

### 3.3.2 结果与讨论

#### 1. 空气中测试

将制备好的电池暴露在空气测试得到的短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率随时间的变化如图3.3.2所示。短路电流在测试开始的十分钟内先增加然后稳定，之后衰减，在测试終了比开始时降低了36%；

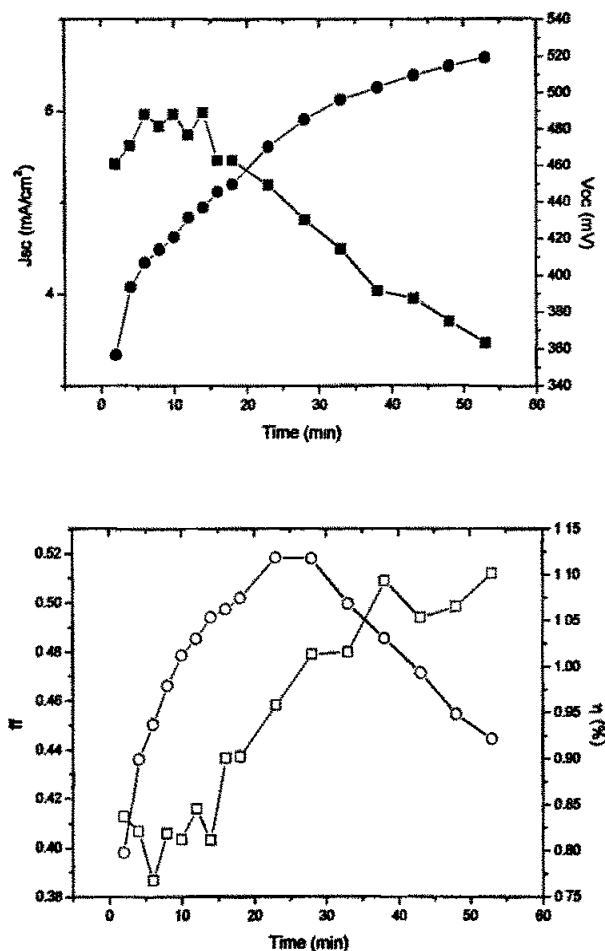


Figure 3.3.2. The stability data of  $J_{sc}$ (■),  $V_{oc}$ (●), ff(□), efficiency(○) of CuI-based DSSCs in air.

开路电压在测试的时间内持续提升，测试结束时比开始提高了45%。能量转换效率在测试23分钟后达到最大值，可以稳定的时间很短，之后衰减。但是

在测试53分钟结束时比开始值提高了15.5%；填充因子从开始时的0.412到测试结束时的0.511不断增大。导致上述现象出现的原因可能是在测试开始阶段电池内部存在很多缺陷能级，工作一段时间后这部分缺陷能级得到了消除，导致短路电流和能量转换效率提高。之后的性能衰减可能是有空气中水或者氧的作用。

## 2. 真空中测试

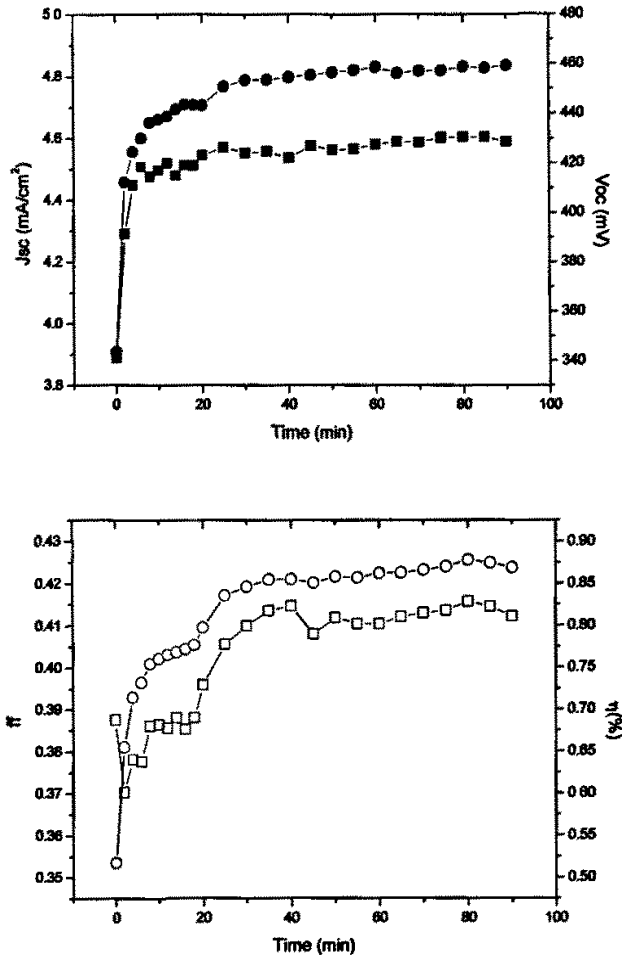
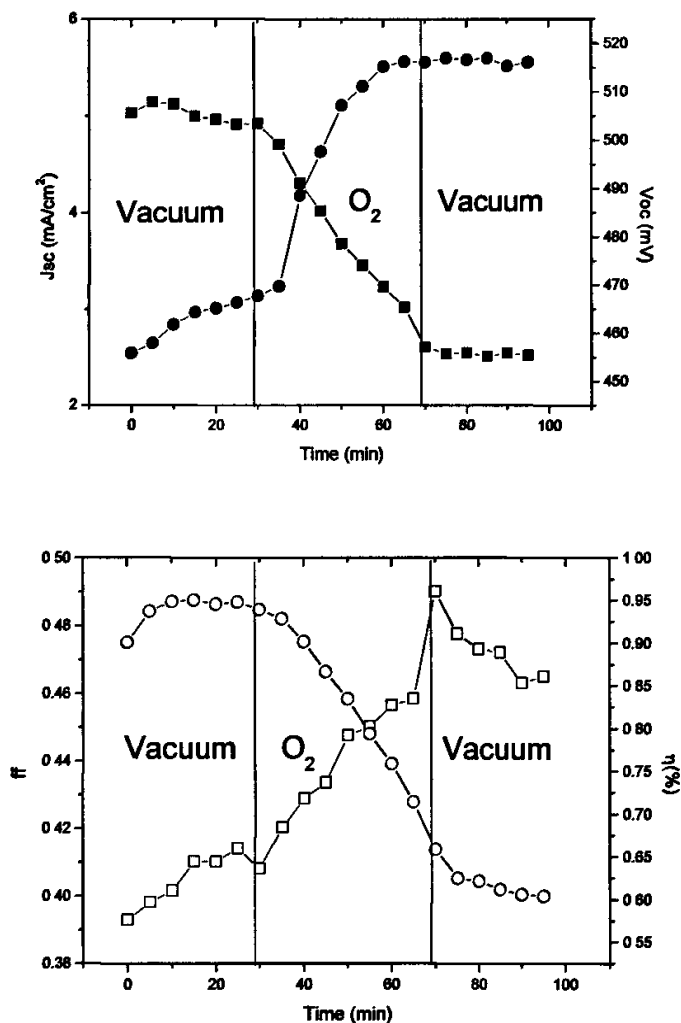


Figure 3.3.3. The stability data of  $J_{sc}$ (■),  $V_{oc}$ (●),  $ff$ (□), efficiency(○) of Cul-based DSSCs in vacuum.

同空气中测试相同，在真空系统中测试时，在开始的30分钟内，短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率有很明显的提高。不同的是，在测试的后1

小时内, 四项性能参数基本保持不变。证明了在空气中测试的后期性能的衰减是由于空气中组分(可能是水或者氧)导致。

### 3. 氧气中测试



**Figure 3.3.4.** The stability data of  $J_{sc}$ (■),  $V_{oc}$ (●),  $ff$ (□), efficiency(○) of CuI-based DSSCs in oxygen (0.09 MPa).

在氧气中测量的电池是经过在真空中测试一段时间后能量转换效率比较稳定的器件。图中的竖线用以区别测试环境的不同。在通入氧气之前, 短路电流、能量转换效率相对稳定, 开路电压和填充因子分别有 4% 和 5% 的提高。通入 0.09 MPa 压力的氧气后, 在 40 分钟内, 短路电流下降了 40%, 开路电

压提高了 10%，特别是在中间的 25 分钟内提高了 9.6%。能量转换效率降低了 30%，填充因子提高了 22%。在氧气氛中测试时，氧原子慢慢渗透到电池的内部，作为电子受体猝灭掉部分注入到  $\text{TiO}_2$  导带中的电子，所以短路电流和能量转换效率降低。另一方面，由于氧作为电子受体的同时减弱了电子同  $\text{CuI}$  层以及氧化态染料的复合所以开路电压和填充因子提高，通氧气一段时间再抽真空后填充因子的降低是由于载流子复合的加剧所致。

#### 4. 水蒸汽中测试

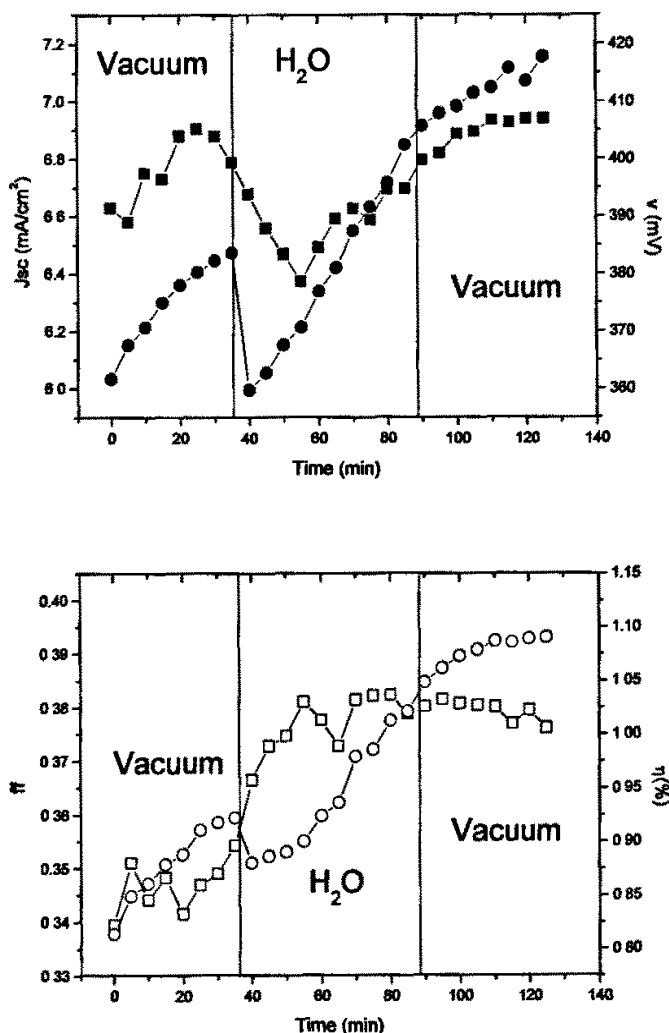


Figure 3.3.5. The stability data of  $J_{sc}$ (■),  $V_{oc}$ (●),  $ff$ (□), efficiency(○) of  $\text{CuI}$ -based DSSCs in water vapour(0.01 MPa).

研究水蒸汽对电池性能的影响时用加热水的方式产生水蒸汽。在加热之前,先将测试系统中阀门2、3打开,关闭阀门1,尽量除掉水中溶解的氧。靠真空的力量将水蒸汽引入测试箱内。在引入水蒸汽的瞬间短路电流和开路电压的下降是由于石英视窗被水蒸汽形成的水滴挡住从而实际入射光强降低。随着时间的推移,视窗上的水滴流下,所以电流和电压都提高。填充因子在水蒸汽导入的瞬间明显提升,是因为弱光强下激发态染料注入到 $\text{TiO}_2$ 导带中的电子有足够的时间和空间转移到外电路从而减少了复合。比较在通水蒸汽前后真空系统下四种性能参数对时间的斜率我们认为水蒸汽对CuI固态染料敏化太阳能电池稳定性影响不大。

### 5. 氨气中测试

氨气作为一种多电子物质,可以作为电子给体。在半导体器件中,通入 $\text{O}_2$ 和 $\text{NH}_3$ 通常会产生相反的作用。因此,我们试验了CuI固态电池在 $\text{NH}_3$ 中的稳定性。

短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率在通氨气前后随时间的变化如图3.3.6所示。在通入氨气的2分钟内,短路电流下降了67%,之后以恒定的速度衰减,即使抽真空后亦如此;开路电压开始下降了7.6%,然后以恒定的速度升高。由于碘化亚铜可以以络合形式溶于氨水,在氨气存在的条件下,CuI很快在膜表面同 $\text{NH}_3$ 络合形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ 和 $\text{I}^-$ ,降低了CuI的空穴传输能力,导致了短路电流和能量转换效率的下降。

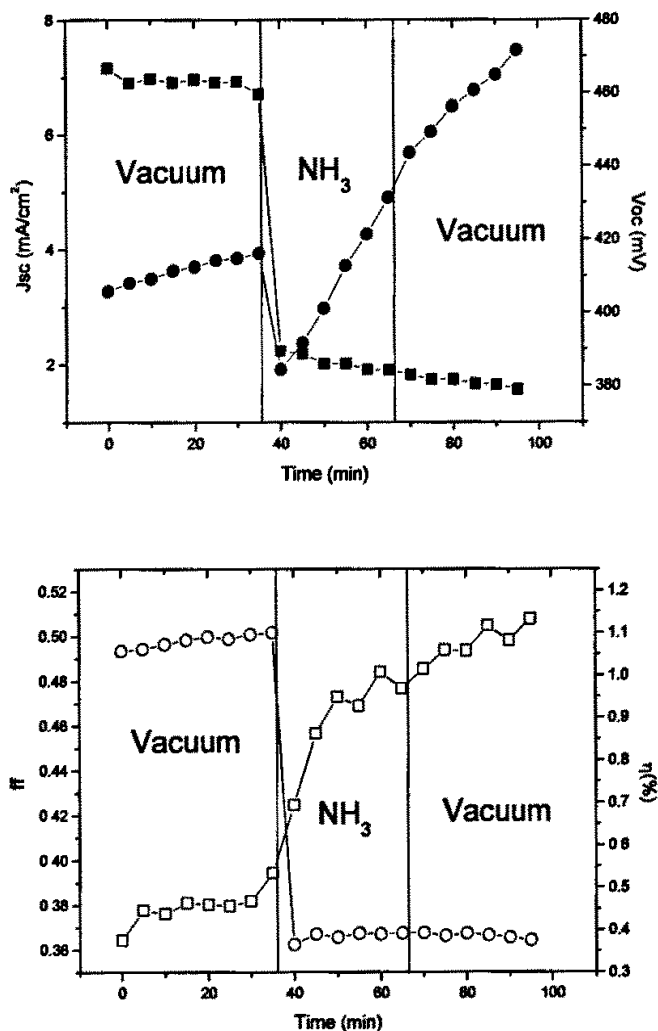


Figure 3.3.6. The stability data of  $J_{sc}$ (■),  $V_{oc}$ (●),  $ff$ (□), efficiency(○) of CuI-based DSSCs in  $NH_3$  stream (0.023 MPa).

