溶液中的确以二聚体形式存在,那么在  $148\text{ cm}^{-1}$  应该出现 Al- $\text{I}_b$  的特征伸缩振动峰。同时测量了  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液及  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  的混合乙醇溶液的拉曼光谱作为对比。

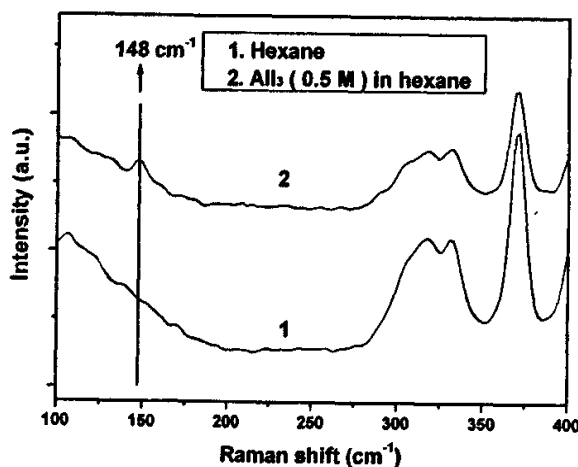


图 5.6  $\text{AlI}_3$  正己烷溶液(0.5 M)与纯正己烷的拉曼光谱对比

图 5.6 对比了  $\text{AlI}_3$  的正己烷溶液(0.5 M)与纯正己烷的拉曼光谱。可以看出,在  $\text{AlI}_3$  的正己烷溶液中,  $148\text{ cm}^{-1}$  出现了一个拉曼峰,而在纯正己烷中,  $148\text{ cm}^{-1}$  没有出现拉曼峰。按照上述分析,  $148\text{ cm}^{-1}$  的拉曼吸收是由 Al- $\text{I}_b$  的特征伸缩振动引起的,因此可以证明,在正己烷中  $\text{AlI}_3$  以二聚体形式存在。

图 5.7 显示了纯乙醇、 $\text{AlI}_3$  乙醇溶液(0.5 M)及  $\text{AlI}_3$ (0.5 M)与  $\text{LiI}$ (0.5 M)的混合乙醇溶液的拉曼光谱。对比图 5.6 和图 5.7 可以看出, 在  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液(0.5 M)中观察不到  $\text{Al-I}_6$  的特征伸缩振动(在  $148\text{ cm}^{-1}$  的拉曼吸收), 这说明  $\text{AlI}_3$  的乙醇溶液中没有  $\text{AlI}_3$  的二聚体存在。

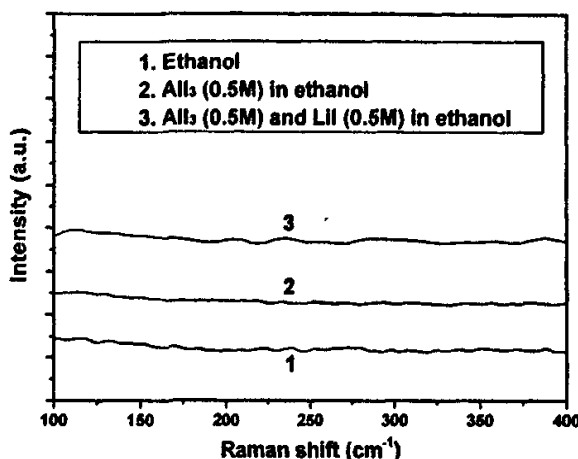


图 5.7  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  乙醇溶液拉曼光谱对比

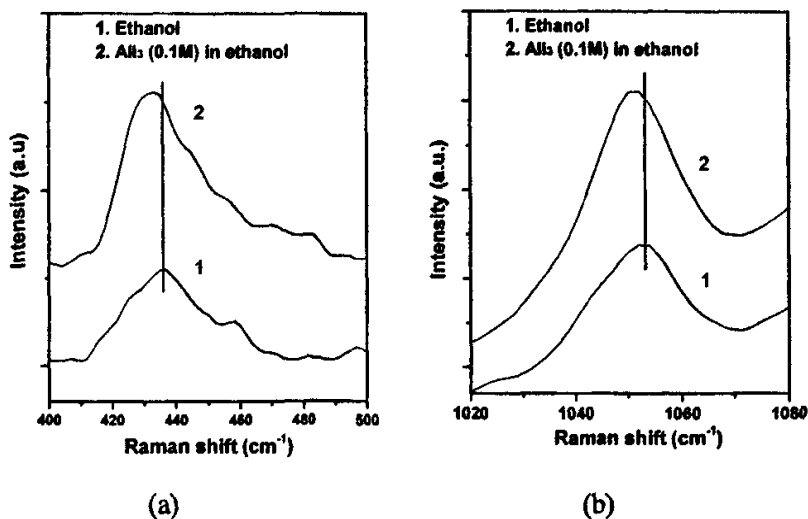


图 5.8 相对与纯乙醇,  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液的拉曼峰出现位移

(图中的直线是为了显示峰值的移动)

