



北京大学

博士研究生学位论文

题目: 染料敏化太阳能电池效率
问题的研究

姓 名: 劳春峰
学 号: 10310891
院 系: 化学与分子工程学院
专 业: 高分子化学与物理
研究方向: 光电信息功能材料
导 师: 邹德春 教授

二〇〇六年五月

摘要

与硅光电池相比,染料敏化太阳能电池由于其制作工艺简单、材料来源丰富、成本低以及广阔的应用前景,引起了学术及产业界的极大关注。如何提高此类电池的光电转换效率和稳定性是相关研究领域里的重大科学技术难题。在液态电解质体系中,传统二氧化钛膜存在光生电子移动路径长、载流子复合严重的问题;在固态电解质体系中存在空穴注入效率和载流子迁移速度低的问题。本学位论文主要以染料敏化太阳能电池的光电转换效率为研究对象,通过采用改善二氧化钛纳米晶膜的载流子传输性能、降低载流子的复合几率、以及采用提高空穴传输材料的传输效率等手段,对染料敏化太阳能电池的光电转换效率与使用材料、电池结构、制备工艺的关系进行了系统的研究。

本学位论文共由6章组成,第一章全面地介绍了染料敏化太阳能电池的基本原理、研究历史以及研究现状。并重点介绍了有关如何提高光电转换效率的研究进展。最后阐述了本博士论文研究的立题设想和研究目标。

在第二章中集中介绍了关于采用不同方法合成的 TiO_2 及其粒径大小、 TiO_2 层电极结构对电池性能的影响的研究。我们首先研究了以 TiCl_4 为原料通过混合溶剂热法制备得到的纳米 TiO_2 的光电化学性质。当用它作为染料敏化太阳能电池的半导体电极时,电池的光电转换效率达到了 9.13%,是文献报道的采用以 TiCl_4 为原料制备的 TiO_2 为半导体电极的光电池的最高效率值,比采用以钛酸异丙酯为原料,通过溶胶-凝胶法制得 TiO_2 的光电池的相应值提高了 7.5%。性能提高的主要原因是 TiO_2 层对电池的光捕获效率的提高,同时由于最佳 TiO_2 膜厚降低,减小了载流子复合几率。另外,我们还通过将不同 TiO_2 粒子混合以及多层 TiO_2 膜结构设计,获得了具有强光散射性质的 TiO_2 电极,进一步提高了光电池的光电转换效率,其中具有多层结构的 TiO_2 膜的电池经过优化后,在 AM1.5 模拟太阳光照射下,其短路电流达到了 22.89 mA/cm^2 ,开路电压达到 737.3 mV,填充因子为 0.6121,能量转换效率达到了 10.33%。

第三章主要描述了关于在 CuI 层中掺杂金属层对固态电池性能的影响以及不同测试环境下电池的稳定性研究。研究表明在 CuI 层中掺杂金属

(Au/Ag/Cu/Al) 后的光电转换效率有不同程度的提升。掺杂三层 Ag 时得到了短路电流为 11.32 mA/cm^2 , 开路电压为 393.8 mV , 填充因子 0.599, 光电转换效率为 2.67% 的电池性能, 转换效率与无金属掺杂时相比提高了 49.2%。研究结果还表明金属掺杂可以改善载流子的正向传输特性, 提高 CuI 的 HOMO 能级, 降低空穴注入势垒, 从而提高电池的转换效率。通过测试 CuI 电池在不同测试环境下的稳定性表明空气中氧气的存在是电池稳定性降低的主要因素。

第四章主要介绍了关于有机物修饰 TiO_2 电极表面对电池光电转换效率的影响的研究。首次将自组装技术应用于在分子水平上改善 TiO_2 表面能级。其中 3-丙胺基三乙氧基硅烷 (APTS) 在提高电池效率方面表现出良好的应用前景。在液态染料敏化太阳能电池中, 与没有 APTS 修饰的 TiO_2 电极相比, 电池的效率提高了 18.8%; 在 CuI 固态电池中电池的光电转换效率提高了 46.4%。电池效率提高主要是由于 TiO_2 表面能级的升高, 降低了电子回传的几率, 从而减少了暗反应。

第五章主要介绍了将 PMMA 接枝碳纳米管掺杂 PEO 的聚电解质体系应用在染料敏化太阳能电池的研究。我们首次将 PMMA 接枝碳纳米管掺杂 PEO 的聚电解质体系应用在染料敏化太阳能电池中。实验结果表明, 掺杂后电池的短路电流、开路电压、填充因子和注入效率都有明显的提高。与没有掺杂 PMMA 接枝碳纳米管的体系相比, 电池的光电转换效率提高了 4.8 倍。性能改善的主要原因在于掺杂后有效抑止了 PEO 的结晶, 增强了电解质同染料敏化 TiO_2 电解的接触, 有利于电荷的传输; 同时提高了电解质层的 HOMO 能级, 降低了空穴注入势垒。

第六章对整个研究内容和主要结果进行了最终总结, 并就如何进一步提高染料敏化太阳能电池效率进行了展望。

关键词: 光散射, 混合溶剂热法, 金属掺杂, 表面修饰, PMMA-g-MWNTs

Researches on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells

Chunfeng Lao (Polymer Chemistry and Physics)

Directed by Professor Dechun Zou

This study concentrates on the efficiency improvement of DSSCs. Compared with Si-based photovoltaic cells, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted more and more attention due to their advantages including simple process technology, rich material sources, low cost, and wide applications. In liquid-electrolyte-type DSSCs, conventional TiO_2 films have some aspects that decrease their efficiency, such as the long pass for photo-induced electron moving from the excited state dye to the conducting FTO (F:SnO_2) layer, the strong carrier recombination, and so on. In solid-state DSSCs, the low hole injection efficiency and carrier mobility limit further lead to efficiency improvement. As such, we systemically investigate the influences of used materials, the solar cell structure, and the fabrication techniques on the efficiency of DSSCs by improving carrier mobility, reducing carrier recombination, and enhancing hole injecting efficiency.

This study contains six parts. In the first chapter, we introduce the theory, history, and actuality of DSSCs. Emphasis is given on researches that deal with the efficiency improvement of DSSCs. The objectives of this research are discussed at the end of the chapter.

The second chapter briefly discusses researches regarding the influence of several aspects on the performance of DSSCs, such as TiO_2 nano-particle synthesized by different methods, particle size, and the structure of TiO_2 layers. First, we investigate the photoelectric property of nano-crystalline TiO_2 synthesized through the mix-solvent-thermal method (MST) with TiCl_4 as precursor, the efficiency of DSSCs with this kind of TiO_2 as cathode electrode reached 9.13% and improved by 7.5% as compared to that which uses TiO_2 synthesized by the sol-gel method with $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ as the source material. This is the highest value ever reported for DSSCs fabricated with TiO_2 synthesized from TiCl_4 . The improvement can be attributed to the improved light-harvest-efficiency based on the high light scattering ability of TiO_2 layer, and reduced carrier recombination due to the decreased TiO_2 film thickness. Besides this, we come up with TiO_2 electrode with strong light scattering by mixing TiO_2 with different particle sizes or designing it with multi-layer structures. These approaches can further improve the efficiency of DSSCs. Under the irradiation of simulated AM 1.5 light, the optimized DSSCs with multi-layer-structure TiO_2 show a short-circuit photocurrent density, open-circuit photovoltage, fill factor, and energy conversion efficiency which reach the value of 22.89 mA/cm^2 , 737.3 mV, 0.6121, and 10.33%, respectively.

The third chapter discusses the influence of metal doping layers in CuI film on the

performance of CuI-based solid-state DSSCs and the stability of this kind of DSSCs in different atmospheres. The results show that doping Au, Ag, Cu, and Al to the CuI layer can improve the energy conversion efficiency up to some extent. The best performance is achieved with a three-layer Ag doped cell. The short-circuit photocurrent density, open-circuit photovoltage, fill factor, and energy conversion efficiency are 11.32 mA/cm², 393.8 mV, 0.599, and 2.67%, respectively. The energy conversion efficiency is improved by 49.2%. Experiments reveal that doping metal could improve hole mobility, enhance the HOMO level of CuI layer, facilitate hole injection, and ultimately lead to improvement in efficiency. The stability data show that oxygen was the key factor causing the instability of CuI-based solid-state DSSCs.