## 6. 碘蒸气中测试

真空中测量电池至性能基本稳定，然后在测试箱中放入一粒碘，在一定真空度下产生碘蒸气。测试碘蒸气存在前后的短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率随时间的变化如图3.3.7所示。在碘蒸气下短路电流下降了52%，开路电压提高了4.8%，同时能量转换效率降低了43%，填充因子提高11%。少量碘（ $\sim 10^{-5}$  CuI的质量）的掺杂可以显著提高CuI膜的导电性<sup>[7]</sup>，可能会使CuI固态电池的性能提升，但是现在采用的掺杂方法 $I_2$ 的量过大，过多

的碘的作用同 $O_2$ 一样，作为电子受体猝灭掉注入到 $TiO_2$ 导带中的电子。若要  
通过碘掺杂的方法提高固态CuI电池的性能需要非常严格的控制掺杂量。

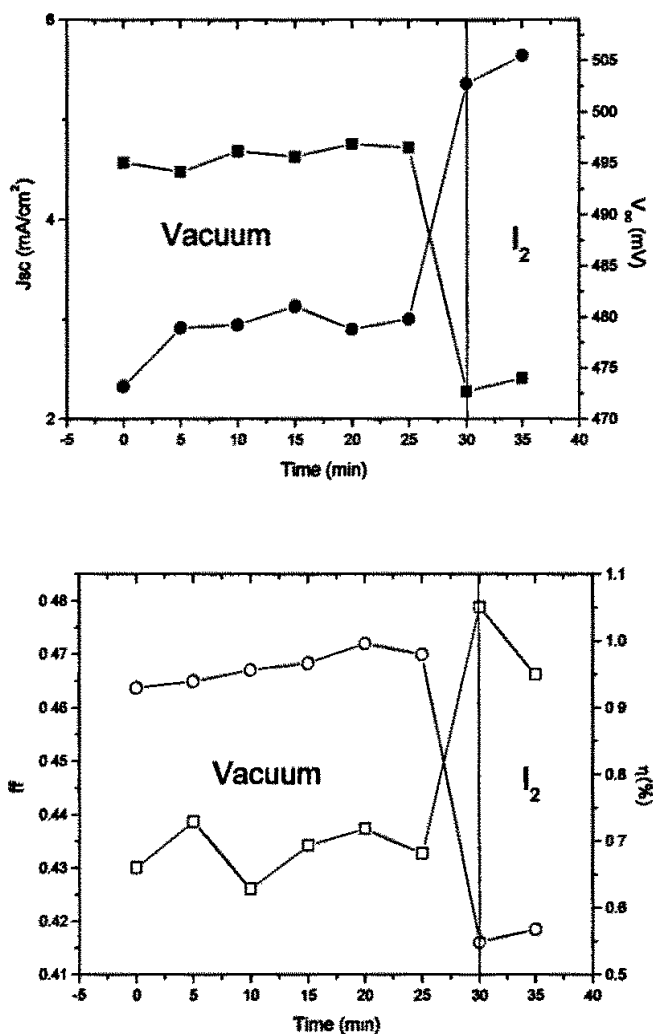


Figure 3.3.7. The stability data of  $J_{sc}$ (■),  $V_{oc}$ (●),  $ff$ (□), efficiency(○) of CuI-based DSSCs in  $I_2$  stream.

### 3.3.3 结论

通过测定固态碘化亚铜染料敏化太阳能电池在空气、真空以及水蒸汽和氧气中短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率随时间的变化曲线，发现在真

空中电池的效率先增加然后比较稳定，空气中先增加后衰减，在水蒸汽中基本没有效率的衰减现象，在氧气中较快衰减，所以氧气的存在是电池在空气中不稳定的一个重要原因。其机理可以解释为氧气作为电子的受体容易与注入到二氧化钛导带中的电子复合，降低了电子进入外电路的几率，导致了效率的下降。

在氨气中测试时因为氨气容易与CuI络合，降低了其空穴传输能力，所以在测试的极短时间内电池性能衰减严重。在碘蒸气中测试时碘的作用同氧气类似，充作电子的受体，导致了注入电子的快速湮灭，使效率很快降低。

## 参考文献

- [1] K. Tennakone, K. P. Hewaparakrama, M. Dewa-surendra, A. H. Jayathissa and L. K. Weerasena, 'Dye-sensitized solid-state photovoltaic cells', *Semicond. Sci. Technol.* **1988**, 3, 382.
- [2] K. Tennakone, G. R. R. A Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, P. M. Sirimanne, 'A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell', *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, 10, 1689-1693.
- [3] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha, V. P. S. Perera, 'A solid-state photovoltaic cell sensitized with a ruthenium bipyridyl complex', *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, 31, 1492-1496.
- [4] G. R. A. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, K. Tennakone, 'Fabrication of dye-sensitized solar cells using triethylamine hydrothiocyanate as a CuI crystal growth inhibitor', *Langmuir* **2002**, 18, 10493-10495.
- [5] Q. B. Meng, K. Takahashi, X. T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, 'Fabrication of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell', *Langmuir* **2003**, 19, 3572-3574.
- [6] T. Tanaka, K. Kawabata, M. Hirose, 'Transparent, conductive CuI films prepared by rf-dc coupled magnetron sputtering', *Thin Solid Films* **1996**, 282, 179.
- [7] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, G.M.L.P. Aponsu, K.U.G. Wijayantha, 'Deposition of thin conducting films of CuI on glass', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, 55, 283.
- [8] P.M. Sirimanne, M. Rusop, T. Shirata, T. Soga, T. Jimbo, 'Characterization of CuI thin films prepared by different techniques', *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 80, 461-465.
- [9] M. Rusop, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, 'Copper iodide thin films as a p-type electrical conductivity in dye-sensitized p-CuI|dye|n-TiO<sub>2</sub> heterojunction solid state solar cells', *Surf. Rev. Lett.* **2004**, 11, 577-583.
- [10] T. Taguchi, X.T. Zhang, I. Sutanto, K. Tokuhira, T. N. Rao, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragamie, A. Fujishima, 'Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using MgO-coated TiO<sub>2</sub> nanoporous film', *Chem. Commun.*, **2003**, 2480-2481.
- [11] X. T. Zhang, I. Sutanto, T. Taguchi, K. Tokuhira, Q. B. Meng, T. N. Rao, A.

- Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, 'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated nanoporous TiO<sub>2</sub> electrode for solid-state dye-sensitized solar cell', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 80, 315 - 326.
- [12] L. Kavan, M. Grätzel, 'High efficient semiconducting TiO<sub>2</sub> photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis', *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 643-652.
- [13] A. C. Arango, L. R. Johnson, Valery N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S. A. Carter, H. H. Hörhold, 'Efficient titanium oxide/conjugated polymer photovoltaics for solar energy conversion', *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1689-1692.
- [14] Y. J. Kim, L. F. Francis, 'Microstructure and crystal structure development in porous titania coatings prepared from anhydrous titanium ethoxide solutions', *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 4423-4433.
- [15] A. Belaidi, S.M. Chaqour, O. Gorochoy, M. Neumann-Spallart, 'Photoelectrochemical and physical properties of titanium dioxide films obtained by aerosol pyrolysis', *Mater. Res. Bull.* **2004**, 39, 599-608.
- [16] K. D. Rogers, D. W. Lane, A. J. Chapman, J. D. Painter, 'The structural features of TiO<sub>2</sub> thin films formed by pyrosol methods', *J. Mater. Sci. Mater. Electro.* **2003**, 14, 573-577.
- [17] M. Okuya, K. Nakade, S. Kaneko, 'Porous TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, 70, 425-435.
- [18] P. S. Patil, 'Versatility of chemical spray pyrolysis technique', *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 59, 185-198.
- [19] 徐志军, 初瑞清, 李国荣, 殷庆瑞, "喷雾热分解合成技术及其在材料研究中的应用", *无机材料学报*, **2004**, 19, 1240-1248.
- [20] A. Konno, T. Kitagawa, H. Kida, G. R. A. Kumara, K. Tennakone, 'The effect of particle size and conductivity of CuI layer on the performance of solid-state dye-sensitized photovoltaic cells', *Curr. Appl. Phys.* **2005**, 5, 149 - 151.
- [21] A. Hagfeldt, M. Grätzel, 'Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems', *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49.

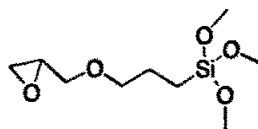
## 第4章 有机物修饰二氧化钛电极表面对电池性能的影响

在Grätzel染料敏化太阳能电池中，纳米二氧化钛电极起着至关重要的作用。大的比表面积可以保证足够多染料分子的表面吸附，从而提高光捕获效率。但是由于二氧化钛粒径太小，不能在染料敏化TiO<sub>2</sub>电极同电解液表面形成耗尽层<sup>[1-3]</sup>。注入到二氧化钛中的电子既可以向二氧化钛内部扩散又可以保持在TiO<sub>2</sub>的表面，表面的这部分电子很容易同氧化态的染料以及电解质中的电子受体复合，这种复合是制约染料敏化太阳能电池效率的主要因素。

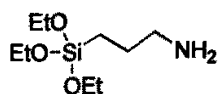
文献中用无机氧化物半导体或绝缘体同纳米二氧化钛形成核壳结构抑制载流子复合的报道比较多<sup>[4-6]</sup>，有机物修饰报道的比较少。用4-叔丁基吡啶处理TiO<sub>2</sub>电极<sup>[7]</sup>或者在电解液中加入硫氰酸胍<sup>[8]</sup>提高了电池的性能。4-叔丁基吡啶被认为可以通过与TiO<sub>2</sub>表面的Ti(IV)离子的作用减少电子同表面态复合的几率；而硫氰酸胍则是由于屏蔽了染料分子之间的库仑斥力提高了染料的吸附从而提高了电池的效率。

自组装技术自1997年<sup>[9]</sup>以来发展很快，3-丙氨基三乙氧基硅烷(APTS)经常被用于修饰氧化硅<sup>[10]</sup>、沸石<sup>[11]</sup>、铂、金粒子的表面，APTS中的氨基(—NH<sub>2</sub>)可以同其他基团形成静电自组装。用APTS修饰的二氧化钛具有良好的催化性能，但是在染料敏化太阳能电池中的研究未见报道。本章我们拟通过对APTS以及其他两种有机物修饰TiO<sub>2</sub>电极的研究，选择合适的材料抑止载流子的复合。另外，由于抑止剂具有不同的分子结构，可能同TiO<sub>2</sub>以及染料具有不同的相互作用。研究其对电池性能的影响可以为从分子水平上改善材料以及器件的性能提供一定的依据。

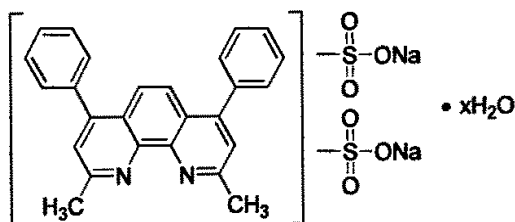
用于表面修饰的三种有机物结构如下：



GPS,  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane



APTS, (3-Aminopropyl)triethoxysilane



BCS, Bathocuproinedisulfonic acid disodium salt hydrate

## 4.1 APTS修饰TiO<sub>2</sub>电极在液态染料敏化太阳能电池中的应用

### 4.1.1 试验部分

#### 1. 试剂和原料

钛酸异丙酯 (98%) : Acros.

4-叔丁基吡啶 (99%) : Aldrich

碳酸丙烯酯 (99.5%) : Acros.

APTS: ICN Biomedicals Inc.

聚乙二醇 (PEO, MW=20,000) : 北京化学试剂公司

FTO导电玻璃: Asahi Glass Co. Ltd, Japan

四丁基高氯酸铵 (TBAP) (99%) : Acros.

高氯酸锂 (98%) : Acros.

乙腈 (HPLC) : 天津市四友生物医学技术有限公司

二氯甲烷 (AR) : 北京市通广精细化工公司

$\gamma$ -Glycidoxypyriltrimethoxysilane (GPS) : ABCR

Bathocuproinedisulfonic acid disodium salt hydrate (BCS) : Acros.

#### 2. 测试仪器

✓ 紫外-可见吸收光谱, V-550, JASCO, Japan.

✓ XRD, Model Dmax-2000, Rigaku Co. Tokyo, Japan

✓ TEM, Model JEM-200CX, JEOL, Ltd., Tokyo, Japan

- ✓ 膜厚测定, DEKTAK 3 profilometer
- ✓ XPS (X-ray photoelectron spectrometer) (Kratos, Ltd., England, Mg target)
- ✓ FT-IR (Nicolet Magna-IR 750, Nicolet NicPlan IR Microscope) with the detector of MCT/A
- ✓ 模拟太阳光, 500W氙灯/L-42/IRA-25S
- ✓ 光强测试, Model 1835C (Newport, USA)
- ✓ I-V测试系统, 自制, USB2000采集电压信号
- ✓ 暗电流-偏压关系曲线, Model 600 Voltammetric analysis, 三电极体系, Ag/AgCl参比电极, 支持电解质为0.2 M TBAP溶于含有0.1 M 高氯酸锂的乙腈溶液
- ✓ 染料吸附量测试, 染料敏化后的TiO<sub>2</sub>膜在0.01 M的氢氧化钠甲醇溶液中浸泡过夜, 然后测试溶液的吸光度值

### 3. APTS修饰TiO<sub>2</sub>电极的制备和电池的组装

二氧化钛胶体和电极的制备见2.1节。

将制备好的TiO<sub>2</sub>电极趁热(~80℃)浸泡在 $1 \times 10^{-3}$  M的APTS的二氯甲烷溶液中20分钟, 用二氯甲烷淋洗5次, 然后加热器中80℃加热10分钟, 最后将此TiO<sub>2</sub>电极同没有处理过的TiO<sub>2</sub>电极同时放于 $3 \times 10^{-4}$  M的Ru535乙醇溶液中浸泡24小时。

用2.1节中的测试架测试, 电解液(组成为0.5M LiI, 0.1M 4-叔丁基吡啶, 0.05M碘溶于体积比为1: 1的乙腈/碳酸丙烯酯中)通过毛细管吸入两电极之间。

## 4.1.2 结果与讨论

### 1. APTS修饰TiO<sub>2</sub>膜的特征

在染料敏化太阳能电池中, 染料Ru535以四个羧基中的两个与TiO<sub>2</sub>以F型的桥键结合在一起<sup>[12-14]</sup>。关于APTS与二氧化钛的作用也有过一些研究<sup>[15-16]</sup>。在空气中经过加热后, APTS很容易失去-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 然后通过Si-O-Ti的形式与TiO<sub>2</sub>层作用。在水溶液中, APTS同羧基以静电力相互作用<sup>[9,17-18]</sup>。

在FT-IR图中, 吸收峰1728 cm<sup>-1</sup>对应于在联二吡啶羧酸中的C=O的伸缩振动。当同APTS混合后, 这个峰位置移动到1599 cm<sup>-1</sup>, 这是-COO<sup>-</sup>不对称伸缩的特