此外, 我们还注意到, 除了图 5.6 显示的  $148\text{ cm}^{-1}$  特征拉曼峰外, 别的拉曼位移区间 ( $400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ) 内,  $\text{AlI}_3$  正己烷溶液的拉曼光谱与纯正己烷的拉曼光谱完全相同, 观察不到拉曼峰的移动与峰型的变化, 这说明正己烷分子与  $\text{AlI}_3$  分子之间没有相互作用。而  $\text{AlI}_3$  溶解于乙醇后, 对比溶液与乙醇的拉曼光谱, 发现溶液的光谱出现了多处红

移。图 5.8 (a)和(b)显示了这些红移。

图 5.8 (a)可以看出,  $\text{AlI}_3$  (0.1 M)溶解于乙醇后, 乙醇分子中 C-C-O 的面外变形振动 ( $436\text{ cm}^{-1}$ )向低波数移动[28]。而  $1052\text{ cm}^{-1}$  处 C-C-O 反对称伸缩振动的峰[28]也出现了红移。当  $\text{AlI}_3$  的浓度增大至 0.5 M, 甲基和亚甲基的伸缩振动( $2860\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$ )也出现了红移(图 5.9)。这些红移说明  $\text{AlI}_3$  和乙醇的分子之间存在相互作用。类似的拉曼峰和红外峰的移动在别的金属离子的醇溶液中可以观察到[29-32]。  $\text{AlI}_3$  在乙醇中的离解正是其与乙醇分子之间的相互作用的结果。

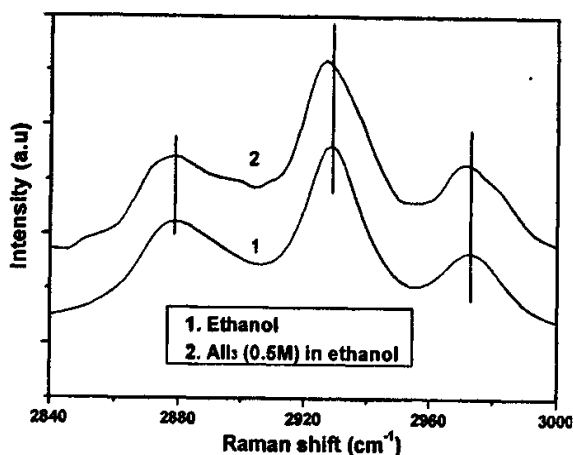


图 5.9  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液在  $2860\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$  区间的红移

从图 5.7 我们还可以判断溶液中是否存在  $\text{AlI}_4^-$  离子。按上述分析, 类似于  $\text{AlI}_3$  在某些熔融盐中的情况, 如在  $\text{CsI}$  和  $\text{AlI}_3$  形成的熔融盐中,  $\text{AlI}_3$  在溶液中可能以  $\text{AlI}_4^-$  离子形式存在。据文献报导,  $\text{AlI}_4^-$  离子的拉曼吸收峰出现在  $51(\text{中})$ ,  $82(\text{中})$ ,  $146(\text{强})$  和  $336\text{ cm}^{-1}(\text{弱})$ [22, 23]。强、中、弱分别表示拉曼峰的强弱。而在  $\text{AlI}_3$  的乙醇溶液 (0.5 M) 中, 没有观察到  $\text{AlI}_4^-$  离子的拉曼吸收峰 ( $146\text{ cm}^{-1}$  处的强峰也没看到, 图 5.7)。为了验证有多余的 I 离子存在时能否形成  $\text{AlI}_4^-$  离子, 我们测了  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  的混合乙醇溶液的拉曼光谱(图 5.7)。同样可以看出,  $\text{AlI}_4^-$  离子的特征拉曼吸收峰没有出现。从以上实验结果来看, 我们认为  $\text{AlI}_3$  在乙醇溶液中不可能以  $\text{AlI}_4^-$  离子形式存在。

根据拉曼光谱的分析, 我们可以得出结论:  $\text{AlI}_3$  在正己烷中以二聚体形式存在; 在  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液中观察不到  $\text{Al-I}_6$  键和  $\text{AlI}_4^-$  离子的特征拉曼吸收峰, 但可以观察到  $\text{Al}^{3+}$  与乙醇分子之间的相互作用, 这说明  $\text{AlI}_3$  在乙醇溶液中不可能以二聚体和  $\text{AlI}_4^-$  离子的形式存在, 也说明  $\text{AlI}_3$  在乙醇中的离解正是由  $\text{Al}^{3+}$  与乙醇分子之间的相互作用引起的。

### C. 二次离子质谱(SIMS)的实验结果分析

质谱法是有机分析与离子分析的有效手段[33-37]。二次离子质谱是利用质谱法分析初级离子入射靶面后,溅射产生的二次离子而获取材料表面信息的一种方法。二次离子质谱可以分析包括氢在内的全部元素,并能给出同位素的信息,可以分析化合物组分和分子结构。二次离子质谱具有很高的灵敏度,可达到 ppm 甚至 ppb 量级,还可以进行微区成分成像和深度剖面分析[38-40]。

一定能量的离子打到固体表面会引起表面原子、分子或原子团的二次发射,即离子溅射。溅射的粒子一般以中性为主,其中有一部分带有正、负电荷,这就是二次离子。利用质量分析器接收并分析二次离子就得到二次离子质谱[40]。