The fourth chapter discusses the influence of TiO₂ electrodes modified with organic compounds. The self-assembly method is introduced for the first time to adjust the energy level of TiO₂ in DSSCs. Three kinds of organic compounds are tried, among which (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTS) is the most effective. The overall conversion efficiency of liquid-type and CuI-based solid-state DSSCs is improved by 18.8% and 46.4%, respectively. This improvement can be attributed to the energy level changes at the surface of the TiO₂ film which can decrease the back reaction of holes with electrons in the conducting band of TiO₂.

The fifth chapter discusses the effects of the hybrid of PMMA-graphed-multi wall nanotubes (PMMA-g-MWNTs) doped in PEO as solid-state polymer electrolyte. PMMA-g-MWNTs doped PEO electrolyte is used for the first time for the improvement of cell performance. The results show that after the hybrid with PMMA-g-MWNTs, the short-circuit photocurrent density, open-circuit photovoltage, fill factor, and energy conversion efficiency of DSSCs are greatly improved. The efficiency is improved by a factor of 4.8 times. It is found that the addition of PMMA-g-MWNTs can depress the crystallization of PEO, thereby improving the film quality of the CuI layer as well as regulating the HOMO level for hole injection.

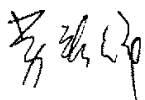
The sixth chapter contains the conclusion and recommendations for future studies on the improvement of the efficiency of DSSCs.

Key words: dye-sensitized solar cells, titanium oxide, light scattering, mix-solvent-hydrothermal method, surface modification, PMMA-g-MWNTs

北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

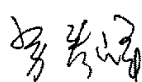
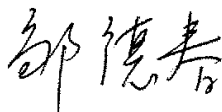
本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名：  日期：2006 年 6 月 22 日

学位论文使用授权说明

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：
按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；
学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
在不以赢利为目的的前提下，学校可以公布论文的部分或全部内容。

（保密论文在解密后遵守此规定）

论文作者签名：  导师签名： 
日期：2006 年 6 月 22 日

版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以任何方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。

第1章 染料敏化太阳能电池的研究现状和立体设想

1.1 太阳能电池

1.1.1 能源

能直接或者通过转换而获取某种能量的自然资源统称为能源。能量广义上讲是“产生某种效果（变化）的能力”。到目前为止，人们认识的能量有以下几种：机械能、热能、电能、辐射能、化学能和核能^[1]。

化石燃料是现在能源的主流，但是因为储量的限制和不可再生性，在未来几十年后其应用将受到很大的限制。所以在 21 世纪可再生能源的开发利用变得尤为重要。可再生能源包括太阳能、风能、地热能、生物质能、海洋能、水能等，其中太阳能由于其资源丰富，无须运输费用和对环境的友好性受到越来越多的关注。

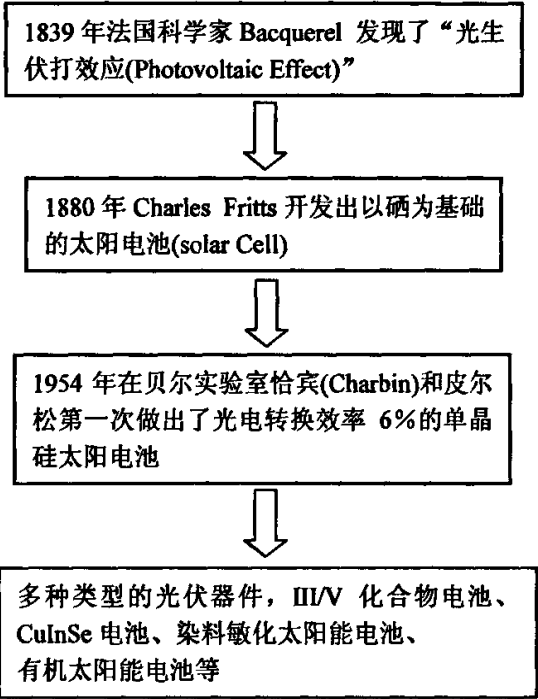
太阳能是太阳内部连续不断的核聚变反应产生的能量。尽管太阳辐射透过大气层到达地表的能量仅为其总辐射能量（约为 $3.75 \times 10^{26} \text{W}$ ）的 22 亿分之一，但已高达 $1.73 \times 10^{17} \text{W}$ ，即太阳每秒照射到地球上的能量相当于 500 万吨煤，相当于现在世界每秒消耗能量的 10^4 倍（以 160 亿吨标准煤每年计）。具有能量转换效率 10% 的太阳能电池覆盖全球表面的 0.1% 将完全满足人类的能源需求^[2]。

太阳能的利用现在为止主要集中在以下几个方面^[3]：太阳能热系统、太阳能建筑学、热电系统、热化学和光化学系统、制氢以及太阳能电池等。

电能是应用最广的二次能源，电力工业既是国民经济的基础产业和“先行产业”，又是技术密集、资本密集和资源密集型行业，在能源工业中起着举足轻重的作用。因此其他能源转换为电能尤其迫切，目前的发电方法主要有火力发电（占全球总发电量的 65%）、水力发电（18%）和核电（17%）。由于环境因素和设备限制，主流发电技术受到一定的制约。太阳能电池由于设备简单，转换效率高（单晶硅 $> 15\%$ ）在航空航天领域取得了很大的应用。

1.1.2 太阳能电池

➤ 发展历程



➤ 太阳能电池工业发展现状

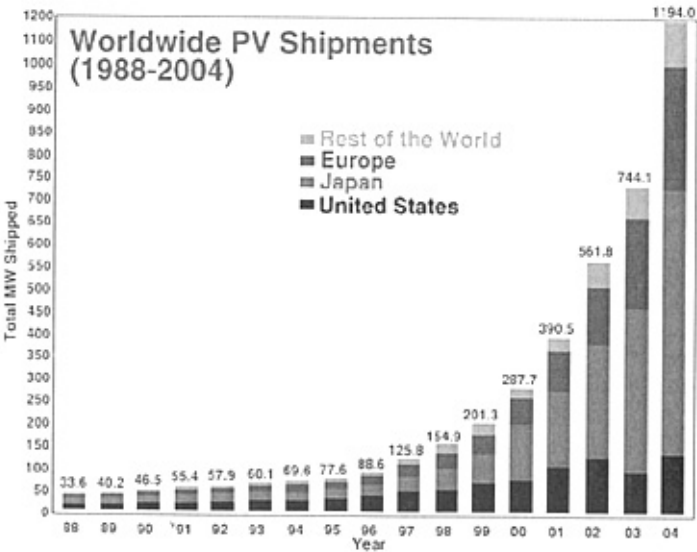


Figure 1.1.1^[4]. Photovoltaic annual module shipments as reported by the industry. Shipments for U.S., Japan, Europe, and rest-of-world sectors have been identified.