征吸收峰,同时,染料中羧酸缔合氢键的特征吸收——峰位在 $2490\text{ cm}^{-1}$ 和 $3606\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰在同APTS作用后基本消失,同样说明了羧基全部或者部分作用。另外, $786\text{ cm}^{-1}$ 、 $912\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1071\text{ cm}^{-1}$ 和 $1117\text{ cm}^{-1}$ (分别对应于N-H弯曲振动、Ti-O-Si伸缩振动和Si-O-C的伸缩振动)同时证明了APTS的存在。

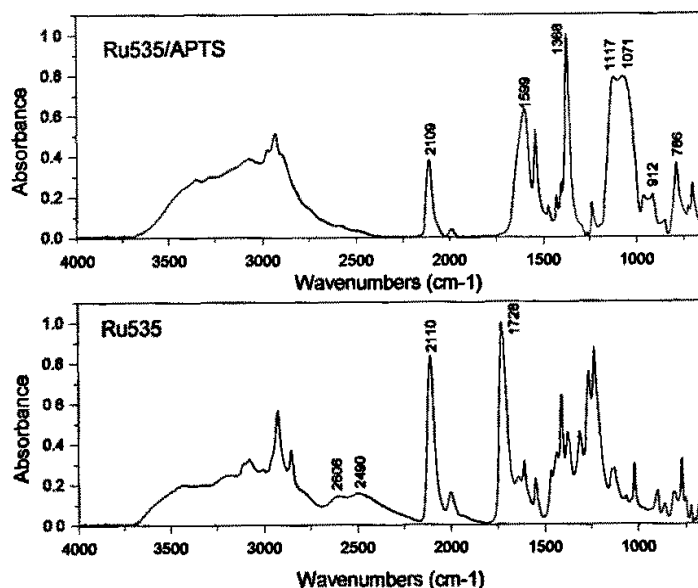
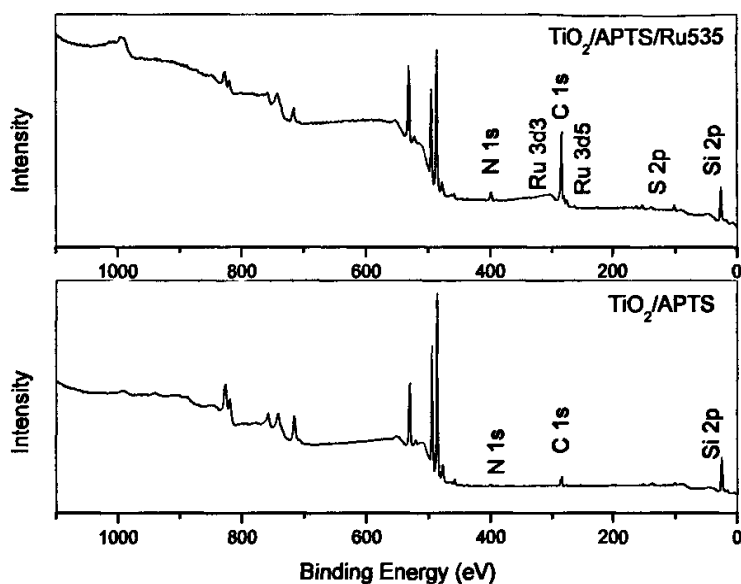


Figure 4.1.1.1. FT-IR spectra of Ru535, and the mixture of Ru535 and APTS.

XPS是表征APTS修饰多层膜的有效手段<sup>[19-20]</sup>。APTS和无机氧化物的作用方式有3种:单桥、双桥和三桥。因为APTS同染料在 $\text{TiO}_2$ 膜上都是单层吸附,想要分析染料敏化太阳能电池中APTS修饰的 $\text{TiO}_2$ 膜的元素组成比较困难。为了使APTS和染料的相对信号变强。新的样品制备如下:

用旋涂法制备 $10\text{ nm}$ 的 $\text{TiO}_2$ 薄膜<sup>[21]</sup>,然后浸泡在 $6.625 \times 10^{-3}\text{ M}$  APTS的二氯甲烷溶液中 $5\text{ min}$ ,  $80^\circ\text{C}$ 干燥 $10\text{ min}$ 后,在染料料溶液中浸泡 $20\text{ min}$ 。取出于空气中干燥。

如图4.1.2所示,在APTS修饰的 $\text{TiO}_2$ 膜的XPS谱中可以看到Si 2p, N 1s, C 1s的峰。通过C、O和Si(或者N)的元素比例(表4.1.1)我们可以推断 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 部分脱去。在染料敏化APTS修饰的 $\text{TiO}_2$ 膜中,同样可以看到结合能分别对应于 $280.71\text{ eV}$ 、 $284.81\text{ eV}$ 和 $162.35\text{ eV}$ 的Ru 3d<sub>5</sub>, Ru 3d<sub>3</sub>和S 2p的特征峰。同样我们通过原子比例可以知道染料通过部分羧基吸附在APTS层上。



**Figure 4.1.2.** XPS spectra of the APTS-modified  $\text{TiO}_2$  film and the dye sensitised APTS-modified  $\text{TiO}_2$  film.

**Table 4.1.1.** XPS atomic percentages for APTS-modified  $\text{TiO}_2$  and dye-sensitised APTS- $\text{TiO}_2$ .

|                            | Atomic % |       |      |       |       |      |      |
|----------------------------|----------|-------|------|-------|-------|------|------|
|                            | Ti       | C     | N    | O     | Si    | Ru   | S    |
| APTS/ $\text{TiO}_2$       | 1.75     | 51.61 | 9.01 | 27.56 | 10.03 |      |      |
| Ru535/APTS/ $\text{TiO}_2$ | 0.60     | 57.72 | 8.90 | 24.70 | 4.97  | 1.03 | 2.32 |

通过以上的分析,我们认为染料、APTS和二氧化钛之间的作用可以用图4.1.3表示。APTS通过部分水解脱掉-OEt与 $\text{TiO}_2$ 基底以Si-O-Ti形式键合,而染料分子通过静电力同APTS发生作用。

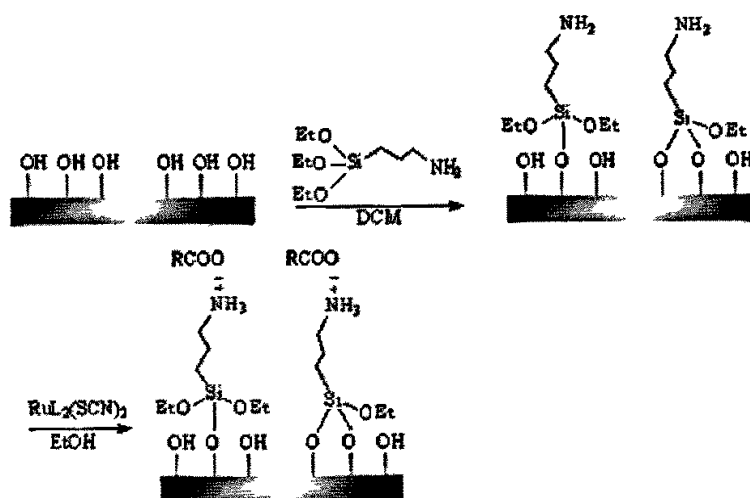
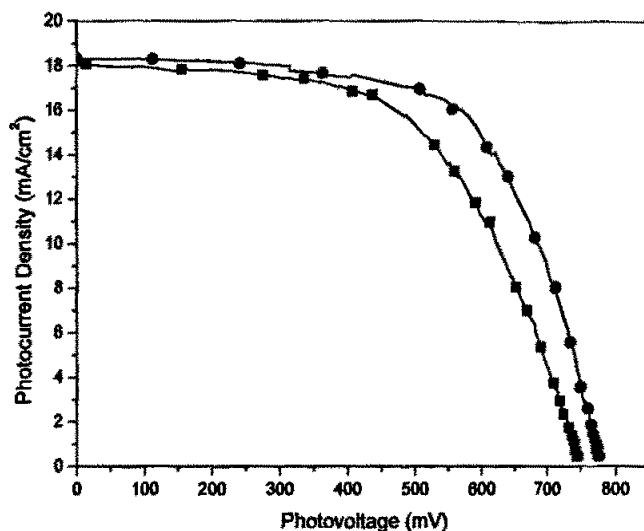


Figure 4.1.3. Schematic illustration of the interaction of APTS,  $\text{TiO}_2$ , and the dye ('R' refers to the remaining apart from  $-\text{COOH}$ ).

## 2. 电池的工作曲线

从图4.1.4看出, 同没有表面处理的 $\text{TiO}_2$ 电极相比, 经过APTS处理后的 $\text{TiO}_2$ 电极制备的染料敏化太阳能电池填充因子明显提高, 从0.57提高到了0.64。开路电压从749.9 mV提高到了775.9 mV, 另外短路电流也略有增加。能量转换效率从7.70%上升到了9.15%, 提高了18.8%。

试验中发现, 经过APTS修饰后 $\text{TiO}_2$ 电极的染料吸附量比没有修饰的 $\text{TiO}_2$ 电极略有下降 (APTS修饰后染料吸附量从原来的 $1.368 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $1.013 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。因此, 能量转换效率的提高并不是因为染料吸附量的增加引起的。

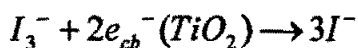


**Figure 4.1.4.** Photocurrent-voltage characteristics of DSSC treated by APTS(●) and of DSSC without treating(■). The electrolyte is composed of 0.5 M LiI, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.1 M 4-tert-butylpyridine in acetonitrile/PC(1:1). The area of solar cell is 0.33 cm<sup>2</sup>. The light intensity is 100 mW/cm<sup>2</sup>.

**Table 4.1.2.** Performance parameters of the cells based on the TiO<sub>2</sub> electrode and the APTS-modified TiO<sub>2</sub> electrode.

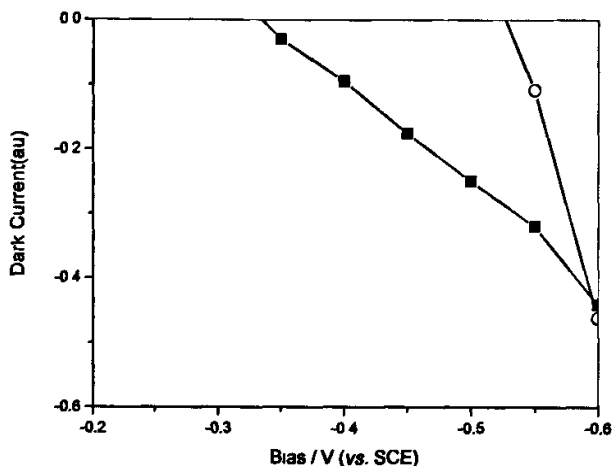
|                                | $J_{sc}/\text{mAcm}^{-2}$ | $V_{oc}/\text{mV}$ | ff   | $\eta/\%$ |
|--------------------------------|---------------------------|--------------------|------|-----------|
| TiO <sub>2</sub>               | 18.08                     | 749.9              | 0.57 | 7.70      |
| APTS-modified TiO <sub>2</sub> | 18.32                     | 775.9              | 0.64 | 9.15      |

染料敏化太阳能电池中暗电流产生的很大一部分原因是TiO<sub>2</sub>导带中的电子同电解液中的碘反应，如下式：



暗反应当I<sub>3</sub><sup>-</sup>渗透到没有染料覆盖的TiO<sub>2</sub>纳米孔中时极容易发生。暗电流—偏压关系曲线通过电子在电极表面的传递来研究电极的表面性质。TiO<sub>2</sub>电极暗电流的起始偏压经过APTS的修饰后从-0.33V负移到了-0.53V，如图4.1.5所示，说明电子通过TiO<sub>2</sub>/APTS界面流向电解液时的阻力增大。另外，暗电流—偏压关系试验在染料敏化太阳能电池中的意义在于暗电流电子的流向同染料敏化电池中电子回传

的方向相同,说明经过APTS修饰后,电子回传得到了抑制。所以对光电转换有利。



**Figure 4.1.5.** Dark current-bias curve of DSSC treated by APTS (○) and of DSSC without treating (■). A negative value for dark current stands for the cathodic current.

紫外光电子能谱 (UPS) 测试发现, APTS修饰后的TiO<sub>2</sub>膜比未经修饰的TiO<sub>2</sub>膜的光电子截至电位向结合能更高的方向移动, 而最低结合能 (BE<sub>1</sub>) 基本不变, 根据最高占有轨道 (HOMO) 的计算公式:

$$HOMO = -(21.22 - (BE_{cutoff} - BE_1))eV$$

分别计算出TiO<sub>2</sub>以及APTS修饰TiO<sub>2</sub>的HOMO能级为-7.02 eV和-6.68 eV, TiO<sub>2</sub>的HOMO能级和文献值-7.6 eV<sup>[22]</sup>有一定区别, 可能是不同测试方法所致。紫外可见吸收光谱表明在APTS修饰前后TiO<sub>2</sub>的禁带宽度没有大的变化, 假设都是锐钛矿的3.2 eV, 得到的染料、TiO<sub>2</sub>在APTS修饰前后的能级示意图如图4.1.7所示。从图中看出, 经过APTS表面修饰后在TiO<sub>2</sub>电极的表面形成电子注入势垒。激发态染料中的电子隧穿过APTS层注入TiO<sub>2</sub>的导带后, 如果要想同电解液中的电子受体复合需要穿过更高的势垒。从这个意义上讲, APTS的引入抑制了电子的回传和载流子的复合, 使得开路电压和填充因子以及能量转换效率明显提升。

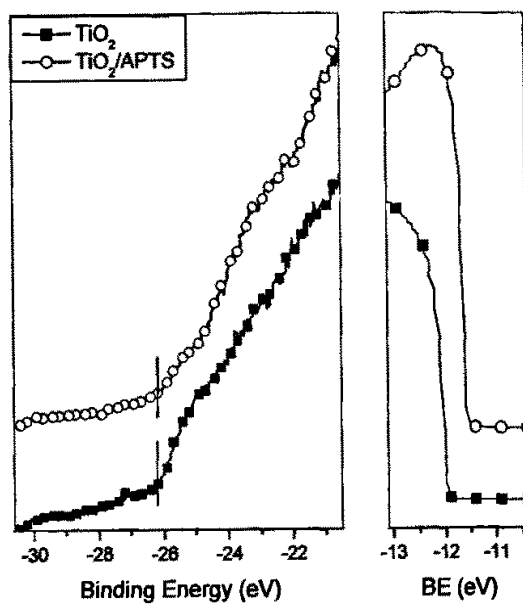


Figure 4.1.6. UPS spectra of  $\text{TiO}_2$  and APTS modified  $\text{TiO}_2$ .

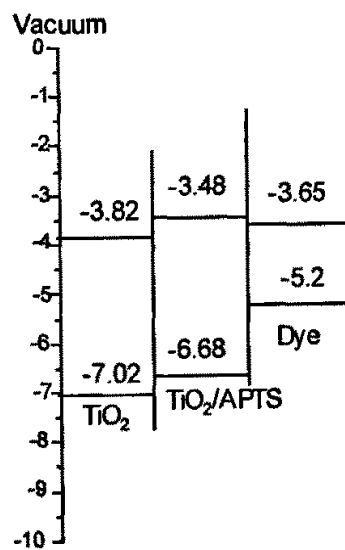


Figure 4.1.7. Diagrams for energy level alignment as derived from information in the UPS spectra in Fig. 4.1.6.