二次离子质谱可以用来分析离子液体中的离子种类。1986年, Franzen 和 Gilbert 等人首次将二次离子质谱用于分析 1-甲基-3-乙基咪唑氯和  $\text{AlCl}_3$  形成的离子液体,检测到了  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  和  $\text{Cl}^-$  等离子,并清楚地确认了一些新的阴离子存在,如  $[\text{Al}_2\text{OCl}_5]^-$  和  $[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}]^-$  等[41]。因此我们用二次离子质谱来检测  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液中的阴离子。所用的溶液为饱和的  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液(约 1 M)。鉴于二次离子质谱的高灵敏度,若溶液中存在  $\text{AlI}_4^-$  离子,应该可以检测出来。

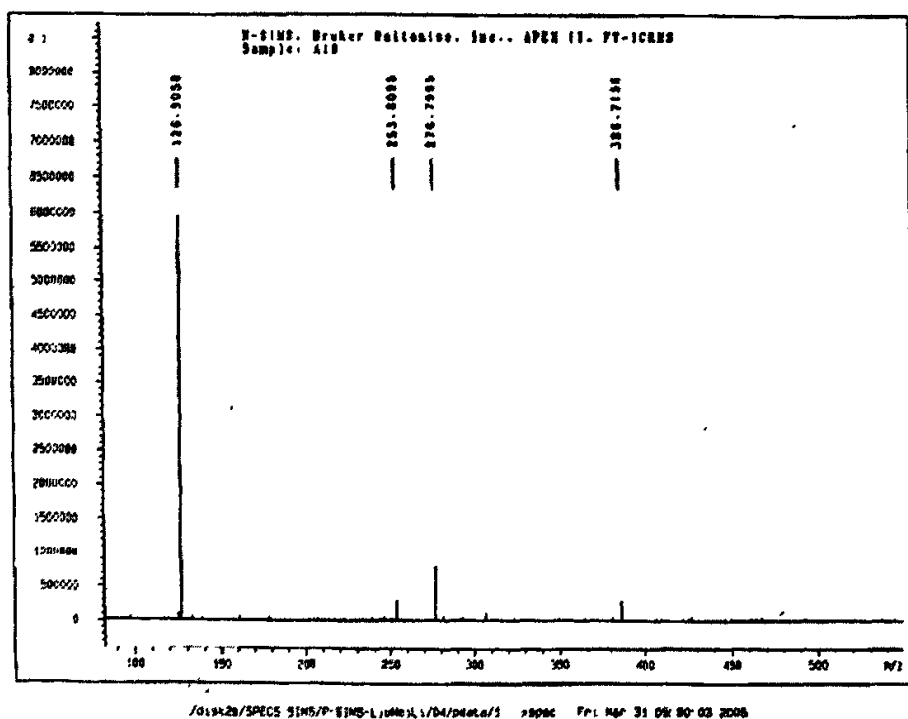


图 5.10 饱和的  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液(约 1 M)的二次离子质谱图

图 5.10 显示了饱和的  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液(约 1 M)的二次离子质谱图。表 5.1 列出了质谱

的数据。由图 5.10 和表 5.1 可以看出, 126.9050 的峰对应于  $\text{I}^-$ , 253.8095 的峰对应于  $\text{I}_2^-$ , 这两个峰的存在对于  $\text{AlI}_3$  的乙醇溶液来说是正常的。267.7995 的峰是  $\text{NaI}_2^-$ ,  $\text{Na}$  的存在应该是由  $\text{AlI}_3$  (Aldrich, Technical Grade, 95 %) 中的杂质引起的。而  $\text{CsI}_2^-$  的峰 (386.7156) 是由入射  $\text{Cs}^+$  离子与  $\text{I}^-$  的相互作用产生的。

表 5.1 饱和的  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液(约 1 M)的二次离子质谱数据

| m/z               | 126.9050     | 253.8095       | 267.7995         | 386.7156         |
|-------------------|--------------|----------------|------------------|------------------|
| Corresponding ion | $\text{I}^-$ | $\text{I}_2^-$ | $\text{NaI}_2^-$ | $\text{CsI}_2^-$ |

因此, 从二次离子质谱图中观察不到  $\text{AlI}_4^-$  离子。结合上述紫外-可见光谱、拉曼光谱和二次离子质谱的实验, 我们认为  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液中不存在  $\text{AlI}_4^-$  离子。接下来, 我们还将通过电导率测试来验证上述结论。

#### D. 电导率测量

溶质在溶剂中离解生成离子, 溶液才能导电。因此我们测量了  $\text{AlI}_3$  在不同溶剂中的离子电导率, 来推断  $\text{AlI}_3$  在这些溶剂中是否离解。

我们分别测量了五种溶液的电导率。这些数据列于表 5.2。从表 5.2 可以看到,  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) 的正己烷溶液的电导率小于  $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ , 即使  $\text{AlI}_3$  的浓度增大到 0.5 M, 溶液的电导率也仍然在  $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  量级。这说明,  $\text{AlI}_3$  在正己烷中不能离解出离子, 增大浓度也不能促使其产生离子。由于没有自由离子, 因此溶液的电导率很低。