太阳能电池的发电量已经超过了 1GW，销售额超过了 100 亿美元，太阳能电池的产量以及在世界分布如图 1.1.1 所示。在过去 10 年来电池产量以 30% 的年增长率稳步增长，并且增速还在逐渐增加。相信随着相关技术的发展和成本的进一步降低，太阳能电池会在整个电力系统中占到更大的比例。

➤ 太阳能电池的主要分类及基本原理

按照材料体系，太阳能电池可以分为无机、有机和无机有机掺杂三种。

1. 无机太阳能电池

无机太阳能电池一般由以下几个部分构成，如图1.1.2所示。Base 层、重掺杂的发射层、防反射涂层、顶接触条、被表面电场层(BSF)以及背面金属接触层。BSF层的引入降低了表面复合速率有利于电池电流的提高并能在电池的背面收集所产生的载流子。同时提高了短路电流和开路电压。

无机半导体的工作原理如图 1.1.3 所示，当太阳光照射到半导体上时，一部分光子同组成半导体的原子价电子碰撞产生电子-空穴对。在半导体内 p-n 结形成的势垒电场作用下，电子驱向 n 区，空穴驱向 p 区，从而使得 n 区有过剩的电子，

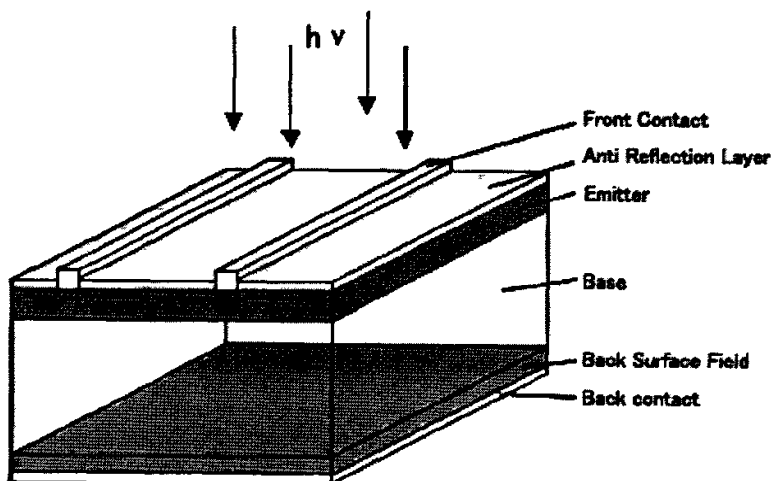


Figure 1.1.2^[5]. Scheme of typical Si-based solar cell.

p 区有过剩的空穴，在 p-n 结附近形成与势垒电场方向相反的光生电场。光生电场的一部分除抵消势垒电场外，还使 p 型层带正电，n 型层带负电，在 n 区与 p 区之间的薄层产生光生伏打电动势。若分别在 p 型层和 n 型层焊上金属引线，接通负载，则外电路便有电流通过。如此形成的一个个电池元件，把它们串、并联起来，就能产生一定的电压和电流，输出功率。

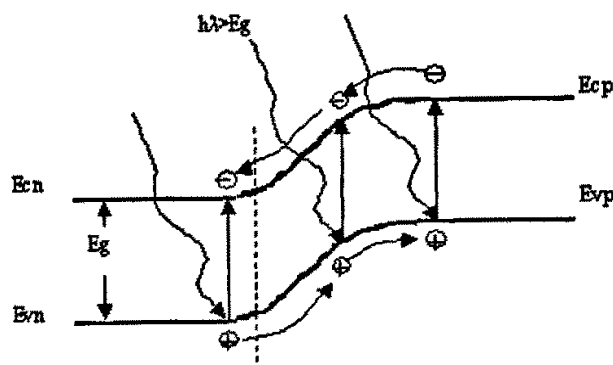


Figure 1.1.3. Energy band scheme of silicon pn-junction solar cell. Where E_{cp} , E_{vp} , E_{cn} , E_{vn} are the energy levels of the conducting band of p-type silicane, valence band of p-type silicane, conducting band of n-type silicane, and valence band of n-type silicane, respectively.

无机太阳能电池主要包括硅太阳能电池（单晶、多晶和非晶）和化合物半导体电池。硅太阳能电池仍是目前工业上应用最广的一种，占太阳能电池产量的90%以上。

2. 有机半导体太阳能电池

有机半导体太阳能电池的发展基本同无机半导体太阳能电池同步，但是受限于低效率在开始的几十年内发展缓慢。1906 年，Pochettino 等研究了蒽的光电性质；1958 年 Kearns 和 Calvin 等研究了酞菁镁的光电性质并检测到了 200 mV 的光电压。但直到 1986 年 C.W. Tang^[6]研究出了双层的效率接近 1% 的有机太阳能电池这个领域才引起研究者进一步的兴趣。近几年有机太阳能电池的研究主要

集中于以下几个方面:

- 1) 单层器件, 如单晶或非晶的五并苯
- 2) 双层器件, CuPc/PV、CuPc/C60 以及高分子的体系 MEH-PPV/PCBM 等
- 3) 多层器件, 参考电致发光 (LED) 中能级匹配的思想选择材料, 实现器件更有效的电荷分离和载流子的传输
- 4) 异质结结构, 包括体相的异质结以及最近研究比较多的分子水平上的异质结^[7-10]

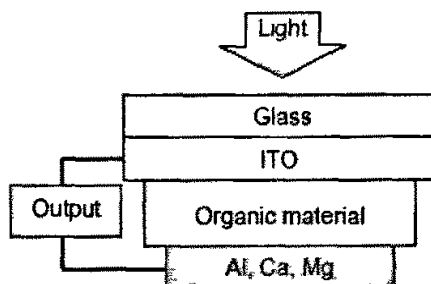


Figure 1.1.4^[11] Scheme of a typical organic PV device.

有机太阳能电池主要包括透明电极 (ITO 或者薄的金属层)、有机层以及对电极三部分, 如图 1.1.4 所示。下面简单阐述有机太阳能电池的工作原理。

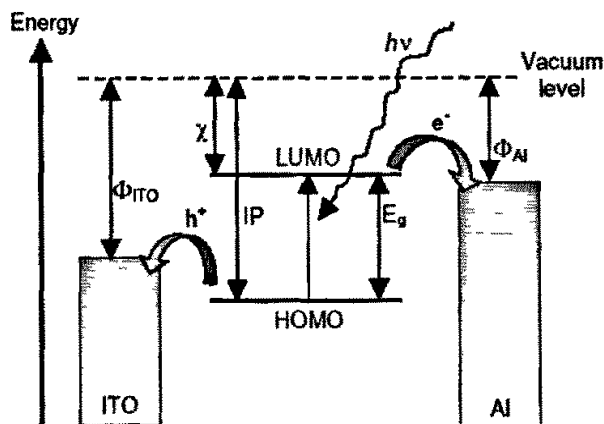


Figure 1.1.5^[11] Energy levels and light harvesting. Φ : workfunction, χ : electron affinity, IP: ionization potential, E_g : optical bandgap.

如图1.1.5所示,有机层吸收光后有机分子从HOMO(最高占有轨道)跃迁到LUMO(最低空轨道)形成激子,同时在基态形成空穴,伴随着电子的释放过程激子变回到基态,在功函不同的两个电极形成的内建电场的作用下,电子移动到低功函的金属电极,空穴到达高功函的ITO电极从而实现电荷的分离。

3. 有机无机掺杂太阳能电池

除了染料敏化太阳能电池外,还有 P3EBS/TiO₂^[12]、MEH-PPV/TiO₂^[13]等系列,在此不一一赘述。

1.2 染料敏化太阳能电池(DSSC)

1.2.1 染料敏化太阳能电池的发展历史

1887年,维也纳大学的 Moser 首次报道了染料敏化的光电效应。这个研究结果很快被应用于照相领域从而发明了彩色照相。20世纪60年代研究者发现将染料吸附于单晶半导体的表面可以产生光伏效应,但是受表面吸附染料限制此类电池光利用效率低从而具有很低的光电转换效率(不到0.5%)。

在染料敏化半导体方面的突破出现于1976年^[14]。Tshubomura 等用多孔的多晶 ZnO 代替单晶半导体吸附染料,增加了染料的吸附和光的吸收,使电池的光电转化效率达到1.5%,比基于单晶 ZnO 的电极提高了一个数量级。

瑞士洛桑联邦高等工业学院(EPFL)的 M. Grätzel 教授自上世纪80年代开始致力于 TiO₂ 颗粒和光电极染料敏化纳米晶薄膜电池的研究。其研究在1991年取得重大突破^[15]。以 TiO₂ 纳米晶为负极, Ru 配合物 RuL₂[(μ-CN)Ru(CN)(bpy)₂]₂ (L=2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)为敏化剂, I₂/LiI 为氧化还原电解质和 Pt 做正极组装的电池,在 AM 1.5 (AM, air mass, 大气质量)模拟太阳光下获得了7.1%的光电转化效率,漫反射太阳光下效率为12%,单色光下光电转换效率超过了80%;1993年,Grätzel 等再次报道了光电转换效率达10%的染料敏化太阳能电池^[16];2000年^[17]他们制备的小面积染料敏化太阳能电池(0.25 cm²)达到了开路电压0.795V,短路电流19.4mA/cm²,填充因子0.71,光电转换效率11.0±0.5%的水平。已经到了可以工业化应用的程度。