需要说明的是，同无机氧化物表面修饰 $\text{TiO}_2$ 一样，APTS在 $\text{TiO}_2$ 表面的厚度

对电池的性能影响很大。在试验中表现为APTS的溶液浓度和 $\text{TiO}_2$ 电极在其中浸泡的时间均有最佳值。如果溶液浓度太高或者处理时间过长,会在二氧化钛的表面形成比较厚的绝缘层,导致电子注入困难,从而降低能量转换效率。我们采用的溶液浓度和处理时间均为经过优化后的最佳值。

### 4.1.3 结论

在APTS修饰 $\text{TiO}_2$ 电极构成的液态染料敏化太阳能电池体系中,APTS通过共价键 $\text{Si-O-Ti}$ 同 $\text{TiO}_2$ 膜作用,通过静电相互作用吸附染料。薄APTS层的引入提高了 $\text{TiO}_2$ 表面的LUMO能级,降低了电子回传几率,同时减少了载流子复合,降低了暗反应,从而提高了电池的开路电压、填充因子以及能量转换效率。但是受APTS与染料之间静电力强度限制,电池的稳定性有待于提高。由于有机化合物选材范围非常广,所以有望通过材料筛选,找到从能级和键合力上更为合适的材料体系提高电池的效率 and 稳定性。

## 4.2 有机物修饰TiO<sub>2</sub>电极在固态碘化亚铜电池中的应用

在CuI固态电池中,效率不高的一个主要原因是由于TiO<sub>2</sub>导带中的电子同CuI层中空穴的暗反应<sup>[23-24]</sup>。在CuI电池中也有用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[25]</sup>或MgO<sup>[26]</sup>修饰TiO<sub>2</sub>电极的报道,研究发现在一定程度上抑制了暗反应从而提高了电池的效率。

液态染料敏化太阳能电池中APTS修饰TiO<sub>2</sub>电极可以提高电池的效率,但是由于APTS同染料的静电相互作用在溶液体系中不稳定限制了其应用。在固态碘化亚铜体系中不存在溶剂的影响,APTS在固相下的移动或者扩散很弱。所以有望同时提高效率和电池的稳定性。

在这一节我们除了用APTS修饰TiO<sub>2</sub>电极之外,还选用了另外两种有机物——GPS和BCS,前者也是在自组装中应用很广的一种物质,并且其中的环氧键很容易打开形成共价键;BCS的一种衍生物,BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲洛林)由于禁带很宽被用于有机电致发光(OLED)中的空穴阻挡层,BCS可以通过—SO<sub>3</sub>同TiO<sub>2</sub>作用但是同染料的作用比较弱。我们设计选用了这3种有机物分子除了试验其对染料敏化太阳能电池中载流子复合的抑止之外,还想讨论分子之间作用力对电池性能及稳定性的影响。

### 4.2.1 试验部分

#### 1. 试剂和材料

甲苯(AR):北京化工厂

#### 2. 有机物修饰纳米TiO<sub>2</sub>电极的制备

纳米TiO<sub>2</sub>胶体和电极的制备见3.1节。

制备好的TiO<sub>2</sub>膜经过氨水中浸泡10 min、丙酮煮沸10 min后,分别在相应的有机物修饰剂的溶液中(APTS二氯甲烷溶液、BCS水溶液、GPS甲苯溶液,浓度均为 $1 \times 10^{-3}$  M)10 min,经过对应的溶剂淋洗3次后,在纯溶剂中浸泡5 min,取出后在120℃真空加热30 min。

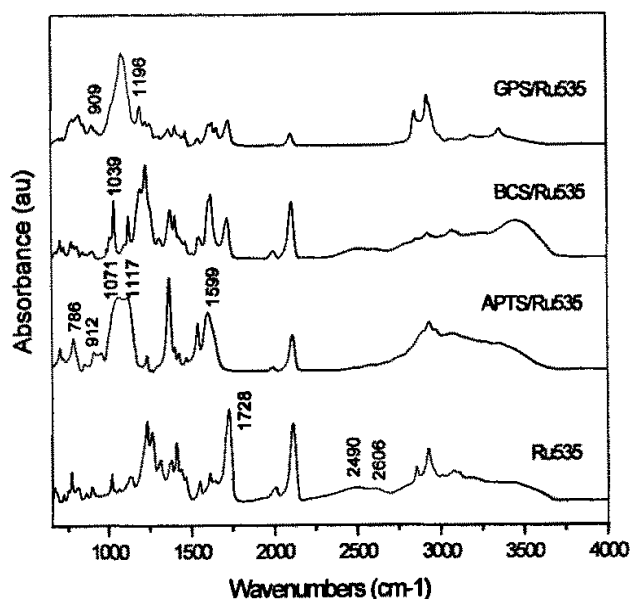
染料敏化时首先在 $3 \times 10^{-4}$  M的Ru535乙醇溶液中煮沸30 min,然后在室温浸泡>12小时。

### 3. 电池的组装

将染料敏化的  $\text{TiO}_2$  膜平放在手套箱中  $110^\circ\text{C}$  的热台上, 按照  $0.18 \text{ ml/cm}^2$  的量滴加  $\text{CuI/MeiSCN}$  的乙腈溶液, 溶液的组成为:  $0.157 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  碘化亚铜,  $7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$  结晶抑制剂  $\text{MeiSCN}$ 。滴加完毕, 继续加热  $10 \text{ min}$  后, 冷却至室温后自手套箱中取出。 $120^\circ\text{C}$  真空加热  $2 \text{ 小时}$ , 溅射镀金  $50 \text{ nm}$  为对电极。

## 4.2.2 测试结果与讨论

### 1. 有机物修饰 $\text{TiO}_2$ 膜的表征



**Figure 4.2.1.** FT-IR spectra of Ru535, Ru535/APTS, Ru535/BCS, Ru535/GPS covered  $\text{TiO}_2$  films ( $10 \text{ nm}$ ). The  $\text{TiO}_2$  films were spin-coated on quartz sheets.

APTS、BCS 和 GPS 同二氧化钛、染料 Ru535 的相互作用用 FT-IR 以及紫外—可见吸收光谱进行了表征。从图 4.2.1 看出, 在 Ru535 中,  $1728 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应于羧基中  $\nu_{\text{C=O}}$ , 当同 APTS 作用后, 此吸收峰移动到  $1599 \text{ cm}^{-1}$ , 这是  $-\text{COO}^-$  的不对称伸缩振动特征吸收, 同时羧酸中缔合氢键的特征吸收峰——峰位在  $2490 \text{ cm}^{-1}$  和  $2606 \text{ cm}^{-1}$  处的宽吸收峰基本消失,  $786 \text{ cm}^{-1}$ 、 $912 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1071 \text{ cm}^{-1}$  和  $1117 \text{ cm}^{-1}$  分别对应氨基中 N-H 弯曲振动、Ti-O-Si 伸缩振动以及 Si-O-C 伸缩振

动。在 BCS/TiO<sub>2</sub> 上覆盖染料后, 1728 cm<sup>-1</sup>、2490 cm<sup>-1</sup> 和 2606 cm<sup>-1</sup> 的羧基的特征吸收不变, 说明两者之间没有化学作用, 峰位在 1232 cm<sup>-1</sup> 和 1039 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰对应于 BCS 中 -SO<sub>2</sub> 的伸缩振动。Ru535 覆盖的 GPS/TiO<sub>2</sub> 膜中, 2490 cm<sup>-1</sup> 和 2606 cm<sup>-1</sup> 的羧酸中缔合氢键的特征吸收完全消失, 在 1726 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是酯基的特征吸收峰, 1196 cm<sup>-1</sup> 同样是酯基的特征峰, 909 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰对应于 Ti-O-Si 的伸缩振动, 表明了 GPS 同 TiO<sub>2</sub> 之间发生了化学反应。

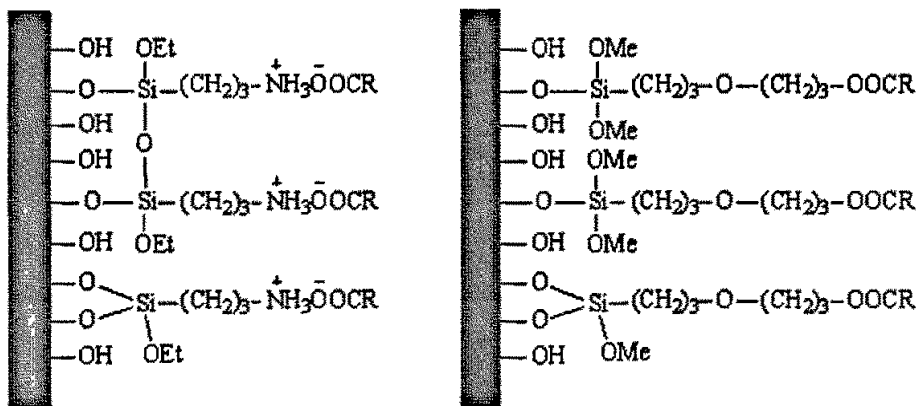
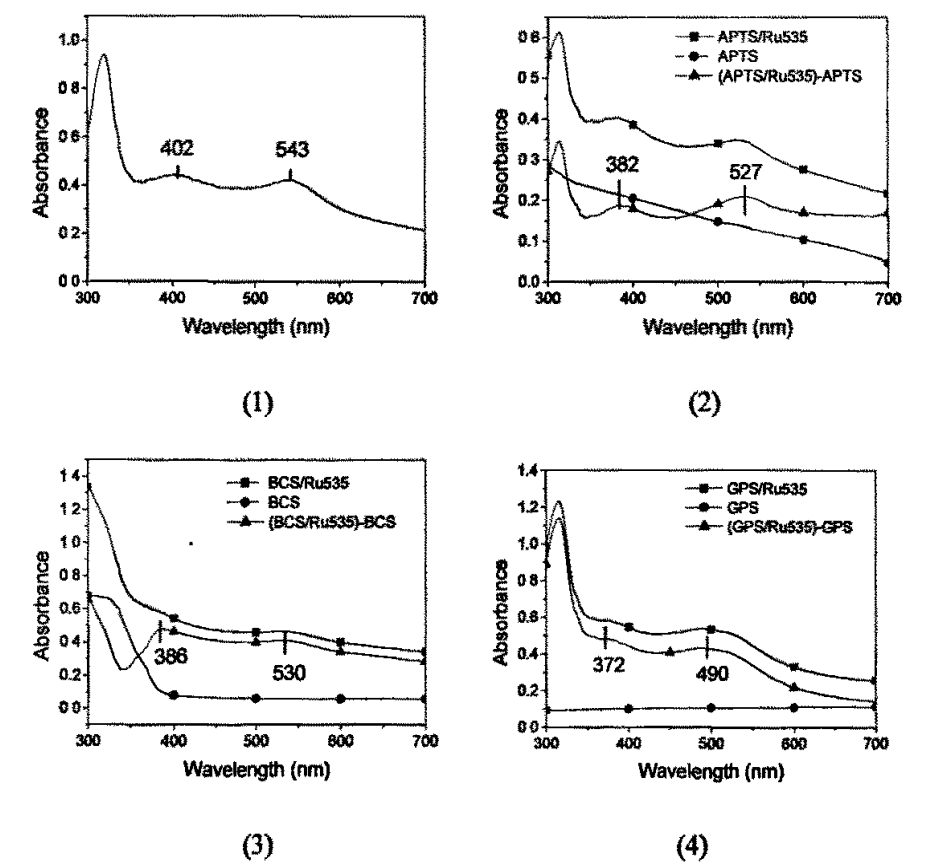


Figure 4.2.2. Schematic illustration of the interactions of APTS (GPS), TiO<sub>2</sub> film, and the dye. "R" refers to the remaining groups from -COOH.

APTS、GPS 同二氧化钛以及染料的作用形式如图 4.2.2 所示。APTS 或者 GPS 可以通过脱掉乙氧基或者甲氧基同二氧化钛基底以单臂或者双臂键合。试验中我们还发现, 在空气中 APTS 自身很容易形成白色固态薄膜, 说明分子之间比较容易相互偶联, 而 GPS 则不会, 可以长时间保持液态, 如图中所示。另外从红外光谱中知道, Ru535 通过氨基和羧基之间的静电力和 APTS 作用; 而在 GPS 中, 极易发生环氧乙烷的开环形成酯。

分子之间的相互作用也可以通过紫外-可见吸收光谱得到证明。图 4.2.3 是染料 Ru535、染料覆盖 APTS、BCS、GPS 的紫外可见吸收光谱以及减掉 APTS、BCS 和 GPS 吸收后相应的差谱。试验中发现染料吸附于覆盖有一层 GPS 的石英片上颜色由原来的暗褐色变为红色。染料可见区的 2 个吸收峰 543 nm 和 402 nm 是  $t_2 \rightarrow \pi^*$  MLCT (金属到配体的电荷转移) 所致, 同 APTS 作用后, 吸收峰位分别蓝移到 527 nm 和 382 nm。可能是因为静电作用后, 从金属中心原子到配体

的电荷转移变得困难。在 BCS/Ru535 膜中，蓝移程度同 APTS 差不多，可能的原因是 BCS 杂环中的 2 个氮原子性质类似于染料配体联二吡啶羧酸中的氮原子，容易同中心钌原子配位导致。峰位的蓝移在 GPS/Ru535 膜中最为明显，吸收峰分别蓝移到了 490 nm 和 372 nm。可能是因为在 GPS 和染料中的羧酸形成酯后增加了配体的体积，降低了其运动能力，从而使电荷的转移困难所致。



**Figure 4.2.3.** UV-vis spectra of Ru535, Ru535/APTS, Ru535/BCS, and Ru535/GPS. The corresponding difference spectra are also shown.