表 5.2  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  在不同溶液中的电导率

|                            | 1                                  | 2                                  | 3                                 | 4                               | 5                                                                   |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Solutions (25°C)           | $\text{AlI}_3$ (0.1 M) in n-hexane | $\text{AlI}_3$ (0.5 M) in n-hexane | $\text{AlI}_3$ (0.1 M) in ethanol | $\text{LiI}$ (0.1 M) in ethanol | Ethanol solution of $\text{AlI}_3$ (0.1 M) and $\text{LiI}$ (0.1 M) |
| $\sigma (\text{Scm}^{-1})$ | $< 10^{-10}$                       | $< 10^{-10}$                       | $5.12 \times 10^{-3}$             | $1.96 \times 10^{-3}$           | $7.66 \times 10^{-3}$                                               |

对于  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$ , 其乙醇溶液的电导率均在  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  量级, 说明溶液中离解出了大量的自由离子。溶液的电导率可以写为:

$$\sigma = \sum n_i c_i u_i \quad (1)$$

其中,  $n$ 、 $c$ 、 $u$  分别为自由离子的电荷数、浓度及淌度。因此, 对于同浓度的  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  的乙醇溶液,  $\text{AlI}_3$  的电导率明显高于  $\text{LiI}$  (表 5.2)。一方面, 这是由于  $\text{AlI}_3$  溶液中的自由离子浓度高于  $\text{LiI}$ , 另一方面, 可能是由于  $\text{Al}^{3+}$  与乙醇分子的相互作用比  $\text{Li}^+$  小, 这有利于  $\text{Al}^{3+}$  的自由移动, 即  $\text{Al}^{3+}$  的淌度可能大于  $\text{Li}^+$  [42], 因此从式(1)可以推算出更高的电导率。

为了检测  $\text{AlI}_3$  与  $\text{LiI}$  的混合溶液中是否有  $\text{AlI}_4^-$  离子生成。我们测量了  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) 和  $\text{LiI}$  (0.1 M) 混合溶液的电导率。若混合溶液中有  $\text{AlI}_4^-$  离子生成, 则溶液中的自由离子数应大大减小 (0.1 M  $\text{AlI}_3$  和 0.1 M  $\text{LiI}$  正好可以生成一个  $\text{Li}^+ \text{AlI}_4^-$ )。而且由于  $\text{AlI}_4^-$  离子的尺寸明显大于别的离子, 如  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{I}^-$ , 因此其淌度应该比较小。则按照式(1), 溶液的电导率应该会有很大的降低。事实上, 我们测量的结果与这种预测完全相反:  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) 和  $\text{LiI}$  (0.1 M) 混合溶液的电导率为  $7.66 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  (表 5.2), 这个值与单独的  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) 乙醇溶液和  $\text{LiI}$  (0.1 M) 乙醇溶液电导率之和很接近。因此, 我们认为,  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) 和  $\text{LiI}$  (0.1 M) 混合溶液没有生成  $\text{AlI}_4^-$  离子, 溶液中的离子仍然是原来的自由离子。

另外, 我们还对比了原位制备的  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液 (0.1 M)、商品的  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液 (0.1 M) 和  $\text{LiI}$  乙醇溶液 (0.3 M) 的电导率 (表 5.3)。可以看出原位制备的  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液的电导率 (0.1 M) 与商品的很接近, 且这二者的电导率都高于  $\text{LiI}$  乙醇溶液 (0.3 M) 的电导率。

表 5.3 原位制备  $\text{AlI}_3$ 、商品  $\text{AlI}_3$  和  $\text{LiI}$  在乙醇中的电导率

| Solutions<br>(25°C)                | In-situ $\text{AlI}_3$<br>(0.1 M) in ethanol | Commercial $\text{AlI}_3$<br>(0.1 M) in ethanol | $\text{LiI}$ (0.3 M)<br>in ethanol |
|------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| $\sigma \text{ (Scm}^{-1}\text{)}$ | $5.20 \times 10^{-3}$                        | $5.12 \times 10^{-3}$                           | $3.79 \times 10^{-3}$              |

### 5.2.2.3 水含量对铝和碘在乙醇中的原位反应的影响

在常温常压、空气环境中, 将过量的铝粉和碘放入乙醇 (分析醇, 含量大于 99.7 %) 中, 搅拌约 2-5 小时, 即可形成无色溶液, 将过量铝粉滤掉, 可得到无色透明的澄清溶液, 即为  $\text{AlI}_3$  的乙醇溶液。

由于水对铝粉和碘的反应有催化效果[43], 那么是否是乙醇中微量的水对铝粉和碘的反应起了很大作用呢?