由于液态电解质中染料脱附以及电池封装等问题带来的限制, 电池寿命成为此类电池工业应用的难题。因此, 代替液态电解质的固态和半固态电解质逐渐成为新的研究热点。

1.2.2 染料敏化太阳能电池的电池结构和工作原理

➤ 电池结构

染料敏化太阳能电池的基本结构如图 1.2.1 所示, 主要包括 FTO (F 掺杂 SnO_2) 导电玻璃、染料敏化 TiO_2 纳米晶膜、电解质层以及 Pt 或者石墨的对电极。

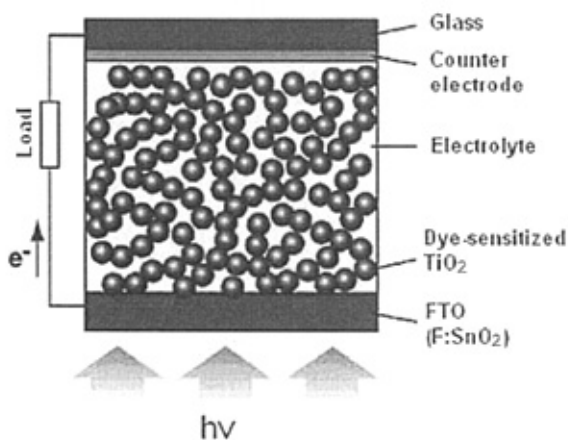
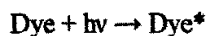


Figure 1.2.1. Device representation of dye-sensitized solar cell.

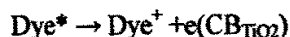
➤ 工作原理

图 1.2.2 是染料敏化太阳能电池的工作原理示意图, 当电池工作时, 主要发生以下几个过程:

- (1) 染料 (Dye) 受光激发由基态跃迁到激发态(Dye^*)

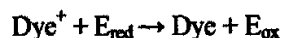


- (2) 激发态染料将电子注入 TiO_2 的导带(CB_{TiO_2}), 同时自身变为氧化态



- (3) TiO_2 导带中的电子通过导电玻璃传到外电路

- (4) 氧化态的染料分子被电解质中的还原性物质(E_{red})还原



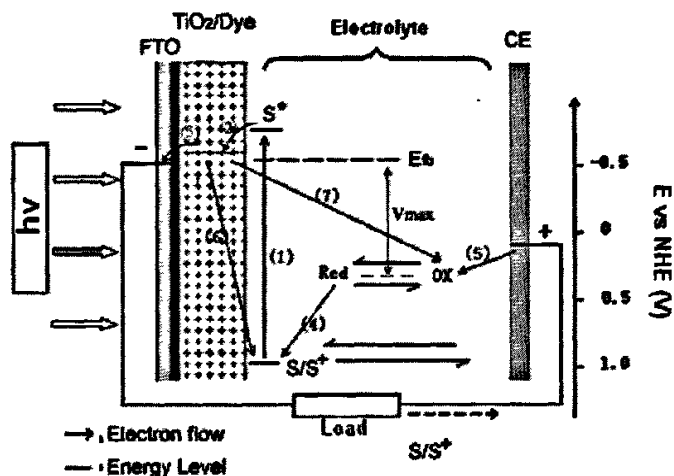
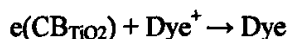


Figure 1.2.2. Principle of operation and energy level scheme of DSSCs. V_{max} , maximum voltage; E_b , energy of flat band.

- (5) 被染料氧化的电解质(E_{ox})扩散到负极(CE)的表面得到电子再生



- (6) 导带中的电子很容易和氧化态的染料复合, 是暗反应的主要来源, 降低电池的效率



1.2.3 染料敏化太阳能电池中的基本概念

1. 光电转换效率

外量子效率^[18] $\Psi(\lambda)$, 定义为外电路中产生的电子数(N_e)和入射的光子数(N_p)的比值:

$$\Psi(\lambda) = N_e / N_p$$

通常最常用的是单色光下的量子效率, 即入射光子-电子转换效率(monochromatic incident photo-to-electron conversion efficiency, IPCE), 定义为单位时间内外电路中产生的电子数和单位时间内单色光的入射光子数的比值。IPCE 是衡量材料光电转换的重要参数。根据染料敏化太阳能电池中电流的产生过程, IPCE 可以表

示为:

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_i(\lambda) \times \eta_c(\lambda)$$

其中, $LHE(\lambda)$ 为电极的光捕获效率 (Light Harvesting Efficiency), $\phi_i(\lambda)$ 为电子从激发态的染料到 TiO_2 的导带的注入效率, $\eta_c(\lambda)$ 为电子经过纳米晶 TiO_2 层到达 FTO 玻璃的电子收集效率。 $\phi_i(\lambda) \times \eta_c(\lambda)$ 称为内量子效率, $LHE(\lambda)$ 同时受到染料和 TiO_2 电极的影响, 通过改变 TiO_2 层的厚度和光散射条件, 可以改变同一种染料的光捕获效率。

在实际测量中, 一般通过测定在一定光强的单色光照射下的短路光电流 (J_{sc}) 来计算 IPCE,

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 \times J_{sc} (\mu A / cm^2)}{P_m (W / cm^2) \times \lambda (nm)}$$

其中 P_m 为入射光功率。

2. 电池工作曲线

IPCE 反映了单色光下的光电转换效率, 而只有通过电池的工作曲线, 即输出光电流-光电压的变化曲线才能全面衡量在实际光线照射下电池的工作能力。

图 1.2.3 是一个典型的太阳能电池工作曲线。

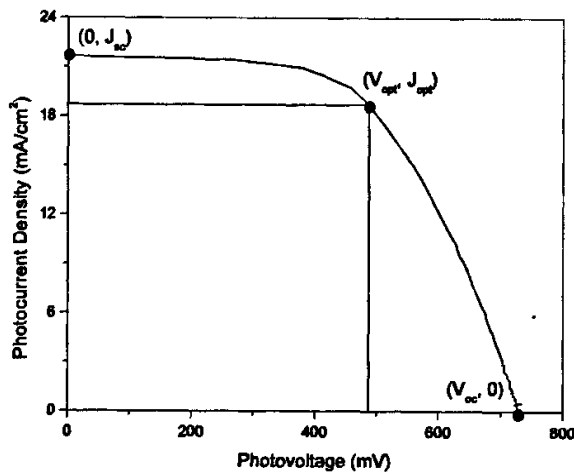


Figure 1.2.3. Photocurrent-voltage characteristic of typical photovoltaic cells.

图中各点和符号代表的物理意义为:

J_{sc} , Short-Circuit Photocurrent, 短路光电流;

V_{oc} , Open-Circuit Photovoltage, 开路光电压;

J_{opt} , V_{opt} 分别代表最大输出功率时的电流和电压。

除此外, 还有两个物理量常用来表示电池的性能:

填充因子(Fill Factor, ff), 电池具有最大输出功率时的光电流 I_{opt} 和开路光电压 V_{opt} 的乘积与 J_{sc} 和 V_{oc} 乘积的比值, 式子表示为:

$$ff = \frac{J_{opt} \times V_{opt}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

能量转换效率(Overall Conversion Efficiency, η), 电池的最大输出功率和入射的光功率(P_{in})的比值, 表示为:

$$\eta = \frac{J_{opt} \times V_{opt}}{P_{in}}$$

1.2.4 影响染料敏化太阳能电池效率的因素以及提高的途径

影响染料敏化太阳能电池效率的因素很多, 并且在很多情况下多种因素共同作用, 下面从电池材料和器件设计角度综述一下最新的研究进展。

► 多孔半导体薄膜

通常情况下, 多孔半导体薄膜由金属氧化物的纳米粒子构成, 在染料敏化太阳能电池中起着支撑染料、接收电子和提供空间传递电荷的作用, 至少应该满足以下几点^[19]:

- 能级匹配, 半导体的导带可以允许激发态的染料注入电子;
- 足够大的比表面积, 从而可以吸附大量的染料;
- 电子在薄膜中有较快的传输速度, 从而减少薄膜中电子与电解质中的电子受体的反应。

在染料敏化太阳能电池中, 可以使用的半导体纳米材料很多, 如金属硫化物、硒化物、钙钛矿以及钛、锡、锌、钨、铅、锑、铁、铈等金属的氧化物^[20-25]。在

这些半导体中 TiO_2 的光电性能最好。同时 TiO_2 是一种宽禁带半导体（禁带宽度为3.2 eV），作为光电化学电极时稳定性好，并且无毒，制备简单，价格便宜。

TiO_2 有三种晶型：锐钛矿(Anatase)、金红石(Rutile)和板钛矿(Brookite)。锐钛矿是在染料敏化太阳能电池中应用最成功的一种晶型。板钛矿不容易制备并且在高温处理的过程中很容易变成锐钛矿（ $\sim 650^\circ\text{C}$ ）。金红石是热力学上最稳定的一种晶型，锐钛矿和板钛矿分别在 915°C 和 750°C 不可逆的变为金红石，但是金红石在染料敏化太阳能电池中的应用并不成功^[26]。主要是因为金红石纳米颗粒呈棒状结构，相同的体积下比表面积小于锐钛矿，同时由于粒子之间间距的变大使电子传输速率降低。另外一个原因是金红石禁带宽度比锐钛矿小0.2 eV，光稳定性差。

制备纳米晶 TiO_2 的方法很多。如惰性气氛缩合^[27]、 TiCl_4 高温氧化^[28]、金属钛的氧化—水热合成^[29]、电子束沉积、化学气相沉积^[30-31]、烷氧基钛或四氯化钛的水热法^[32]以及溶胶—凝胶法等。其中溶胶—凝胶法是染料敏化太阳能电池中应用最广的一种方法。

溶胶—凝胶法制备胶体一般包括以下几个步骤^[33]

- a. 水解沉积（在0.1M硝酸下水解）
- b. 成胶（ 80°C 加热）
- c. 热压使晶粒增长（ $200\sim 250^\circ\text{C}$ ）

另外在doctor-blading或者丝网印刷成膜之前，一般向胶体中加入高分子如聚乙二醇等，它同时起稳定胶体和调节纳米晶膜孔径的作用。加入的高分子越多，孔径越大。另外烧结温度对孔径也有较大的影响，在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 范围内，纳米粒子开始收缩；而在 400°C 烧结平均孔径从15nm增大到20nm。即小孔数量减少，同时孔径分布朝大孔径方向发展。 500°C 以后，孔径分布不再变化。

TiO_2 电极的研究热点主要集中于制备有序膜和 TiO_2 电极的表面修饰。

从有利于电荷的传输来看，最有利的膜结构是彼此平行排列的纳米管或者纳米棒^[34]垂直排列在FTO导电玻璃的表面（图1.2.4）。这种排列有利于载流子在孔和介孔膜中的扩散，使之比较容易到达 TiO_2 膜的表面，同时消除了界面的影响。纳米管或者纳米棒一般通过模板反应^[35]或者水热合成^[36]制备。Alivisatos等^[37]报道了在CdSe纳米粒子和聚噻吩的有机无机掺杂电池中由纳米棒构成的薄膜比无规排列的纳米粒子有更好的光电转换性能。但是并无利用 TiO_2 有序膜提高染料敏

化太阳能电池效率的报道。

研究表明, TiO_2 薄膜中存在大量的表面态, 表面态能级位于禁带之中, 束缚电子在薄膜中的运动, 使传输时间增长, 从而增加了同电解质的复合速率, 降低了染料敏化太阳能电池的光电转换效率^[38-39]。

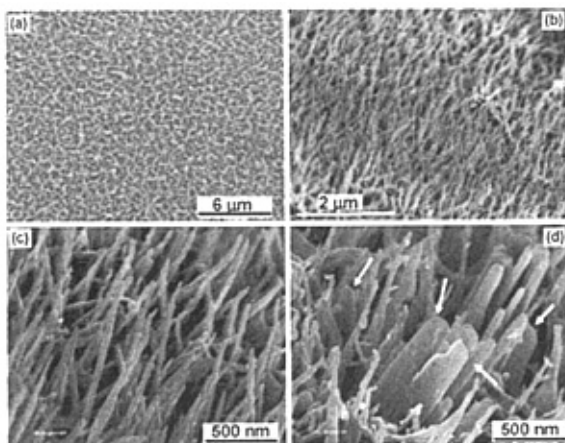


Figure 1.2.4.^[36] SEM images of large arrays of oriented TiO_2 -based nanotubes prepared at 150 °C. (a) A low magnification, face-on SEM image of the films after 6 h of reaction. (b), (c) SEM image of a 60° tilted sample after 6 h with different magnification. (d) Curled foils (arrows) in transition to nanotubes after 3 h.

为了减少表面态引起的电子复合, 最常用的方法是在 TiO_2 表面包裹其他无机纳米氧化物形成核-壳结构。Taketo等^[40]用氧化镁修饰 TiO_2 纳米晶, 增加了电池的效率 and 稳定性。Diamant等^[41]报道了一种能调节纳米晶电极电子性质的核壳结构纳米多孔电极, 采用 Nb_2O_5 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 SnO_2 等不同禁带宽度的半导体材料包覆在 TiO_2 的表面形成了表面偶极层, 从而改变了 TiO_2 的导带电位。

有机物修饰 TiO_2 电极的报道比较少。Grätzel等^[16]用4-叔丁基吡啶浸泡染料敏化后的 TiO_2 电极, 在AM 1.5的模拟太阳光下开路电压增加了200 mV。2003年, 他们用硫氰酸胍同 $\text{cis-Ru(II)(NCS)}_2\text{L}_2$ ($\text{L}=2, 2'$ -bipyridyl-4, 4'-dicarboxylic acid)(俗称N3或Ru535)染料共吸附在 TiO_2 纳米晶电极的表面, 有效的提高了电池的效率^[42]。他们认为性能改善的原因是硫氰酸胍屏蔽了染料之间的库仑力从而有利于染

料的吸附。

另外用铜系金属离子^[43]、 Ag^+ ^[44]、 Sr^+ ^[45]对 TiO_2 电极表面进行修饰在一定程度上也起到了减少复合提高效率的作用。

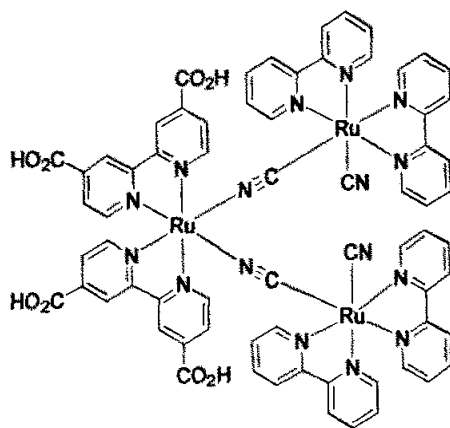
► 常见的敏化剂

作为染料敏化太阳能电池中的能量吸收载体和电荷分离的驱动力来源,理想的染料需要满足以下几个条件:

- 宽光谱相应, 可以吸收 $<920\text{nm}$ 的所有光
- 染料分子含有键合基团, 如羧基、磷酸基等, 可以比较牢固的键合在半导体氧化物的表面
- 能级匹配。激发态能够向半导体氧化物的导带高效率注入电子, 但同时能级差不能太大, 防止过多的能量损失; 足够高的还原电势使其氧化态容易在电解质中被还原
- 稳定性好, 可以禁得起 10^8 的氧化还原过程(对应于20年的寿命)