2. 电池的工作曲线

不同有机物修饰的 TiO<sub>2</sub> 电极以及未经修饰的 TiO<sub>2</sub> 电极制备的染料敏化太阳能电池的工作曲线如图 4.2.4 所示，相应的电池的性能参数列于表 4.2.1 中。二氧化钛电极经过 APTS 修饰后，开路电压、短路电流、填充因子都有明显提升，所

以能量转换效率从 1.79% 提高到了 2.62%，增加了 46.4%。原因有两个方面，首先用 APTS 修饰后染料的吸附量从  $1.021 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  提高到了  $1.554 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，这同液态 DSSC 中的结果并不一致。可能是在固态电池的  $\text{TiO}_2$  电极中存在更多的空位不易被染料占据。分子体积更小的 APTS 渗入到染料分子不能触及的  $\text{TiO}_2$  孔中，然后通过静电力吸附染料，相当于从分子尺度上增加了  $\text{TiO}_2$  电极的比表面积，另外静电力的存在会屏蔽掉部分染料分子之间的库仑斥力，从而提高了染料的吸附量。电池性能改善的另外一个原因是由于 APTS 的存在避免了 CuI 空穴传输材料同没有染料覆盖部分  $\text{TiO}_2$  电极的直接接触，从而避免了暗反应的发生，APTS 分子间的偶联使这一作用得到了增强。

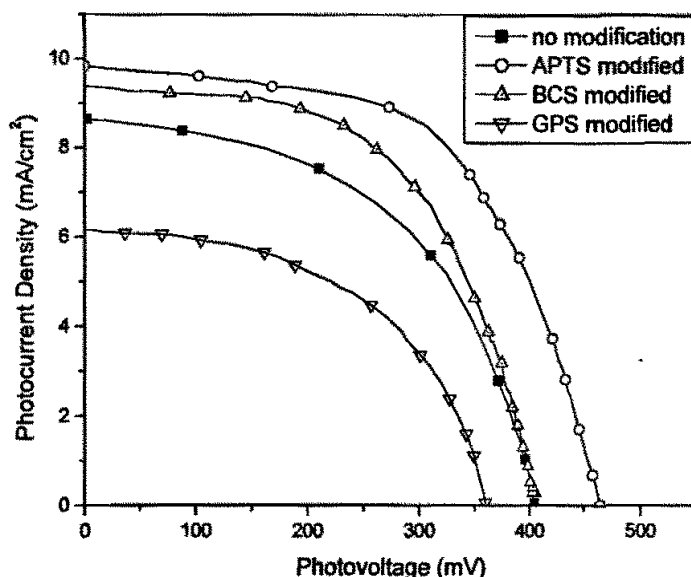


Figure 4.2.4. Photocurrent-voltage characteristics of CuI-based solid-state DSSCs constructed with  $\text{TiO}_2$  (■), APTS/ $\text{TiO}_2$  (○), BCS/ $\text{TiO}_2$  (△), and GPS/ $\text{TiO}_2$  (▽). The area of solar cell is  $0.20 \text{ cm}^2$ . The light intensity is  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

对于 BCS 修饰的  $\text{TiO}_2$  电极，BCS 通过  $-\text{SO}_3^-$  与  $\text{TiO}_2$  作用。BCS 可能通过与钨原子的配位与染料作用。由于 BCS 分子体积较大，导致了染料吸附量略有降低，如表 4.2.2 所示。同 APTS 一样，BCS 的存在可以阻挡部分暗反应的发生从而使填充因子和短路电流有明显的增加。能量转换效率由 1.79% 变为 2.12%。提高了 18.4%。

TiO<sub>2</sub> 电极经过 GPS 修饰后染料吸附量明显降低。可能是因为 GPS 同染料分子之间的酯键不能有效屏蔽染料之间的库仑斥力所致。同时从紫外-可见吸收光谱得知 GPS 与染料分子作用后使染料分子可见光部分的吸收变弱。另外 GPS 中烷基链的增长使电荷的传输以及电子自染料向 TiO<sub>2</sub> 导带中注入困难，所以短路电流、开路电压都明显降低，能量转换效率只有 1.15%。

**Table 4.2.1.** Performance parameters of CuI-based solid-state DSSCs constructed with different kinds of electrodes.

|                        | $J_{sc}/mAcm^{-2}$ | $V_{oc}/mV$ | ff    | $\eta/\%$ |
|------------------------|--------------------|-------------|-------|-----------|
| TiO <sub>2</sub>       | 8.63               | 404.1       | 0.513 | 1.79      |
| TiO <sub>2</sub> /APTS | 9.85               | 466.1       | 0.571 | 2.62      |
| TiO <sub>2</sub> /BCS  | 9.36               | 405.7       | 0.558 | 2.12      |
| TiO <sub>2</sub> /GPS  | 6.18               | 361.0       | 0.515 | 1.15      |

**Table 4.2.2.** Dye adsorption of different kinds of films (The film thickness is 10  $\mu m$ )

|                                                      | TiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> /APTS | TiO <sub>2</sub> /BCS | TiO <sub>2</sub> /GPS |
|------------------------------------------------------|------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Adsorption<br>( $\times 10^{-7} mol \cdot cm^{-2}$ ) | 1.021            | 1.554                  | 0.9892                | 0.3124                |

从 UPS 计算得到的 HOMO 能级可以得到同上述相同的结论。因为从紫外-可见吸收光谱中发现 TiO<sub>2</sub> 在有机物修饰前后吸收边变化不大，即修饰对禁带宽度基本没有影响，假设均为 3.2 eV。根据 HOMO 能级和禁带宽度计算得到 LUMO 能级，得到的能级示意图如图 4.2.6 所示。

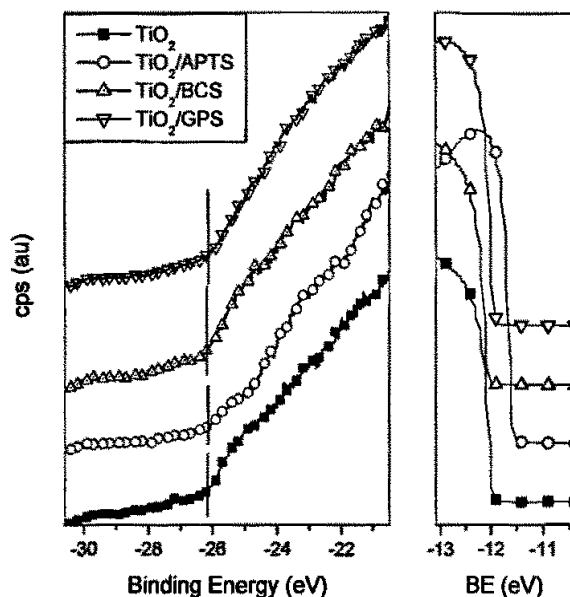


Figure 4.2.5. UPS spectra of  $\text{TiO}_2$  (■), APTS modified  $\text{TiO}_2$  (○), BCS modified  $\text{TiO}_2$  (△), and GPS modified  $\text{TiO}_2$  (▽).

Table 4.2.3. HOMO energy level derived from UPS spectra in Figure 4.2.5.

|           | $\text{TiO}_2$ | $\text{TiO}_2/\text{APTS}$ | $\text{TiO}_2/\text{BCS}$ | $\text{TiO}_2/\text{GPS}$ |
|-----------|----------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| HOMO (eV) | -7.02          | -6.68                      | -6.97                     | -7.02                     |

从图中看出, 经过 APTS 的表面修饰后在  $\text{TiO}_2$  电极表面形成电子注入势垒。激发态染料释放的电子隧穿过 APTS 层后, 若要同  $\text{CuI}$  层中的空穴复合需要跨越更高的能量势垒。从这个意义上讲, APTS 层的引入抑制了电子的回传和载流子的复合。BCS 修饰后的 LUMO 能级也略有升高, 从 -3.82 eV 变为 -3.77 eV, 也可以在一定程度上抑制暗反应的发生。而 GPS 修饰后二氧化钛的表面能级基本没有改变。

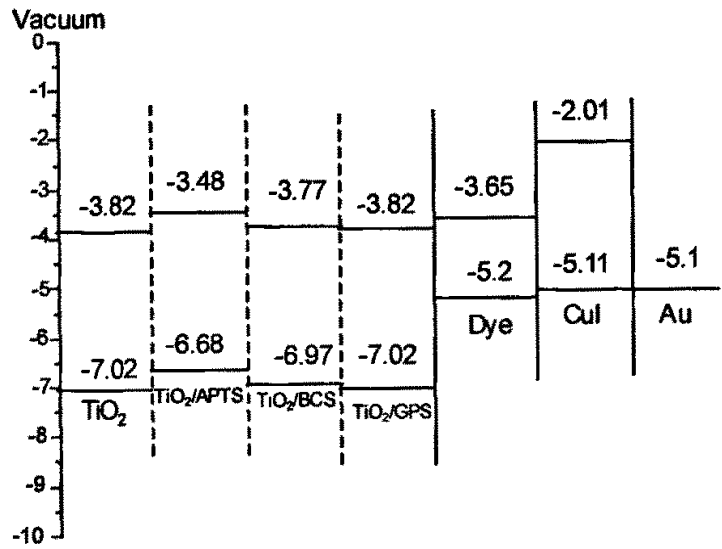
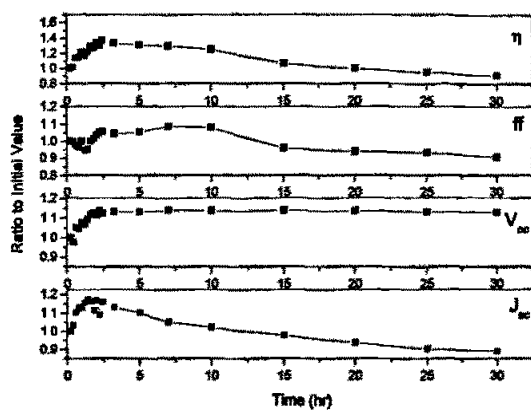


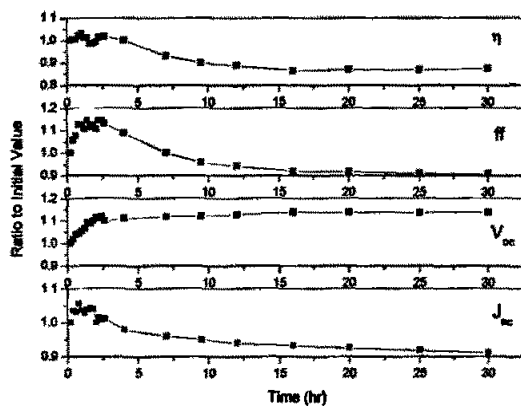
Figure 4.2.6. Diagrams for energy level alignment as derived from information in the UPS spectra in Fig. 3.2.5.

在液态电解液体系中，APTS修饰TiO<sub>2</sub>电极制备的染料敏化太阳能电池由于APTS同染料之间为较弱的静电力，在溶液体系中不够稳定，导致电池的稳定性不够。在固态碘化亚铜体系中，由于没有溶剂的存在，稳定性理应得到提升。图4.2.7是未经修饰TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/APTS、TiO<sub>2</sub>/BCS电极用于固态染料敏化太阳能电池时各性能参数随时间的变化。需要说明的是，开始3小时内的数据是在连续光照下采集得到的。以后的数据是在间歇光照下采得，没有测试时电池放于手套箱中保存。另外，电池没有封装，测试在真空系统中进行。

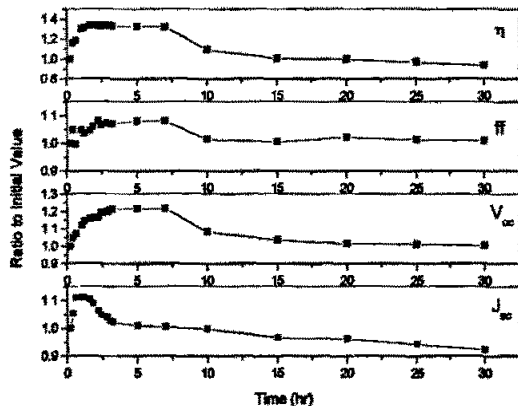
从图中看出，未经有机物修饰的TiO<sub>2</sub>电极制备的电池的稳定性曲线同Taguchi等<sup>[26]</sup>报道的不完全一致，特别是开路电压。在开始的2.4小时内，4种性能参数都呈增大趋势，然后除了开路电压基本保持不变外其他3个参数降低。转换效率的提高可能是因为随着光照时间的延长电池的温度升高导致CuI层的导电性增强造成的，另外一个可能的原因是工作一段时间后表面能级的减少抑制了暗反应的发生。工作2.4小时后，电池的效率比开始提高了38%，30小时后再次测量也仅有9%的效率衰减。



(a)



(b)



(c)

Figure 4.2.7. Stability data of  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $ff$ ,  $\eta$  of CuI-based solid-state DSSCs constructed with  $\text{TiO}_2$  (a), APTS/ $\text{TiO}_2$  (b), and BCS/ $\text{TiO}_2$  (c).

对于由APTS修饰的 $\text{TiO}_2$ 电极制备的电池, 开路电压在开始的16小时内持续增加然后基本保持不变。同标准电池一样, 在开始的几个小时内短路电流、填充因子和能量转换效率也比初值提高了一些。经过30小时后, 能量转换效率仅衰减了8.2%, 在测试时间内稳定性基本同标准电池相同。对于BCS修饰的 $\text{TiO}_2$ 电极制备的电池经过30小时后能量转换效率变为原来的93.3%, 同样具有比较高的稳定性。

### 4.2.3 结论

通过对三种有机物——APTS、BCS 和 GPS 修饰  $\text{TiO}_2$  电极后电池性能的变化以及材料的表征发现不同的化学键合作用、分子种类和分子体积大小会对染料的吸附量、吸收光谱以及能级产生影响。作为修饰剂需要具备比较小的分子体积、有正负电荷的存在以屏蔽染料之间的库仑斥力、分子之间可以偶联形成比较致密的膜以阻挡暗反应的发生、合适的能级等条件。

经过 APTS 修饰后的  $\text{TiO}_2$  电极用于固态  $\text{CuI}$  染料敏化太阳能电池时, 同未经修饰的电极相比, 光电转换效率从 1.79% 提高到了 2.62%, 同时表面修饰对稳定性没有任何影响。说明了 APTS 在表面修饰  $\text{TiO}_2$  电极提高电池性能方面的应用潜力。

## 参考文献

- [1] J. S. Curran, D. Lamouche, 'Transport and kinetics in photoelectrolysis by semiconductor particles in suspension', *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5405.
- [2] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Grätzel, 'Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation', *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8720.
- [3] S. Sodergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S. E. Lindquist, 'Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells', *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5552.
- [4] Z. S. Wang, C. H. Huang, Y. Y. Huang, Y. J. Hou, P. H. Xie, B. W. Zhang, H. M. Cheng, 'A highly efficient solar cell made from a dye-modified ZnO-covered TiO<sub>2</sub> nanoporous electrode', *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 678-682.
- [5] A. Kay, M. Grätzel, 'Dye-sensitized core-shell nanocrystals: Improved efficiency of mesoporous tin oxide electrodes coated with a thin layer of an insulating oxide', *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930-2935.
- [6] E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, 'Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers', *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 475-482.
- [7] M. K. Nazeeruddin, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, 'Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes', *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382.
- [8] M. Grätzel, 'Dye sensitized solar cells', *J. Photochem. Photobio. C-Photochem. Rev.* **2003**, *41*, 45-153.
- [9] G. Decher 'Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites', *Science* **1997**, *277*, 1232.
- [10] C. H. Lee, T. S. Lin, C. Y. Mou, '(VO)(2+) ions immobilized on functionalized surface of mesoporous silica and their activity toward the hydroxylation of benzene', *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2543-2551.