为了解决这个疑问, 我们做了如下实验:

- 用色谱纯乙醇 (99.9 %), 在手套箱中 (水含量 < 0.1 ppm) 进行原位制备  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液的实验;
- 用分子筛对手套箱中的色谱纯乙醇 (99.9 %) 除水, 然后用此乙醇进行原位制备  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液的实验。

实验证明, 在这两种实验条件下, 铝和碘在乙醇中的原位反应都可以进行得很彻底, 与在大气下的实验一样, 都可以得到无色透明的澄清溶液。当然, 为了进一步澄清这个问题, 还可以通过其他的方法进一步去除乙醇中的水, 但我们认为没有这个必要。因为如果铝粉和碘的反应在以上这两个实验中可以顺利进行, 就说明此反应对水不是很敏

感。

从下一节的讨论可以看到,在普通分析纯乙醇中制备的  $\text{AlI}_3$  电解质有很好的光电性能,且在这种  $\text{AlI}_3$  乙醇电解质中额外加 1% 的水对电池性能影响很小。

#### 5.2.2.4 电池性能的优化

通过上两个小节的讨论,我们知道铝粉和碘可以直接反应,并对  $\text{AlI}_3$  在乙醇中的存在状态有了较为清楚的认识。以下我们讨论铝和碘在乙醇中的原位反应及这种电解质在染料敏化太阳能电池中的应用。

##### A. 碘含量的优化

在  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) 乙醇溶液中加入不同量的碘,将 4-叔丁基吡啶(TBP)的浓度固定在 0.6 M,并用这些电解质组装电池。图 5.11 显示了电池性能随  $\text{I}_2/\text{I}^-$  比例(摩尔比)的变化。当  $\text{I}_2/\text{I}^-$  为 1:10 时,电池的光电转化效率最高。

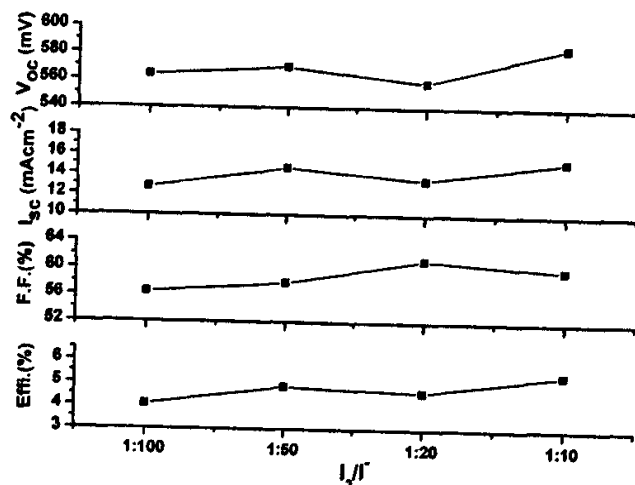


图 5.11 电池性能随  $\text{I}_2/\text{I}^-$  比例的变化 ( $\text{AlI}_3$  乙醇电解质, 其中  $[\text{TBP}] = 0.6 \text{ M}$ )

##### B. TBP 含量的优化及与碘化锂体系的比较

固定  $\text{I}_2/\text{I}^-$  为 1:10, 在  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) 乙醇溶液中加入不同量的 4-叔丁基吡啶(TBP), 并用这些电解质组装电池。所用的  $\text{AlI}_3$  乙醇电解质有两种, 一种是通过铝和碘原位反应制备的  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液, 另一种为商品  $\text{AlI}_3$  溶解于乙醇所得的溶液。另外, 为了对比  $\text{AlI}_3$  与  $\text{LiI}$  的性能, 同时测量了  $\text{LiI}$  (0.3 M) 乙醇电解质的光电性能。这些电池的性能列于图 5.12。

由图 5.12 可以看出, 无论是原位制备的  $\text{AlI}_3$  电解质, 还是商品的  $\text{AlI}_3$  电解质, 其性能都优于  $\text{LiI}$  电解质。而且, 可以看出, 对于原位制备的  $\text{AlI}_3$  电解质与商品的  $\text{AlI}_3$  电

解质, 电池的各个参数都显示了几乎相同的变化趋势, 并且原位制备的  $\text{AlI}_3$  略优于商品的  $\text{AlI}_3$ , 这说明原位法制备的  $\text{AlI}_3$  的性能与商品的  $\text{AlI}_3$  的性能接近或优于商品  $\text{AlI}_3$ 。这样就更能体现出原位法制备  $\text{AlI}_3$  电解质的优势:

- 避免了使用对水非常敏感的、昂贵的商品  $\text{AlI}_3$ ;
- 原料简单、价格便宜;
- 原位制备, 简单易行;
- 原位制备的电解质性能优于商品电解质;
- 所用溶剂为乙醇, 对环境和人的健康危害较小。