自1991年Grätzel染料敏化太阳能电池引起广泛研究注意以来, 敏化剂主要分为以下三种体系

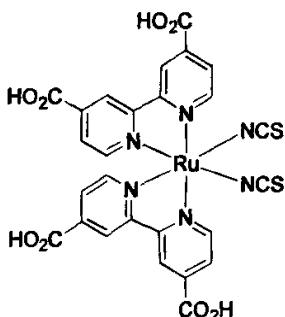
1. 钌或者铱等为中心离子的配合物



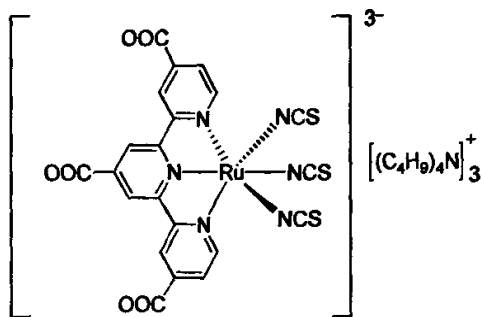
1, $\text{Ru(dcbpy)}_2[(\mu\text{-CN})\text{Ru(CN)(bpy)}_2]_2$

1991年Grätzel报道的染料敏化太阳能电池中所用染料是意大利科学家Amadelli等在1990年合成的三核钌联吡啶配合物(化合物1)。结构式如图所示,

合成此化合物的目的在于展示天线—敏化剂功能以及比较单核同多核配合物在光物理和光电化学性质方面的优劣。由于他们无法制备高比面积的纳米 TiO_2 电极,报道的 IPCE 很低 ($\sim 3\%$)。但他们预言了该染料吸附到 Grätzel 发展起来的高比面积二氧化钛电极上后经过优化必能产生很好的结果。一年后,Grätzel 等在 Nature^[15]上报道了他们用该染料得到的划时代的高效率。在模拟太阳光下,总能量转换效率为 7.1—7.9%,在漫反射日光下,总能量转换效率达到了 12%。从此掀起了染料敏化太阳能电池的研究热潮。



2, $\text{Ru(dcbpy)}_2(\text{NCS})_2$



3, Ru(tctpy)(NCS)_3

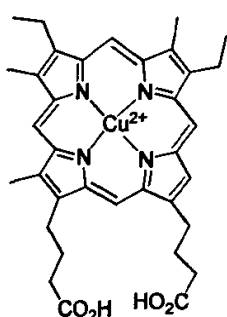
1993 年,Grätzel 小组研究了配合物敏化剂 $\text{cis-Ru(dcbpy)}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$ and SCN^-) 的光电转换性质^[16],其中染料 $\text{Ru(dcbpy)}_2(\text{NCS})_2$ (化合物 2) 敏化的 TiO_2 纳米晶电极在 480—600nm 范围内 IPCE 超过了 80%,在 AM 1.5 的模拟太阳光下得到了短路光电流 17 mA/cm^2 ,开路光电压 720 mV 以及能量转换效率 10% 的电池性能。

1997 年开始,Grätzel 小组利用三联吡啶合成了一系列的黑染料^[46-47],黑染料使近红外区和红外区的光捕获效率增加,从而改善了纳米晶太阳能电池的能量转换效率,其中 $\text{Ru(Htcterpy)(NCS)}_3$ (化合物 3) 表现出最优异的性能。光电流产生的起始波长为 920 nm,随着波长的蓝移,IPCE 逐渐增大,到 700 nm 以后,IPCE 达到 80% 的平台。如果除掉导电玻璃的反射和吸收,可见光区的 IPCE 接近 100%。在 AM 1.5 模拟太阳光照射下,染料敏化太阳能电池的能量转换效率达到了 10.4%。他们认为下一步应该用 *p*-羧酸苯基取代三联吡啶的 4, 4', 4'' 位置,这样可以大幅度增加 700-900 nm 范围内的摩尔消光系数,进一步增强近红外区的光电响应^[47-48],从而进一步改善电池的性能。他们预测这样做可以使光电流增加到 28

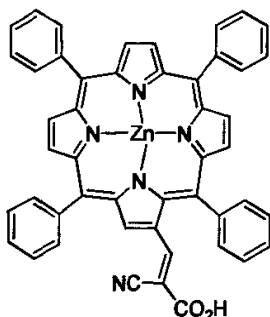
mA/cm^2 左右,从而使总能量转换效率提高15%。

由于吸收光谱宽、理想的氧化还原性质和氧化态的高稳定性,钌的联吡啶配合物是目前在染料敏化太阳能电池中应用最有效的一类敏化剂。下一代的钌染料敏化剂应该是发展新的表面键合方式^[49],以及通过改变配体进一步增大吸光范围和调节配体的氧化还原电势从而延长激发态的寿命^[50]。

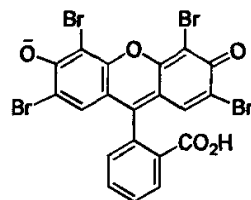
中心原子除钌外,其他原子,如钨^[51]、铁^[52]等也曾有过做染料敏化剂的报道。其中的钨配合物比钌配合物在长波长光吸收更强, $\text{Os}(\text{dcbpy})_2(\text{CN})_2$ 在相同的试验条件下甚至具有比 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ 更好的光电转换性能。



4, 卟啉铜



5, Zn-3



6, Eosin Y

另外一类配合物是卟啉类天然叶绿素类染料^[53]以及酞菁类染料^[54]。1993年Grätzel小组用卟啉铜(化合物4)为敏化剂,电池的IPCE在400 nm处为83%,在AM 1.5模拟太阳光下,染料敏化太阳能电池的性能为:短路电流 $9.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$,开路电压520 mV,能量转换效率2.6%。2005年同样是Grätzel小组^[55]用卟啉锌(化合物5, Zn-3)作为敏化剂制作的太阳能电池在463 nm处的IPCE达到了89%,如果考虑到导电玻璃的反射和吸收,在此波长下,光-电子实现了完全转化。电池的性能参数为:短路电流 $13.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$,开路电压610 mV,填充因子0.7,能量转换效率5.6%。这是卟啉类染料敏化太阳能电池目前的最佳性能。

2. 有机染料

相比于配合物染料而言,有机染料选材范围宽,容易通过结构的设计实现对吸收波长的控制、以及使其能级更好的与半导体氧化物电极匹配。在染料敏化太

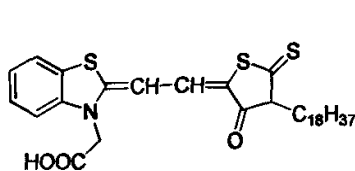
阳能电池中应用比较成功的有机染料主要有以下几类:

1) 天然颜料和色素

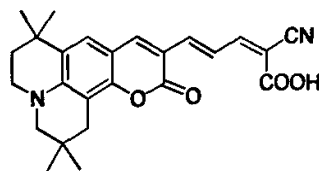
这类材料的应用是仿生以及光化学发展的产物。在染料敏化太阳能电池中报道的主要有3种: 花染料^[56]、曙红类^[57-59]以及花青素类^[60]。其中曙红Y (化合物6) 用于敏化ZnO太阳能电池在100 mW/cm²的模拟太阳光照射下得到了2.0%的能量转换效率^[61]。

2) 具有一定共轭结构的有机分子

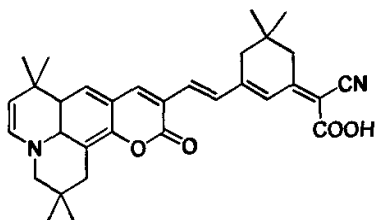
在合成有机染料方面, 日本的Arakawa组^[62-67]以及我校黄春辉教授组^[68-70]做了比较多的工作。Arakawa组应用比较成功的化合物结构式下图所示(化合物7-10), 其中



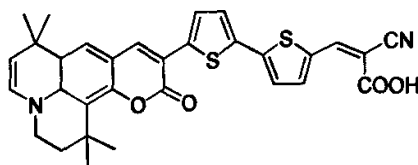
7, Mb(18)-N



8, coumarin-2



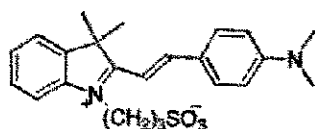
9, NKX-2753



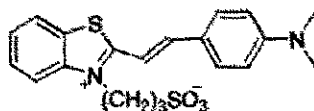
10, NKX-2677

化合物NKX-2677(化合物10)共吸附DCA(脱氧胆酸)用作染料敏化剂同时在电解液中加入4-叔丁基吡啶后可以显著提高开路电压和填充因子, 电池的能量转换效率达到了7.5%。