- [11] K. Mukhopadhyay, S. Phadtare, V. P. Vinod, A. Kumar, M. Rao, R. V. Chaudhari, M. Sastry, 'Gold nanoparticles assembled on amine-functionalized Na-Y zeolite: A biocompatible surface for enzyme immobilization', *Langmuir* **2003**, *19*, 3858-3863.
- [12] Md. K. Nazeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, 'Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell', *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 8981-8987.
- [13] H. Rensmo, K. Westermark, S. Södergren, O. Kohle, P. Persson, S. Lunell, H. Siegbahn, 'XPS studies of Ru-polypyridine complexes for solar cell applications', *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 2744.
- [14] K. Westermark, H. Rensmo, A. C. Lees, J.G. Vos, H. Siegbahn, 'Electron spectroscopic studies of bis-(2,2'-bipyridine)-(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-ruthenium(II) and bis-(2,2'-bipyridine)-(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-osmium(II) adsorbed on nanostructured TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces', *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10108-10113.
- [15] H. Kominami, M. Itonaga, A. Shinonaga, S. Kagawa, S. Konishi, Y. Kera, 'Preparation of vanadium-based catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides using titania supports chemically modified with organosilanes', *Stu. Sur. Sci. Cat.*, **2002**, *143*, 1089-1096.
- [16] C. C. Chang, W. C. Chen, 'High-refractive-index thin films prepared from aminoalkoxysilane-capped pyromellitic dianhydride-titania hybrid materials', *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 3419-3427.
- [17] P. T. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, 'Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties', *Macromol. Rapid. Commun.*, **2000**, *21*, 319-348.
- [18] A. Kumar, A. B. Mandale, M. Sastry, 'Sequential electrostatic assembly of amine-derivatized gold and carboxylic acid-derivatized silver colloidal particles on glass substrates', *Langmuir*, **2000**, *16*, 6921-6926.
- [19] B. Jarrais, A. R. Silva, C. Freire, 'Anchoring of vanadyl acetylacetonate onto amine-functionalised activated carbons: Catalytic activity in the epoxidation of an allylic alcohol', *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4582-4589.
- [20] J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, M. Hara, 'High-resolution STM and XPS studies of thiophene self-assembled monolayers on Au(111)', *J. Phys. Chem.*

B 2002, 106, 7139-7141.

- [21] A. C. Arago, L. R. Johnson, V. N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S. A. Carter, H. H. Hörhold, 'Efficient titanium oxide/conjugated polymer photovoltaics for solar energy conversion', *Adv. Mater.* 2000, 12, 1689-1692.
- [22] A. Hagfeldt, M. Grätzel, 'Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems', *Chem. Rev.*, 1995, 95, 49.
- [23] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha, V. P. S. Perera, 'A solid-state photovoltaic cell sensitized with a ruthenium bipyridyl complex', *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1998, 31, 1492-1496.
- [24] X. T. Zhang, H. W. Liu, T. Taguchi, Q. B. Meng, O. Sato, A. Fujishima, 'Slow interfacial charge recombination in solid-state dye-sensitized solar cell using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated nanoporous  $\text{TiO}_2$  films', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, 81, 197-203.
- [25] X. T. Zhang, I. Sutanto, T. Taguchi, K. Tokuhira, Q. B. Meng, T. N. Rao, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, ' $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated nanoporous  $\text{TiO}_2$  electrode for solid-state dye-sensitized solar cell', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2003, 80, 315 - 326.
- [26] T. Taguchi, X. T. Zhang, I. Sutanto, K. Tokuhira, T. N. Rao, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, A. Fujishima, 'Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using  $\text{MgO}$ -coated  $\text{TiO}_2$  nanoporous film', *Chem. Commun.* 2003, 2480-2481.

## 第5章 碳纳米管掺杂 PEO 固态聚电解质的光电化学性质

在染料敏化太阳能电池 (DSSC) 中, 固态电解质的另外很大一类是高分子聚电解质。因为在柔性染料敏化太阳能电池中的潜在应用使其成为新的研究热点。聚(甲基丙烯酸乙酯醇酯) (PMEO)<sup>[1]</sup>、聚氧化乙烯 (PEO)<sup>[2]</sup>、聚苯胺<sup>[3]</sup>、聚吡咯<sup>[4]</sup>、聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-亚苯基乙烯)) (MEH-PPV)<sup>[5]</sup>、聚乙烯基吡啶<sup>[6]</sup>等曾经被用作染料敏化太阳能电池的固态电解质。最近, Stergiopoulos 等<sup>[7]</sup>在 PEO 中加入纳米 TiO<sub>2</sub>、Kim 等<sup>[8]</sup>在 PEO 中加入纳米 SiO<sub>2</sub> 后都明显提高了固态 DSSC 的性能。加入纳米氧化物在降低固态聚电解质电阻的同时抑制了 PEO 的结晶, 从而有利于电解质同染料敏化 TiO<sub>2</sub> 电极之间的电荷传递。另外, 也有在 PEO 中掺杂聚偏氟乙烯 (PVDF) 改善电池性能的报道<sup>[9]</sup>。

自从 Iijima<sup>[10]</sup>发现碳纳米管以来, 其制备、性质和应用成为国际上的研究热点。由于碳纳米管自身聚集导致在一般溶剂中很难分散和溶解, 为了改善其溶解性, 最常用的方法是在碳纳米管上接枝一定大小的高分子形成复合材料, 合适大小和数量的高分子不会影响碳纳米管的性质。

由于碳纳米管具有较大的长径比和比表面积、优异的机械性能以及独特的光电性质, 在新型复合材料和纳米器件方面具有很大的应用价值。现在碳纳米管的应用主要集中于超电容<sup>[11-12]</sup>和电机械激励<sup>[13]</sup>等的电极材料、储氢<sup>[14-15]</sup>、传感器和探测器<sup>[16-19]</sup>以及纳米器件如场效应管 (FET)<sup>[20]</sup>、光伏电池<sup>[21-24]</sup>和发光器件 (OLED)<sup>[25-26]</sup>等领域。在光伏电池中主要应用于有机和高分子系列的给体-受体体系电池, 利用碳纳米管作为电子的受体实现有效的电荷分离。但是在染料敏化太阳能电池中的应用未见报道。

合成高分子接枝碳纳米管通常有三种方法: 液相共混、固相共熔以及原位聚合<sup>[27]</sup>。原位聚合可以避免高分子在碳纳米管中分散的不均匀性, 因此被广泛应用。

本章主要讨论原位聚合法合成聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 接枝多壁碳纳米管 (PMMA-g-MWNTs) 同聚氧化乙烯 (PEO) 掺杂作为染料敏化太阳能电池中固态电解质的研究。碳纳米管的加入降低了 PEO 的结晶、有利于电荷在电解质层中的传输, 从而提高了电池的效率。

## 5.1 试验部分

### 1. 试剂和材料

PMMA-g-MWNTs 由复旦大学汪长春教授提供

氟化锂 (99.98%): Acros.

### 2. PMMA-g-MWNTs 的合成

2 g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 加入含有 0.1 g 多壁碳纳米管 (MWNTs) 的 100 ml 甲醇溶液中, 超声 10 min 后, 通干燥的氮气 30 min 以除去体系中的氧气, 然后加入 0.05 g 自由基引发剂 (2,2'-二偶氮异丁腈 (AIBN) 或者过氧化苯甲酰 (BPO)). 体系加热到 60℃ 后磁力搅拌反应 8 小时, 当搅拌停止后碳纳米管沉积在反应瓶底。等体系温度冷却至室温后旋蒸掉甲醇。得到的混合物用乙酸乙酯洗涤多次以除去物理吸附的 PMMA, 然后真空下 40℃ 干燥 16 小时得到 PMMA-g-MWNTs。

### 3. 电解质层的制备和电池的组装

染料 Ru535 敏化 TiO<sub>2</sub> 电极的准备见 3.1 节。

电解质溶液的配制过程为: 将 50 mg PEO、20 mg 碘化锂、4 mg 碘溶于 10 ml 乙腈中, 搅拌 30 min 后, 加入合适量的 PMMA-g-MWNTs, 超声 2 小时, 然后搅拌 48 小时后形成均一的溶液。

将染料敏化的 TiO<sub>2</sub> 膜平放在手套箱中 60℃ 的热台上, 滴加电解质溶液, 通过控制滴加的体积制备厚度为 6 μm 的电解质层。滴加完毕后经冷却自手套箱中取出, 80℃ 真空加热 2 小时以除去可能残留的溶剂乙腈。经 FT-IR 和拉曼光谱检测没有 -CN 的存在。

溅射 50 nm 的铂作对电极。

### 4. 仪器和测试方法

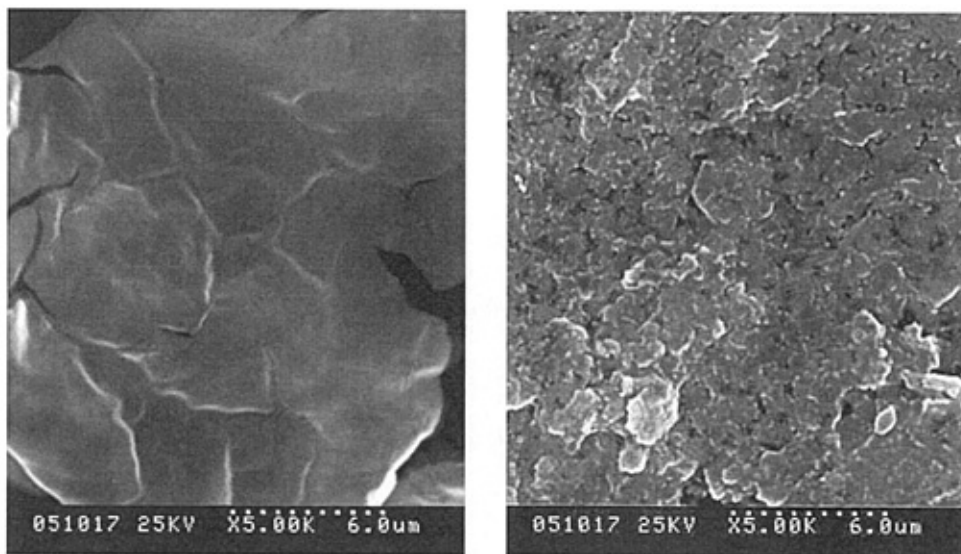
固态电解质中颗粒的大小和薄膜的表面形貌通过扫描电镜 (SEM, S-570, Hitachi, Japan) 得到; 二氧化钛膜厚通过 DEKTAK 3 profilometer 监控; 紫外光

电子能谱 (UPS, Axis Ultra System, Kratos, Japan) 测定二氧化钛以及固态电解质中组分的 HOMO 能级, 经过 80℃ 真空加热后的样品立即转移到 UPS 的高真空系统中, He I (21.22 eV) 为激发源; 紫外-可见吸收光谱通过 V-550 (JASCO, Japan) 测定。

AM 1.5 太阳光通过 500W 氙灯 (畅拓公司, 北京) 加 L-42 和 IRA-25S 滤光片模拟。光强用多功能光强测试仪 (Mode 1835-C, Newport) 测定。电池的工作曲线通过计算机控制的 Multimeter 2000 (Keithley, USA) 用两电极法测定。

## 5.2 结果与讨论

### 1. SEM 表征

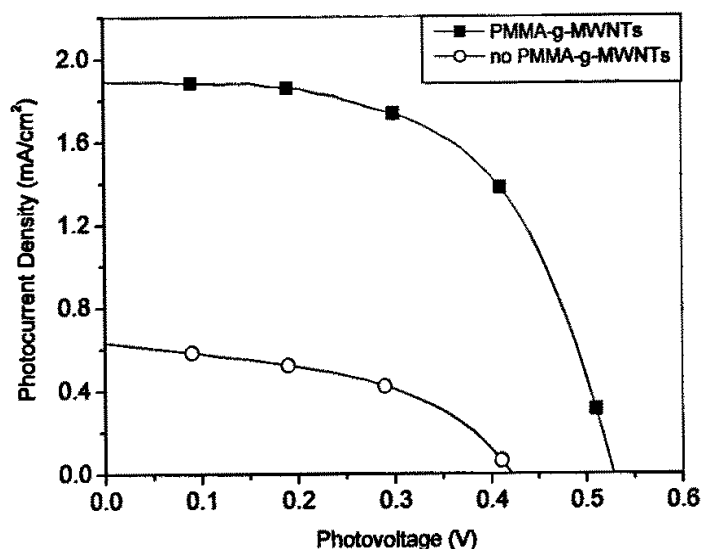


**Figure 5.1.** SEM images of PEO/LiI/I<sub>2</sub> (left) and the hybrid of PMMA-g-MWNTs and PEO/LiI/I<sub>2</sub> (right).

Shieh 等<sup>[28]</sup>研究了 PEO 同 PMMA-g-MWNTs 之间的相互作用, 在他们的体系中 30 % 质量分数的 PMMA-g-MWNTs 可以完全分散在 PEO 中。但在我们的体系中加入 >10 % PEO 质量分数的 PMMA-g-MWNTs 即有一定的聚集现象。但加入少量 PMMA-g-MWNTs 即对 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 形成的膜的形态有很大的影响。从图 5.1 看出, 在掺杂 PMMA-g-MWNTs 之前, PEO 为大块结晶, 同时由于导电性差如果在 SEM 下过度聚焦, 容易破坏样品; 掺杂 PMMA-g-MWNTs 后, 结晶得到

了明显抑制, 电解质表面形成片状结构, 大小在  $1\mu\text{m}$  左右, 结晶变小可能是因为 PEO 片状堆积中的无定型区的增厚引起的。同时在电镜下聚焦很容易, 说明膜的导电性增强。结晶的变小使电解质更容易渗入到染料敏化二氧化钛层的内部从而有利于电荷的传输, 同时也增加了同对电极铂的接触。

## 2. 固态电池的工作曲线

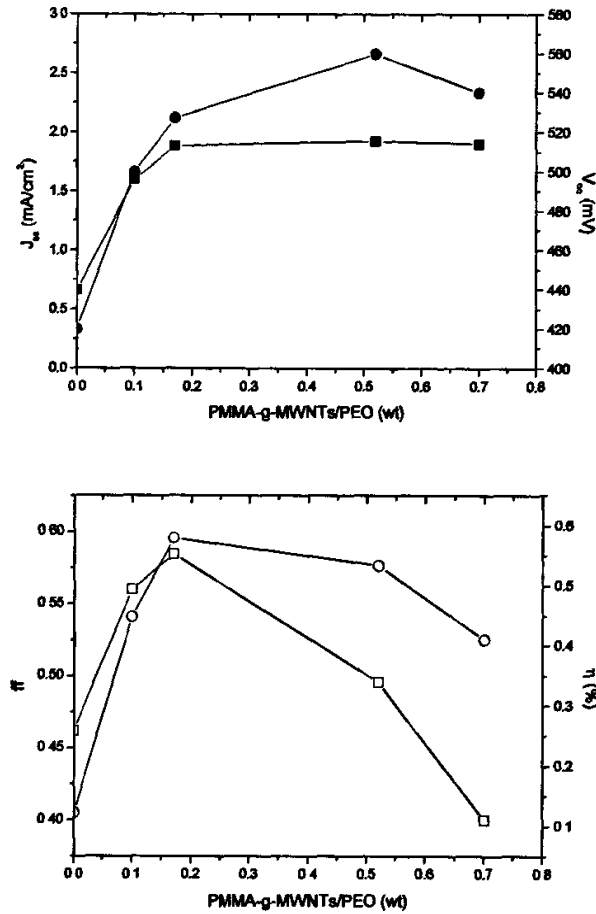


**Figure 5.2.** Photocurrent-voltage characteristics of PEO/LiI/I<sub>2</sub> based solid-state DSSCs hybrid with PMMA-g-MWNTs (■) and without PMMA-g-MWNTs (○). The irradiance intensity is  $100\text{ mW/cm}^2$  and the area of the cell is  $0.20\text{ cm}^2$ . Solar cell structure: FTO / dense TiO<sub>2</sub>(100 nm)/nano-crystal TiO<sub>2</sub> (10  $\mu\text{m}$ ) / electrolyte / Pt (50 nm). The weight ratio of PMMA-g-MWNTs to PEO is 0.17.