因此, 这种原位法制备的  $\text{AlI}_3$  电解质符合我们对电解质的要求: 成本低廉、制备容易、性能优良、环境友好。

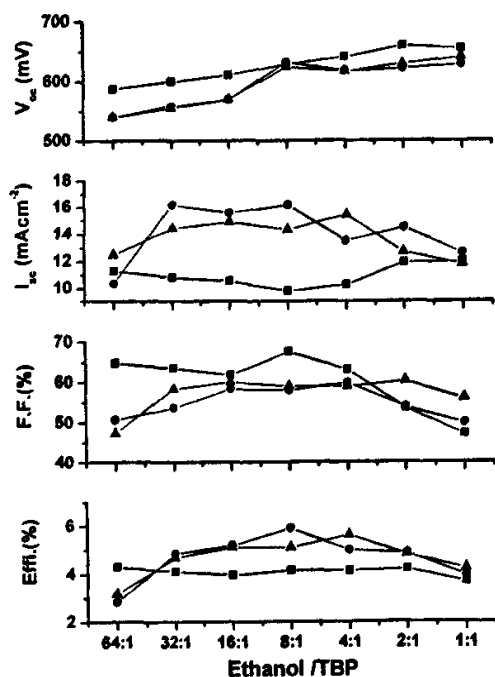


图 5.12 电池性能随 TBP 含量的变化, 其中  $I_2/I^-$  为 1:10 (● 表示原位制备的  $\text{AlI}_3$  乙醇电解质, ▲ 表示商品  $\text{AlI}_3$  乙醇电解质, ■ 表示  $\text{LiI}$  乙醇电解质)

### C. $\text{AlI}_3$ 乙醇电解质与传统液体电解质的比较

根据以上对碘含量与 TBP 含量的优化, 用  $\text{AlI}_3$  乙醇电解质组装的染料敏化太阳能电池的最高效率可以达到 5.9%, 其对应的参数分别为开路电压 632 mV, 短路电流 16.15 mAcm<sup>-2</sup>, 填充因子为 58%。在第二章中, 用传统电解质组装的电池最高效率为 6.8%, 对于的参数为开路电压 624 mV, 短路电流 17.8 mAcm<sup>-2</sup>, 填充因子 60.8%。可以看出这种

碘化铝电解质的性能与传统电解质的性能已经很接近了。

### 5.2.2.5 水含量对 $\text{AlI}_3$ 乙醇电解质及电池性能的影响

为了研究水含量对  $\text{AlI}_3$  乙醇电解质及电池性能的影响,我们在电解质中额外加入了 1%和 10%的水(体积比)。

加入 1%和 10%的水,从表观上看,电解质没有什么变化。我们测量了这两种电解质的光电性能。发现和空白电解质(0.1 M  $\text{AlI}_3$  乙醇溶液,不加水)相比,加入 1%的水后,电池的光电转化效率为空白电解质 99.6%,因此可以认为对电解质几乎没有影响。而对太阳能电池进行常规的组装和测试时,电解质吸收水分的量一般都不会超过 1%。所以,可以认为这种电解质对水分不敏感。

但若水含量过大,如达到 10%,则电池的性能会受到严重影响。水含量为 10%时,电池效率仅为空白电解质的 44.3%。

### 5.2.3 小结

通过铝和碘在乙醇中的原位反应,制备了  $\text{AlI}_3$ -乙醇电解质。与使用商品的  $\text{AlI}_3$  电解质相比,这种原位法制备的电解质更具有优势:避免了使用对水非常敏感的、昂贵的商品  $\text{AlI}_3$ ;原料简单、价格便宜;原位制备,简单易行;制备的电解质性能优于商品的电解质,应用于染料敏化太阳能电池取得了 5.9%的光电转化效率;所用溶剂对环境 and 人的健康危害较小。

通过各种谱学方法、电导率测量及光电化学测试表征了这种  $\text{AlI}_3$ -乙醇电解质。确定了  $\text{AlI}_3$  在不同溶剂中的存在状态,证明了  $\text{AlI}_3$  在乙醇中的离解反应。

## 5.3 碘化铝-MPN 体系电解质的制备表征及应用

### 5.3.1 实验部分

#### 5.3.1.1 原位制备 $\text{AlI}_3$ -MPN 体系电解质

在常温常压、空气环境中,将过量的铝粉和碘放入甲氧基丙腈(MPN, Fluka, 99.0%, GC)中,搅拌约 2-5 小时,即可形成无色溶液,将过量铝粉滤掉,可得到无色透明的澄清溶液,即为  $\text{AlI}_3$  的 MPN 溶液。

#### 5.3.1.2 $\text{AlI}_3$ -MPN 体系电解质在染料敏化太阳能电池中的应用

##### A. 比较原位制备的 $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质与商品 $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质

在原位制备的  $\text{AlI}_3$ -MPN 溶液中加入不同量的吡啶,搅拌均匀,测量电解质的光电性能。同时,作为对比,在手套箱中,用商品的  $\text{AlI}_3$  配制  $\text{AlI}_3$ -MPN 溶液,加入不同量

的吡啶，搅拌均匀，测量电解质的光电性能。

**B. 比较原位制备的  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质与  $\text{LiI}$ -MPN 电解质**

在原位制备的  $\text{AlI}_3$ -MPN 溶液中加入相同量的碘，不同量的 4-叔丁基吡啶 (TBP)，搅拌均匀，测量电解质的光电性能。同时，作为对比，在手套箱中，配制  $\text{LiI}$ -MPN 溶液，加入相同量的碘，不同量的 TBP，搅拌均匀，测量电解质的光电性能。