黄春辉等将具有D(电子给体)– π (π 共轭体系)–A(电子受体)结构的二阶非线性染料改性后用于染料敏化太阳能电池。将半菁染料BTS(化合物11)敏化到酸处理的TiO₂纳米晶膜上, 得到了超过15mA/cm²的光电流和2.1%的能量转换效率。采用IDS(化合物12)作敏化剂时, 电池的能量转换效率可以达到4.8%。



11, BTS



12, IDS

3. 半导体量子点 (Quantum Dot)

半导体量子点如InP、CdSe、CdS以及PbS等在p-i-n型电池、染料敏化TiO₂电池以及有机电池中获得了一定的应用^[71-74]。其中，在染料敏化太阳能电池中取代染料敏化TiO₂电极的作用。敏化通过将多孔TiO₂电极在半导体量子点的胶体溶液吸附或者在TiO₂膜上直接制备实现。比较传统染料量子点染料有以下三个优点：

- ✓ 通过调节粒子的大小来控制其吸光特性；
- ✓ 若用于固态染料敏化太阳能电池中可以与固态空穴传输层形成异质结构；
- ✓ 由于‘Inverse Auger Effect’，可以使量子效率大于1。

现在关于半导体量子点机理的探讨比较多。其中，Weller^[72]的研究表明TiO₂电极经过三层PbS敏化处理后，IPCE在350-900 nm范围内都比没有敏化的电极有了很大的提高。TiO₂-PbS-CdS电极在9 mW/cm²的460 nm激光照射下，具有开路电压400 mV，短路电流1.8mA/cm²，填充因子0.45的性能，但是稳定性不够。试验证明经过一定的表面修饰可以使稳定性得到提高。

➤ 电解质

1. 液态电解质

液体电解质中常见的有机溶剂有：腈类(如乙腈、甲氧基丙腈等)、酯类(碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和γ-丁内酯等)。这些有机溶剂具有对电极化学惰性、电化学窗口宽、不易导致染料的脱附和降解、适用的温度范围宽等优点。此外，它们也具有较高的介电常数和较低的粘度，能满足无机盐在其中的溶解和离解，并且溶液具有较高的电导率。其中乙腈由于对纳米多孔膜的浸润性和渗透性很好、介电常数大、粘度低、对许多有机物和无机物的溶解性好、对光、热、化学试剂等

十分稳定等优点，是液体电解质中最常用的一种有机溶剂。

在染料敏化太阳能电池中，一般选用 I_2 和 LiI 作为氧化还原电解质，其浓度对电池性能的影响很大。较大的 I^- 离子浓度可以快速将氧化态染料还原，从而有效的抑制 TiO_2 电极表面的电子与氧化态染料的复合，另外， TiO_2 导带中的电子与电解质中的氧化性组分 I_3^- 的反应是暗反应很重要的一个来源，是影响光电压的重要的动力学因素^[75]。开路光电压与复合速率具有以下关系

$$V_{oc} = \left(\frac{kT}{e} \right) \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{cb} k_{et} [I_3^-]} \right)$$

其中， I_{inj} 为注入电子流， n_{cb} 为导带中的电子浓度， k_{et} 为注入电子与 I_3^- 的反应速率常数， $[I_3^-]$ 为纳米晶膜表面 I_3^- 的平衡浓度。 I_3^- 离子浓度增大时，从式中看出开路电压下降。然而随着 I_3^- 离子浓度的增加，短路光电流和填充因子都增大。所以要想获得最佳的能量转换效率， I^- 和 I_3^- 离子浓度有最佳值。通常选择 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} I^- + 0.05 \text{ mol dm}^{-3} I_3^-$ 作为氧化还原电解质。

另外，电解液中的阳离子对电池性能也有比较大的影响。在含有 NBu_4I 的电解质中，IPCE为80%，而在含有 LiI 的电解质中，IPCE为97%。通常选择在染料敏化太阳能电池中加入 Li^+ 。关于其性能改善的解释很多，一种认为 Li^+ 的加入可以使 TiO_2 膜上染料的吸收红移^[76]从而提高了IPCE，还有一种认为吸附不同的阳离子会使 TiO_2 的导带能级发生不同的移动从而电池的性能也有不同^[77,78]。

最近将咪唑碘盐离子液体用于电解质的研究比较多^[67, 76, 79, 80]。咪唑类阳离子不但可以吸附在纳米 TiO_2 颗粒的表面，而且也能在纳米多孔膜中形成稳定的Helmholz层，阻碍了 I_3^- 与纳米 TiO_2 膜的接触，降低了电子在纳米 TiO_2 颗粒表面的复合，从而大大提高了电池的填充因子和光电转换效率。此外，增大碘盐中阳离子的体积，会导致阳离子对 I^- 的束缚力减弱。这样，一方面可提高碘盐在有机溶剂中的溶解度，从而可提高 I^- 的浓度；另一方面因阳离子对 I^- 的束缚力减弱， I^- 的还原活性和在有机溶剂中的迁移速率将会增强。两者均有利于提高氧化态染料 $Ru(III)$ 再生为基态 $Ru(II)$ 的速率，使得在连续光照条件下，基态 $Ru(II)$ 仍能保持高浓度，从而有利于光的吸收和染料的稳定。

2. 固态电解质

液态电解质已经达到了超过10%的能量转换效率,但是很多缺点却限制了它的进一步应用,如:液态电解质容易导致染料的脱附、溶剂与密封剂的反应使封装变得困难等。所以研究者很早就开展了对固态电解质的研究。作为固态电解质材料要求满足三个条件:

- 其能级同染料敏化太阳能电池中的其他组成材料匹配,
- 具有比较好的导电性,
- 另外,在染料的吸光范围内没有吸收或者很弱,或者能将吸收的光的能量传递给 TiO_2 。

经过十几年的发展,固态电解质研究主要集中于无机p型半导体、有机空穴传输材料和高分子电解质三种类型,下面分别就当前的进展展开论述。

无机p-型半导体

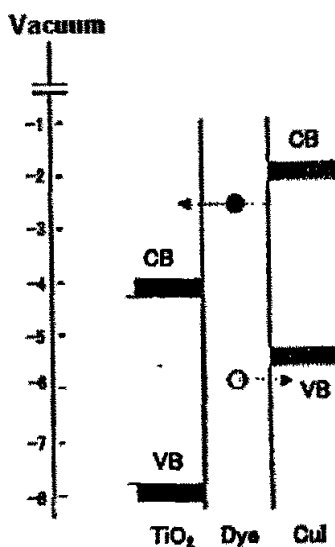


Figure 1.2.5. Energy level scheme of CuI-base DSSCs.