图 5.2 是有无 PMMA-g-MWNTs 掺杂的 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 为电解质时电池工作曲线的对比, 相应的性能参数列于表 5.1 中。电解质掺杂 PMMA-g-MWNTs 后, 电池的短路电流从原来的  $0.6295\text{ mA/cm}^2$  提高到了  $1.882\text{ mA/cm}^2$ , 开路电压也由  $420.0\text{ mV}$  提高到了  $527.1\text{ mV}$ 。电池的能量转换效率提高了 4.8 倍。

**Table 5.1.** Performance characteristics of solid-state DSSCs constructed with the electrolyte of PEO/LiI/I<sub>2</sub> and of PMMA-g-MWNTs hybrid PEO/LiI/I<sub>2</sub>.

|                                 | $J_{sc} / \text{mAcm}^{-2}$ | $V_{oc} / \text{mV}$ | ff     | $\eta / \%$ |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------------|--------|-------------|
| PEO/LiI/I <sub>2</sub>          | 0.6295                      | 420.0                | 0.4618 | 0.1221      |
| PEO/PMMA-D-C/LiI/I <sub>2</sub> | 1.882                       | 527.1                | 0.5844 | 0.5797      |



**Figure 5.3.** Dependence of performance characteristics of  $J_{sc}$  (■),  $V_{oc}$  (●), ff (□), and  $\eta$  (○) on the concentration of PMMA-g-MWNTs.

固态电池的性能会随 PMMA-g-MWNTs 掺杂浓度的不同而变化。如图 5.3 所示，短路电流和开路电压随着掺杂浓度的增加而提高，到质量分数达到 0.52 后继续增加其含量，短路电流减小，开路电压基本不变。而对填充因子和能量转换效率最佳的质量分数为 0.17，一个重要的原因是随着 PMMA-g-MWNTs 含量的

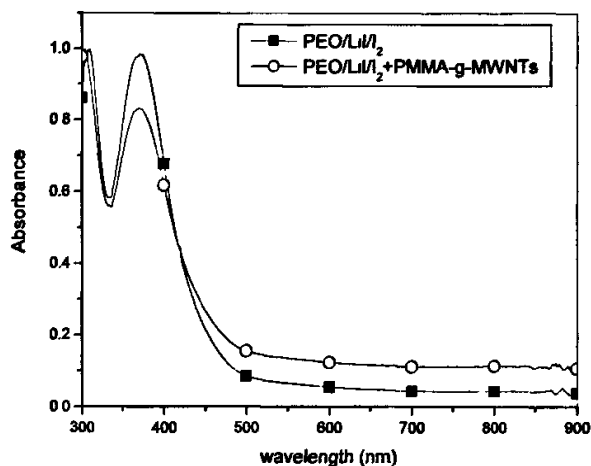
增加, 其聚集更加严重, 从而影响了电解质层膜的质量, 导致不能和染料敏化二氧化钛形成良好的接触, 同时过多的聚集会导致电子传输能力的增强从而增加暗反应。

**Table 5.2.** The influence of different salts as dopants of the solid-state electrolyte on the performance parameters of DSSCs in the irradiance of  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

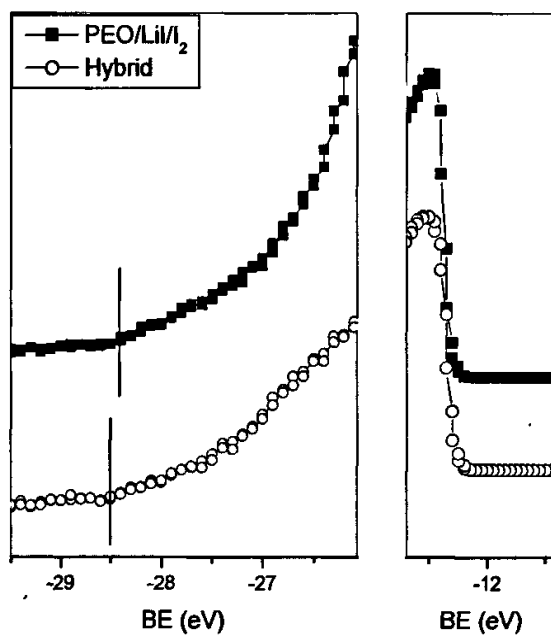
| Composite of electrolyte                                         | $J_{sc}$<br>/ $\text{mAcm}^{-2}$ | $V_{oc}$<br>/mV | ff     | $\eta$ / % |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|--------|------------|
| PEO/PMMA-D-C/LiI/I <sub>2</sub>                                  | 1.882                            | 527.1           | 0.5844 | 0.5797     |
| PEO/PMMA-D-C/NaI/I <sub>2</sub>                                  | 0.8603                           | 549.4           | 0.4636 | 0.2191     |
| PEO/PMMA-D-C/KI/I <sub>2</sub>                                   | 1.473                            | 348.6           | 0.2990 | 0.1535     |
| PEO/PMMA-D-C/LiBr/I <sub>2</sub>                                 | 0.1929                           | 755.5           | 0.5134 | 0.07484    |
| PEO/PMMA-D-C/LiCl/I <sub>2</sub>                                 | 0.2012                           | 389.0           | 0.3106 | 0.02431    |
| PEO/PMMA-D-C/LiF/I <sub>2</sub>                                  | 0.05539                          | 178.7           | 0.2336 | 0.002310   |
| PEO/PMMA-D-C/LiClO <sub>4</sub> /I <sub>2</sub>                  | 0.02920                          | 163.0           | 0.2789 | 1.328E-3   |
| PEO/PMMA-D-C/Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )/I <sub>2</sub> | 1.535E-3                         | 155.1           | 0.4101 | 9.766E-5   |

另外, 通过研究没有碘存在以及将碘化锂换为其他不同的离子盐时的电池性能发现: 没有碘存在时, 在相同的受光面积下, 电池的短路电流只有几个微安。电解质中掺入不同的离子盐时的性能见表 5.2, 可以看出碘化锂表现出最好的能量转换效率, 碘化钠次之, 碘化钾更差。如果换为非碘盐时电池的短路电流和开路电压急剧下降, 这其中包括锂离子离域性很强的三氟甲基磺酸锂 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ) 和高氯酸锂 ( $\text{LiClO}_4$ ), 它们被经常用于发光电化学池 (LEC) [29-30] 中提高高分子的导电性。

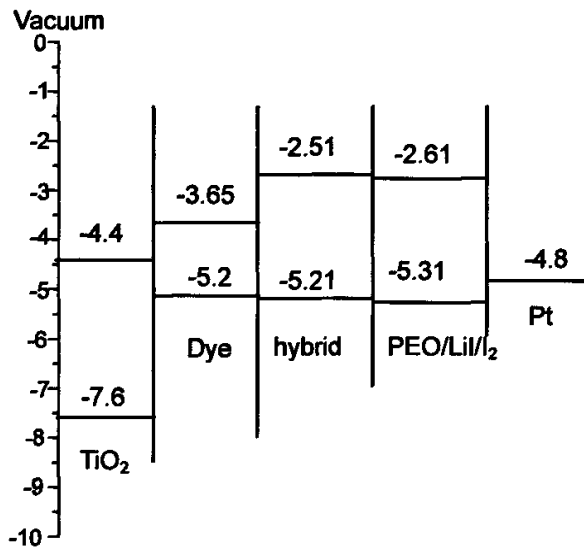
上述结果说明在 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 和 PMMA-g-MWNTs 掺杂的 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 电解质中导电性取决于两个方面: I<sub>2</sub>/T 电对和阳离子的离子半径, 在碘存在的条件下, 碘盐的阳离子半径越小导电性越好。



**Figure 5.4.** UV-vis spectra of PEO/LiI/I<sub>2</sub> film and PMMA-g-MWNTs hybrid PEO/LiI/I<sub>2</sub> film. The 30 nm-thick films were fabricated by spin-coating onto quartz sheets. The wight ratio of PMMA-g-MWNTs to PEO is 0.17.



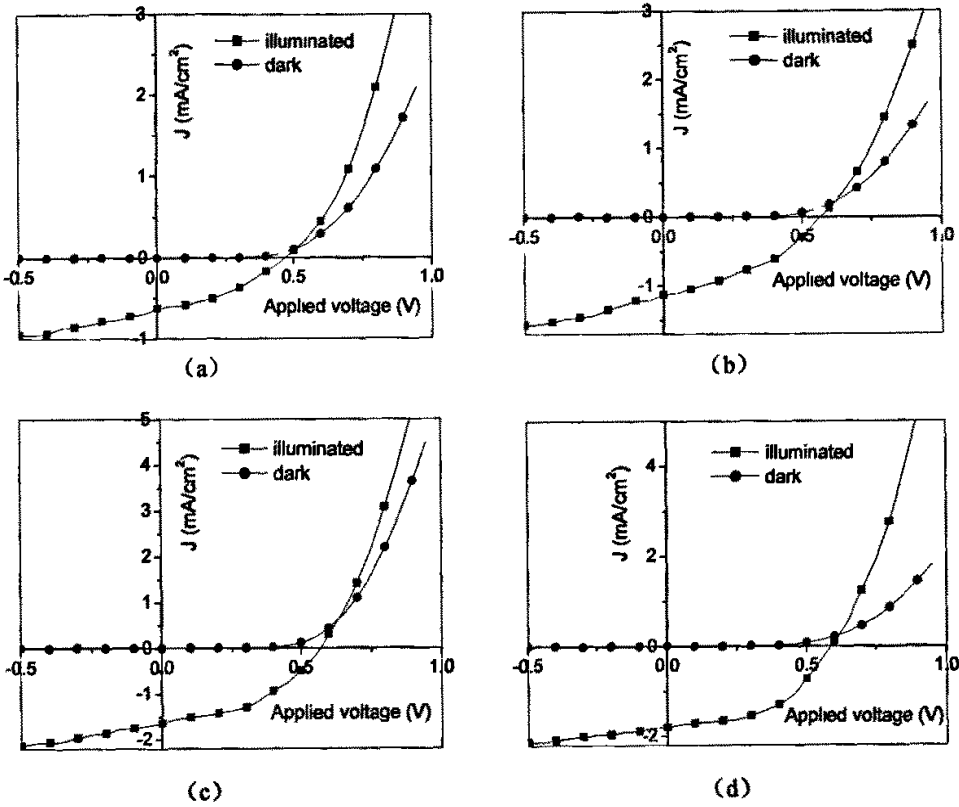
**Figure 5.5.** UPS spectra of PEO/LiI/I<sub>2</sub> and PMMA-g-MWNTs hybrid PEO/LiI/I<sub>2</sub>. The wight ratio of PMMA-g-MWNTs to PEO is 0.17.



**Figure 5.6.** Diagrams for energy level alignment in PEO-based solid-state DSSCs. “hybrid”, the hybrid of PMMA-g-MWNTs and PEO/LiI/I<sub>2</sub>. The data of PEO/LiI/I<sub>2</sub> and hybrid were derived from Fig. 5.4 and Fig. 5.5, other data were quoted from the literature [31].

通过 UPS 计算得知, PEO/LiI/I<sub>2</sub> 和 PMMA-g-MWNTs 掺杂 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 混合物中组分的 HOMO 能级分别为 -5.31 eV 和 -5.21 eV。另外, 有文献<sup>[26]</sup>报道, 碳纳米管的 HOMO 能级为 -5.1 eV, 可以想象如果进一步增加 PMMA-g-MWNTs 的掺杂浓度 HOMO 能级能够进一步升高。禁带宽度通过紫外-可见吸收光谱的吸收边测定, 在掺杂 PMMA-g-MWNTs 前后禁带宽度基本不变, 均为 2.7 eV。计算得到的 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 和 PMMA-g-MWNTs 掺杂 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 混合物的 HOMO 能级、LUMO 能级以及固态电池中其他组分的能级示意图如图 5.6 所示。

当 PMMA-g-MWNTs 掺杂后, 电解质层中组分的 HOMO 能级提高了 0.1 eV, 降低了染料中空穴的注入势垒, 从而有利于电荷的分离和传输, 因此明显提高了电池的性能。如果能够提高 PMMA-g-MWNTs 在 PEO 中的分散性, 有望进一步降低注入势垒, 从而改善电池的性能。



**Figure 5.7.** Photocurrent-voltage characteristics of PEO-based solid-state DSSCs constructed with the electrolyte of PEO/LiI/I<sub>2</sub> (a), graphite hybrid PEO/LiI/I<sub>2</sub> (b), C60 hybrid PEO/LiI/I<sub>2</sub> (c), and PMMA-g-MWNTs hybrid PEO/LiI/I<sub>2</sub> (d) in the irradiation of 100 mW/cm<sup>2</sup> (■) and in the dark (●).

**Table 5.3.** Performance characteristics of PEO-based solid-state DSSCs constructed with different kinds of electrolyte in the irradiation of 100 mW/cm<sup>2</sup>.

|                                 | $J_{sc}/\text{mAcm}^{-2}$ | $V_{oc}/\text{mV}$ | ff     | $\eta/\%$ |
|---------------------------------|---------------------------|--------------------|--------|-----------|
| PEO/LiI/I <sub>2</sub>          | 0.6310                    | 449.4              | 0.3914 | 0.1110    |
| PEO/graphite/LiI/I <sub>2</sub> | 1.127                     | 565.2              | 0.3845 | 0.2449    |
| PEO/C60/LiI/I <sub>2</sub>      | 1.631                     | 572.6              | 0.4246 | 0.3965    |
| PEO/PMMA-D-C/LiI/I <sub>2</sub> | 1.798                     | 594.7              | 0.4844 | 0.5180    |

除了在 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 中掺杂 PMMA-g-MWNTs 外, 还尝试在其中掺入石墨以及

富勒烯 C60 等, 得到电池的工作曲线和性能参数分别如图 5.7 和表 5.3 所示。掺杂石墨后, 电池的短路电流和开路电压也有明显的改善, 填充因子变化不大, 能量转换效率提高为原来的 2.2 倍; C60 是有机固态电池中常用的空穴传输材料, 掺杂后短路电流、开路电压同掺杂 PMMA-g-MWNTs 后比较接近, 但是填充因子比较低。碳纳米管掺杂后性能较好可能同碳纳米管本身的一些特殊的性质有关。具体的机理研究和进一步的优化试验正在进行之中。

### 5.3 结论

固态聚电解质 PEO/LiI/I<sub>2</sub> 经过 PMMA-g-MWNTs 掺杂后, 改善了染料敏化太阳能电池的性能, 短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率都明显提高, 其中能量转换效率提高了 4.8 倍。改善的原因之一是由于 PEO 结晶得到了抑制从而有利于电解质同敏化 TiO<sub>2</sub> 电极的接触从而有利于电荷的传输, 另外掺杂后电解质中组分的 HOMO 能级提高, 同样有利于空穴自染料传递至电解质。

PMMA-g-MWNTs 掺杂较石墨掺杂和 C60 掺杂具有更加优异的电池性能可能同碳纳米管自身的性质有关。碳纳米管不仅会充当电子受体的作用, 同时可能会在敏化的 TiO<sub>2</sub> 和 PMMA-g-MWNTs 以及 PEO 之间形成电场<sup>[26]</sup>从而更有利于电荷的分离。