**C. 比较不同的添加剂**

在原位制备的  $\text{AlI}_3$ -MPN 溶液中加入同量的碘，分别加入不同量的 TBP 或吡啶，搅拌均匀，测量电解质的光电性能。

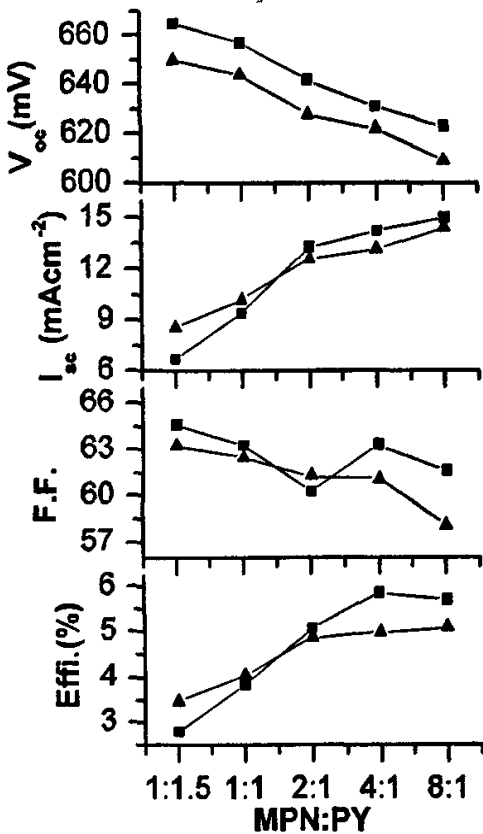


图 5.13 MPN 中，原位  $\text{AlI}_3$  与商品  $\text{AlI}_3$  电解质的光电性能比较

( $\blacktriangle$ 表示商品  $\text{AlI}_3$ ， $\blacksquare$ 表示原位制备的  $\text{AlI}_3$ )

**5.3.2 实验结果与讨论**

**5.3.2.1 原位制备的  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质与商品  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质的比较**

变化 MPN 与吡啶的含量，比较了原位制备的  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质和商品  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质的性能。由图 5.13 可以看出，对两种电解质而言，电池的各个参数差别不大。总的

来看, 原位制备的  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质的性能好于商品  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质。这说明原位制备的  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质完全可以取代对水非常敏感的、昂贵的商品  $\text{AlI}_3$ 。

### 5.3.2.2 原位制备的 $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质与 $\text{LiI}$ -MPN 电解质电池性能的比较

固定  $\text{I}_2/\text{T}$  为 1:20, 在原位制备的  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) MPN 溶液中加入不同量的 4-叔丁基吡啶(TBP), 并用这些电解质组装电池。同时, 为了对比  $\text{AlI}_3$  与  $\text{LiI}$  的性能, 同时测量了  $\text{LiI}$  (0.3 M)MPN 电解质的光电性能。

由图 5.14 对比了原位制备的  $\text{AlI}_3$  电解质和  $\text{LiI}$  电解质在染料敏化太阳能电池中的性能。可以看出,  $\text{AlI}_3$  电解质的电压和填充因子高于  $\text{LiI}$  电解质, 但  $\text{LiI}$  电解质的电流高于  $\text{AlI}_3$  电解质。所以, 从总的效率来看, 这两种电解质性能接近。在 MPN:TBP 为 8:1 和 4:1 时,  $\text{AlI}_3$  电解质的效率要高于  $\text{LiI}$  电解质。

按照上节所述的  $\text{AlI}_3$ -乙醇电解质体系的分析, 虽然用 MPN 作为溶剂时,  $\text{AlI}_3$  与  $\text{LiI}$  的差别没有乙醇体系那么大, 但  $\text{AlI}_3$ -MPN 体系的优势还是很明显, 即避免了使用对水非常敏感的、昂贵的商品  $\text{AlI}_3$ ; 原料简单、价格便宜; 原位制备, 简单易行。但对于  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质体系还需要开展更深一步的研究。

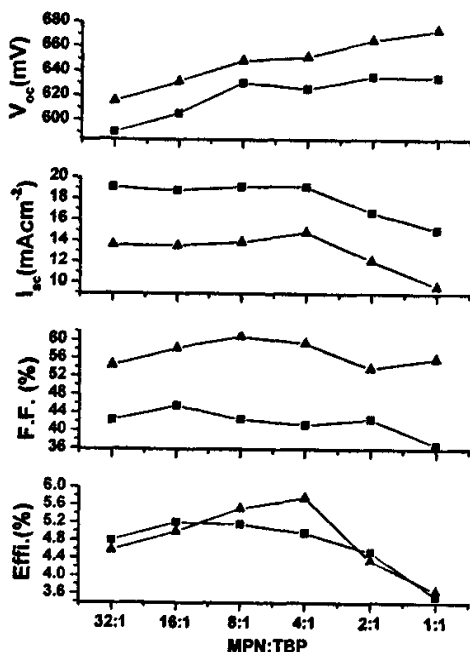


图 5.14 MPN 中,  $\text{AlI}_3$  与  $\text{LiI}$  电解质的光电性能随 TBP 量的变化

( $\blacktriangle$ 表示原位的  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质,  $\blacksquare$ 表示  $\text{LiI}$ -MPN 电解质)