由于在现有的体系中 PMMA-g-MWNTs 在 PEO 中的分散性有限, 因此, 通过优化碳纳米管的管径、管长、不同高分子以及含量等有望得到在固态染料敏化太阳能电池中性能更加优良的材料, 提高电池的能量转换效率。

## 参考文献

- [1] M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsuhira, Y. Kumashiro, Y. Takaoka, 'A dye sensitized  $\text{TiO}_2$  photoelectrochemical cell constructed with polymer solid electrolyte', *Solid State Ionics*, **1996**, 89, 263-267.
- [2] G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, K. G. Papadokostaki, P. Falaras, 'A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2002**, 149, 191-198.
- [3] S.X. Tan, J. Zhai, M.X. Wan, L. Jiang, D. B. Zhu, 'Polyaniline as a hole transport material to prepare solid solar cells', *Synth. Met.*, **2003**, 137, 1511-1512.
- [4] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, 'Fabrication of solid-state dye-sensitized  $\text{TiO}_2$  solar cells combined with polypyrrole', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, 55, 113-125.
- [5] H. Wang, C. C. Oey, A. B. Djurišić, K. K. Y. Man, A. Pandey, P. C. Chui, 'Titania bicontinuous network structures for solar cell applications', *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 023507.
- [6] N. Ikeda, T. Miyasaka, 'A solid-state dye-sensitized photovoltaic cell with a poly(N-vinyl-carbazole) hole transporter mediated by an alkali iodide', *Chem. Commun.*, **2005**, 1886-1888.
- [7] T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras, 'Binary polyethylene oxide/titania solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  photoelectrochemical cells', *Nano Lett.* **2002**, 2, 1259.
- [8] J. H. Kim, M. S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, N. G. Park, Y. S. Kang, 'Dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on composite polymer electrolytes containing fumed silica nanoparticles', *Chem. Commun.* **2004**, 1662.
- [9] H. W. Han, W. Liu, J. Zhang, X. Z. Zhao, 'A hybrid poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride)/ $\text{TiO}_2$  nanoparticle solid-state redox electrolyte for dye-sensitized nanocrystalline solar cells', *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1940-1944.
- [10] S. Iijima, 'Helical microtubules of graphitic carbon', *Nature* **1991**, 354, 56-61.
- [11] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J. M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, Y. H. Lee, 'Electrochemical properties of high-power supercapacitors using

- single-walled carbon nanotube electrodes', *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 387.
- [12] C. Niu, E. K. Sickel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, 'High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes', *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1480.
- [13] R. H. Baughman et al., 'Carbon nanotube actuators', *Science* **1999**, 284, 1340.
- [14] S. S. Han, H. M. Lee, 'Adsorption properties of hydrogen on (10,0) single-walled carbon nanotube through density functional theory', *Carbon*, **2004**, 42(11), 2169-2177.
- [15] A. D. Lan, A. Mukasyan, 'Hydrogen storage capacity characterization of carbon nanotubes by a microgravimetric approach', *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(33), 16011-16016.
- [16] J. Kong et al., 'Nanotube molecular wires as chemical sensors', *Science* **2000**, 287, 622.
- [17] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, 'Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy', *Nature* **1996**, 384, 147.
- [18] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, 'Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology', *Nature* **1998**, 394, 52.
- [19] P. Kim, C. M. Lieber, 'Nanotube nanotweezers', *Science* **1999**, 286, 2148.
- [20] B. H. Chen, H. C. Lin, T. Y. Huang, J. H. Wei, H. H. Wang, M. J. Tsai, T. S. Chao, 'Complementary carbon nanotube-gated carbon nanotube thin-film transistor', *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88(9), 093502.
- [21] A. B. Dalton, J. N. Coleman, et al. 'Controlling the optical properties of a conjugated co-polymer through variation of backbone isomerism and the introduction of carbon nanotubes', *J. Photochem. Photobiology A-Chem.* **2001**, 144, 31-41.
- [22] H. S. Woo, R. Czerw, S. Webster, et al. 'Organic light emitting diodes fabricated with single wall carbon nanotubes dispersed in a hole conducting buffer: the role of carbon nanotubes in a hole conducting polymer', *Synth. Met.* **2001**, 116, 369-372.
- [23] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, 'Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices', *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1281.
- [24] E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, 'Single-wall carbon nanotube/conjugated

- polymer photovoltaic devices', *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 112.
- [25] B. Pradhan, S. K. Batabyal, A. J. Pal, 'Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices', *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093106.
- [26] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, N. A. Kotov, D. Bonifazi, M. Prato, 'CNT-CdTe versatile donor-acceptor nanohybrids', *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2315-2323.
- [27] 沈广霞, 庄燕燕, 林昌健, "碳纳米管-聚合物复合材料的研究进展", 化学进展, **2004**, *16*(1), 21-25.
- [28] Y. T. Shieh, G. L. Liu, K. C. Hwang, C. C. Chen, 'Crystallization, melting and morphology of PEO in PEO/MWNT-g-PMMA blends', *Polymer* **2005**, *46*, 10945-10951.
- [29] L. F. Santos, L. M. Carvalho, F. E. G. Guimaraes, D. Goncalves, R. M. Faria, 'Electrical and optical properties of light emitting electrochemical cells using MEH-PPV/PEO : lithium-salt blends', *Synth. Met.* **2001**, *121* (1-3), 1697-1698.
- [30] E. M. Han, H. B. Gu, S. H. Jin, S. H. Lee, S. B. Moon, W. H. Kim, K. S. Lee, 'Light-emitting electrochemical cell (LEC) using polythiophene derivative', *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **2000**, *349*, 467-470.
- [31] A. Hagfeldt, M. Grätzel, 'Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems', *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 49.

## 第6章 结论与展望

本论文研究了三种不同电解质体系的染料敏化太阳能电池,分别对其中影响电池光电转化效率的因素进行了初步探讨,并通过增加光散射、金属掺杂、表面修饰、碳纳米管掺杂等分别改善了其性能。

### 1. 液态染料敏化太阳能电池

将混合溶剂热法制备的纳米  $\text{TiO}_2$  粒子用于染料敏化太阳能电池中表现出良好的性能。电池的短路电流和开路电压分别达到了  $21.62 \text{ mA/cm}^2$  和  $727.9 \text{ mV}$ , 能量转换效率为  $9.13\%$ , 比传统的以钛酸异丙酯为原料通过溶胶-凝胶法制得  $\text{TiO}_2$  电池的效率高  $7.5\%$ 。据我们了解,这是文献报道的以  $\text{TiCl}_4$  为原料制备  $\text{TiO}_2$  应用于染料敏化太阳能电池得到的电池效率最高值。

将混合溶剂热法制得  $\text{TiO}_2$  同溶胶-凝胶法制得的  $\text{TiO}_2$  以  $7/3$  的比例混合制备的  $\text{TiO}_2$  膜用于染料敏化太阳能电池时得到了比较任何单一一种  $\text{TiO}_2$  膜都高的能量转换效率。在  $100 \text{ mW/cm}^2$  的模拟太阳光下,电池的短路电流达到了  $23.46 \text{ mA/cm}^2$ , 分别比 Sol-gel- $\text{TiO}_2$  和 MST- $\text{TiO}_2$  提高了  $18.7\%$  和  $8.51\%$ 。

通过  $\text{TiO}_2$  膜中光散射层的设计提高了电池的性能。在 AM 1.5 模拟太阳光照射下用 N719 为染料,得到的染料敏化太阳能电池具有短路电流  $22.89 \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压  $737.3 \text{ mV}$ , 填充因子  $0.6121$ , 能量转换效率  $10.33\%$  的性能。

通过 3-丙氨基三乙氧基硅烷 (APTS) 表面修饰后,  $\text{TiO}_2$  的 HOMO 能级升高,降低了电子回传几率,同时减少了载流子复合,降低了暗电流,电池的能量转换效率提高了  $18.8\%$ 。

### 2. 固态碘化亚铜染料敏化太阳能电池

在碘化亚铜层掺入金属后,降低了其电阻率,提高了碘化亚铜的 HOMO 能级,使染料中空穴的注入效率提高,降低了电子空穴复合的几率。使电池的能量转换效率提高。三层银掺杂制备的染料敏化太阳能电池具有有短路电流  $11.32 \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压  $393.8 \text{ mV}$ , 填充因子  $0.599$  以及能量转换效率  $2.67\%$  的性能。其中能量转换效率比没有掺杂时提高了  $49.2\%$ 。

通过测定固态碘化亚铜染料敏化太阳能电池在空气、真空以及水蒸汽和氧气中短路电流、开路电压、填充因子和能量转换效率随时间的变化曲线,我们认为氧气的存在是电池在空气中不稳定的主要原因。

经过 APTS 修饰后的  $\text{TiO}_2$  电极用于固态  $\text{CuI}$  染料敏化太阳能电池时,光电转换效率比没有修饰的电池从 1.79% 提高到了 2.62%,同时表面修饰对稳定性没有任何影响。说明了 APTS 在表面修饰  $\text{TiO}_2$  电极提高电池性能方面的应用潜力。

### 3. PEO 类高分子聚电解质

固态聚电解质  $\text{PEO}/\text{LiI}/\text{I}_2$  经过 PMMA 接枝碳纳米管 (PMMA-g-MWNTs) 掺杂后,使染料敏化太阳能电池的能量转换效率提高了 4.8 倍。改善的原因之一是由于 PEO 结晶得到了抑制从而有利于电解质同敏化  $\text{TiO}_2$  的接触有利于电荷的传输,另外掺杂后电解质的 HOMO 能级提高,同样有利于空穴自染料传递至电解质。

另外,试验发现由于 PMMA-g-MWNTs 的独特性质,其掺杂较石墨掺杂和 C60 掺杂具有更加优异的电池性能。让我们看到了碳纳米管在染料敏化太阳能中的应用前景。经过材料和电池结构的设计,有望得到高能量转换效率的固态电解质染料敏化太阳能电池。

## 攻读博士学位期间发表和待发表的论文

1. Lao CF, Chuai YT, Su L, Liu X, Huang L, Cheng HM, Zou DC, 'Mix-solvent-thermal method for the synthesis of anatase nanocrystalline titanium dioxide used in dye-sensitized solar cell', *Sol. Energy Mater. Sol. cells*, 2005, 85, 457-465.
2. C.F. Lao, K. Sun, L. Huang, D.C Zou, 'Self-assembly of 3-aminopropyltrimethoxysilane to improve the efficiency of dye-sensitized solar cells', *Synth. Met.*, 2006, in press.
3. Zhen CG, Chuai YT, Lao CF, Huang L, Zou DC, Lee DN, Kim BH, 'Incorporation of electroluminescence and electrochemiluminescence in an organic light-emitting device', *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 093508.
4. X Zhang, ZC Li, CF Lao, DC Zou, FZ Lu, GQ Chen, FS Du, FM Li, 'New  $\beta$ -diketone-containing styrenic monomers and their polymers: Synthesis, keto-enol tautomerism and related fluorescence behavior', *Polymer*, 2006, 47, 3390.
5. Xiaodan Hu, Yutao Chuai, Fuzhi Wang, Chunfeng Lao, Lan Huang and Dechun Zou. 'Synthesis and electroluminescent properties of novel polystyrene derivatives with oligofluorene pendants', *Jpn. J. Appl. Phys I*, 2006, 45 (1B), 579-583.
6. Lao CF, Fan X, Zhang C, Huang L, Zou DC, 'Improvement of the efficiency by highly efficient light scattering titanium dioxide electrode in dye-sensitized solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. cells*, Submitted.
7. C.F. Lao, C. Zhang, K. Sun, L. Huang, D.C Zou, 'Improved efficiency of dye-sensitized solid-state solar cell by layer by layer self-assembly', *J. Appl. Phys.*, Submitted.
8. Lao CF, Fan X, Zhang C, Chen L, Huang L, Zou DC, 'Hybrid of PEO(polyethylene oxide) and Poly(methyl methacrylate)-dendrimer-carbon nanotube for solid-state solar cells', *J. Mater. Chem.*, Submitted.
9. Lao CF, Fan X, Zhang C, Chen L, Huang L, Zou DC, 'Improvement of the efficiency of solid-state dye-sensitized photovoltaic cells by metal doped copper iodide', *Appl. Phys. Letts.*, Submitted.

## 会议论文:

1. Lao CF, Sun K, Su L, Chuang YT, Huang L, Zou DC, Cheng HM, Improvement of the efficiency by high efficient light scattering titanium dioxide electrode in dye-sensitized solar cells. Poster Third International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE3), 2005, Japan.
2. 劳春峰, 郭贵全, 范兴, 张超, 汪长春, 邹德春, PMMA 接枝碳纳米管对固态染料敏化太阳能电池性能的影响研究, 第四届全国暨华人有机分子和聚合物发光与激光学术会议, 2005, 广州。
3. 胡小丹, 啜玉涛, 劳春峰, 黄兰, 邹德春。新型侧链型聚芴的合成及电致发光性能的研究, 全国高分子学术报告会, 2005, 北京。

## 致谢

本论文是在邹德春教授的悉心指导下完成的。五年来，我所取得的每一点进步，从开始的选题到试验设计、结果总结和论文写作无不凝聚着导师的心血和智慧。邹老师渊博的理论知识、灵活的思维、严谨的治学态度、极高的科研水平是我努力学习的榜样；邹老师诚信为本，淡薄名利、宽厚待人的学者风度是我学习的楷模。借此论文完成之际，谨向我的导师表示最衷心的感谢。

特别感谢本研究室的黄兰副教授。每当我遇到困难的时候，黄老师总是会伸出无私的援助之手。您对我的帮助和爱护我将永远铭刻在心。

在论文进行过程中，得到了物化中心程虎民教授的指导与帮助。我们用他提供的纳米二氧化钛成功制备了高效率的染料敏化太阳能电池。复旦大学高分子系的汪长春教授为我们提供了 PMMA 接枝碳纳米管，使我们就新的高分子聚电解质的研究工作得以顺利开展。为此，我表示深深的谢意。

感谢高分子系的曹维孝教授、李子臣教授、宛新华教授、陈尔强教授、贾欣茹教授、范星河副教授、杜福胜副教授、宋乃恒副教授在论文进行过程中对我的关心和帮助。

感谢景林老师在紫外光电子能谱、贺维军老师在电化学测试方面的帮助，同时分析测试中心的翁诗甫老师、贺晓然老师、章斐老师、孙玲老师、潘伟老师等在仪器测试方面提供的帮助。

衷心感谢本组的胡小丹师兄以及同级的啜玉涛同学，从实验室建设开始的共事经历让我从他们身上学到了很多；感谢实验室的范兴、陈琳、张超、甘宁、王福芝、初增泽、汤砚蔚等同学在试验中给予的帮助；感谢从实验室走出去的程志英、甄常刮、孙伟、孙凯、苏立、刘潇、廖琪等同学；感谢范艳萍在日常生活中的帮助。真诚的祝愿他们在今后的学习、工作和生活中一帆风顺，万事如意。

特别要感谢我的家人，他们在我读博士期间给予了我精神上的鼓励 and 物质上的帮助，使我能够安心完成学业。

最后对所有关心和帮助过我的老师、同学以及朋友表示深深的谢意！

劳春峰

2006 年 5 月于燕园