### 5.3.2.3 原位制备的 $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质中不同添加剂的比较

有人研究了一系列吡啶的衍生物作为电解质的添加剂的性能[44]。在我们的实验中,

固定  $\text{I}_2/\text{I}^-$  为 1:20, 在原位制备的  $\text{AlI}_3$  (0.1 M) MPN 溶液中加入不同量的 4-叔丁基吡啶 (TBP) 和吡啶, 并用这些电解质组装电池。

图 5.15 显示了  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质的光电性能随添加剂不同的变化。可以看出, 对这两种添加剂, 除了电池的电压有些差别外, 别的参数都不显上下, 电池的总效率很接近。因此, 从这组实验数据看, 对于  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质, 完全可以用吡啶代替 TBP。在实际实验中, 吡啶远比 TBP 便宜, 而且容易买到。因此, 用吡啶取代 TBP 更有利于降低电解质的成本。

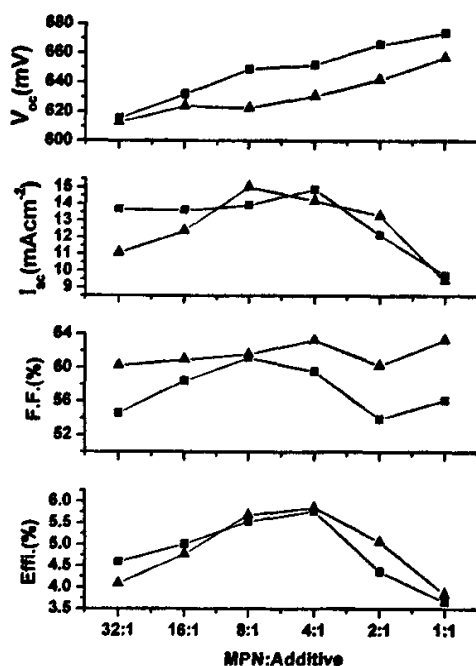


图 5.15 MPN 中,  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质的光电性能随添加剂不同的变化

( $\blacktriangle$ 表示吡啶为添加剂,  $\blacksquare$ 表示 TBP 为添加剂)

### 5.3.3 小结

通过铝和碘在 MPN 中的原位反应, 制备了  $\text{AlI}_3$ -MPN 电解质。这种原位制备的电解质性能优于 LiI 和商品的  $\text{AlI}_3$  电解质。通过对比实验, 证明吡啶可以取代 TBP 作为电解质的添加剂。与  $\text{AlI}_3$ -乙醇体系相同, 这种原位法制备的电解质更具有优势。

## 5.4 本章小结

本章主要讨论了基于  $\text{AlI}_3$  的电解质及其在染料敏化太阳能电池中的应用。与常规的制备  $\text{AlI}_3$  电解质的方法不同, 我们通过在溶液中铝和碘的原位反应制备了  $\text{AlI}_3$ -乙醇体系电解质和  $\text{AlI}_3$ -MPN 体系电解质, 对这种电解质进行了一系列表征, 并将其应用于染

料敏化太阳能电池，取得了很好的效果。

主要包括：

1. 将铝粉与碘机械混合，直接制备了固体  $\text{AlI}_3$ ，并用拉曼光谱进行了验证；
2. 通过紫外-可见光谱、傅立叶拉曼光谱、二次离子质谱和电导率测量等实验对比了不同溶剂中  $\text{AlI}_3$  的存在状态，确认  $\text{AlI}_3$  在惰性溶剂中以二聚体形式存在，在极性溶剂，如乙醇中，发生离解反应，证明溶液中存在  $\text{I}^-$  离子，为其在染料敏化太阳能电池中的应用提供了理论和实验基础；
3. 在乙醇和 MPN 中，原位制备了  $\text{AlI}_3$  电解质溶液，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；
4. 研究了碘含量、水含量、TBP 或吡啶含量对电池性能的影响，证明少量水(<1%)对于电池性能影响很小，证明吡啶替代 TBP；
5. 证明这种原位制备的  $\text{AlI}_3$  电解质的性能优于商品的  $\text{AlI}_3$ 。在乙醇中，原位制备的  $\text{AlI}_3$  电解质明显优于  $\text{LiI}$ ，在 MPN 中，其性能与  $\text{LiI}$  接近或优于  $\text{LiI}$ 。

更重要的是，与使用  $\text{LiI}$  和商品的  $\text{AlI}_3$  电解质相比，这种原位法制备的电解质更具有优势：避免了使用对水非常敏感的、昂贵的  $\text{LiI}$  和商品  $\text{AlI}_3$ ；原料简单、价格便宜；原位制备，简单易行；制备的电解质的性能优于商品的电解质；所用溶剂（乙醇）对环境和人的健康危害较小。

参考文献：

- [1] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. A*, 164, 3 (2004).
- [2] M. Grätzel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 8, 171 (2000).
- [3] 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).
- [4] Y. Liu, A. Hagfeldt, X.R. Xiao, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 55, 267 (1998).
- [5] 马玉涛，博士论文，中国科学院化学研究所，2005。
- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [7] A. Hinsch, J.M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 9, 425 (2001).
- [8] C.A. Kelly, F. Farzad, D.W. Thompson, J.M. Stipkala and G.J. Meryer, *Langmuir*, 15, 7047 (1999).