现在应用比较成功的是 Cu(I) 盐类,如 CuI 、 CuBr 以及 CuSCN 等。1995年,Kennakone等^[81]以 CuI 为空穴传输材料制备了全固态染料敏化太阳能电池,在日光和模拟太阳光照射下分别得到了 2.5 mA/cm^2 和 1.8 mA/cm^2 的短路光电流。图1.2.5是 CuI 用作空穴传输材料的能级示意图。激发态的染料将电子注入 TiO_2 的导

带,同时染料将空穴注入到CuI的价带中,实现电荷的分离。1998年,Tennakone等^[82]将染料换为更加高效的Ru535,在5 mW/cm²的模拟光照射下短路电流1 mA/cm²,开路电压大约600 mV,能量转换效率为6%;在100 mW/cm²的强光照射下也有4.5%的能量转换效率。但是电池的衰减很快。实验证明,在CuI溶液中加入硫氰酸咪唑盐MeiSCN^[83]或THT^[84]作结晶抑制剂,有效的抑制了CuI的结晶,增强了CuI同敏化的TiO₂电极之间的接触,有利于电荷的传输,从而提高了染料敏化太阳能电池的效率,同时稳定性也得到了提高。

2000年Kennakone等^[85]等用4CuBr 3S(C₄H₉)₂作固态电解质,在AM 1.5模拟太阳光照射下得到了短路电流4.3 mA/cm²,开路电压400 mV的电池性能。4CuBr 3S(C₄H₉)₂比CuBr具有更低的熔点,同时便于同染料敏化的TiO₂电极形成良好的接触。

O'Regan等自1995年开始CuSCN作为空穴传输材料的研究^[86-88]。2002年他们发表在Chem. Mater的文章中^[89]用Degussa P-25 TiO₂为原料经过压力作膜,溶于丙基硫醚中的CuSCN滴加到染料敏化后的TiO₂膜上,得到的电池在100 mW/cm²的模拟太阳光下短路电流8 mA/cm²,开路电压600 mV,能量转换效率2%。Tennakone等^[90]也得到了类似的结果。

有机空穴传输材料

1998年,Grätzel组^[91]报道了一种螺二芴的化合物OMeTAD,如图1.2.6所示,掺杂N(PhBr)₃SbCl₆和Li[(CF₃SO₃)₂N]后用作空穴传输层,Ru535为敏化剂的染料敏化电池最大IPCE达到了33%。染料的再生过程如图所示,染料受光激发后将电子传递到TiO₂的导带,同时将空穴传递到螺二芴化合物中得到再生。当时报道的能量效率在9.4 mW/cm²光强下为0.74%。之后在2001年,他们^[92]通过在OMeTAD中加入4-叔丁基吡啶来抑制载流子的复合,在AM 1.5模拟光的照射下得到了短路电流5.1 mA/cm²,开路电压超过900 mV,能量转换效率2.56%的电池性能。

另外的研究^[93]表明,通过在用于敏化的染料溶液中加入银离子,大大提高了开路电压和短路电流。试验证明,AgNO₃中的银离子在吸附的过程中可以同染料中的硫氰酸根配位形成络合物,增强了染料的吸附从而提高了光的捕获效率。

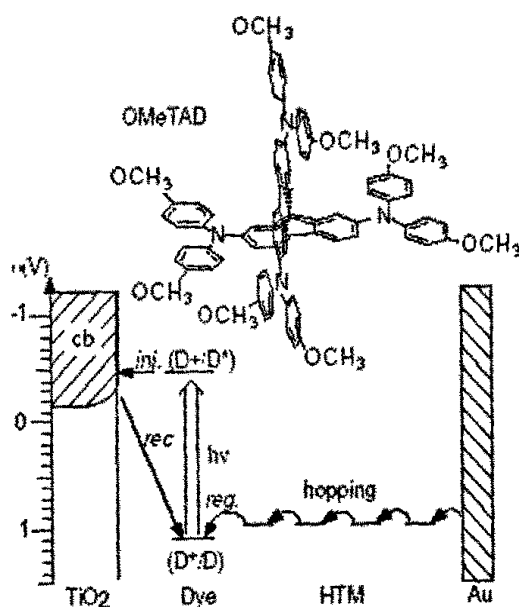
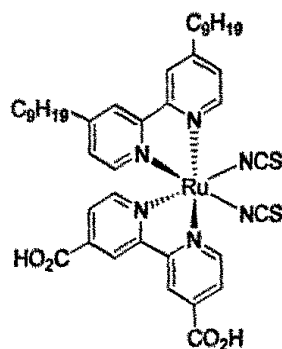


Figure 1.2.6.^[91] Scheme for the electron-transfer processes (inj., injection; reg., regeneration; rec., recapture; hopping) occurring in the dye-sensitized heterojunction. Also shown are the approximate redox potentials and band energies of the different components.

如果用化合物13所示的染料分子来敏化 TiO_2 电极,可以使效率进一步提高^[94],染料分子通过羧基与 TiO_2 键合,通过长的疏水链增强了与OMeTAD孔穴传输材料作用,更有利于电荷的传递。得到的电池效率高达4%。



化合物 13, Z907

高分子固态电解质

高分子由于其导电性和不容易同 TiO_2 纳米粒子形成良好接触的限制,在染料敏化太阳能电池中单独用作空穴传输材料的研究报道并不多见。Grätzel等^[95]用聚(4-十一烷基-2,2'-二噻吩)作为空穴传输材料的电池短路电流 $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。也有聚苯胺^[96-98]和聚吡咯^[99]用于电解质的报道。制备的电池短路电流均在微安级,能量转换效率很低。

在极性高分子中加入离子盐可以增加高分子的导电性, 将其用于染料敏化太阳能电池的空穴传输层比单一高分子化合物效率有了很大的提高。Miyasaka等^[100]报道了在聚乙烯基吡唑(PVK)中加入KI作固态电解质, 电池效率在1/4和1个太阳光(AM 1.5)下分别为2.4%和2.0%。下图是电池的结构。

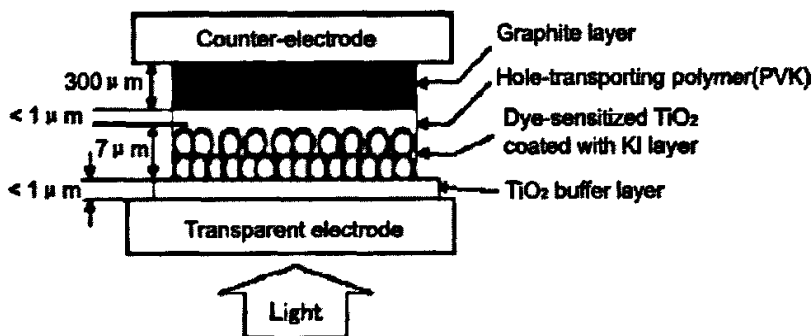


Figure 1.2.7.^[100] Schematic structure of a solid-state dye-sensitized solar cells using PVK as the hole transporting layer.

这种结构的设计使KI容易渗入到染料敏化的TiO₂电极内部从而形成了良好的接触, 比高分子层覆盖更有利于氧化态染料的再生。

聚氧化乙烯(PEO)是另外一类非常重要的高分子电解质。1973年, Wright等^[101]发现PEO与碱金属盐络合体系具有离子导电性, 从而揭开了固态聚合物电解质SPE(Solid Polymer Electrolyte)的研究序幕。后来Armand等^[101-102]充实和发展了前人的工作, 把PEO与碱金属盐体系应用于电池研究中, 使聚合物电解质在学术研究和产业应用上都引起了人们极大的重视。

由于PEO极易结晶, 不但影响导电性同时影响了高分子电解质同染料敏化TiO₂电极之间的接触。Falaras等在2002年^[103]尝试在PEO/LiI/I₂的体系中加入TiO₂纳米颗粒用作固态电解质, 用Ru535敏化的TiO₂电极作负极, 得到了能量转换效率为0.96%的电池。TiO₂填料加入后改变了PEO的形貌, 降低了结晶度, 增加了表面的粗糙度, 同时TiO₂把高分子链分割为网格的结构更有利于I⁺/I₃⁻在其中的传输。通过优化固态电解质的组成, 他们把效率提高到了4.2%^[104] (在65.6 mW/cm²的模拟光照射下, 短路电流7.2 mA/cm², 开路电压0.664 V, 填充因子0.58)。武

汉大学赵兴中等^[105]通过在上述电解质体系中加入一定量的聚偏氟乙烯 (PVDF) 使电解质的离子导电性增加了两个数量级, 能量转换效率提高到4.8%。另外, 2004年, Kim等^[106]对二氧化硅掺杂的PEO聚电解质进行了研究, 制备了能量效率为4.5%的染料敏化太阳能电池。

3. 准固态电解质 (quasi-solid-state electrolyte)

染料敏化太阳能电池中电解质为液态时电池稳定性不够, 固态电解质的效率相对比较低, 准固态电解质因为具有较高的效率和比较好的稳定性成为近几年的研究热点。

准固态电解质主要包括凝胶电解质和离子液体类电解质。

凝胶电解质在锂电池、氧化还原型薄层超电容以及多色光学视窗方面取得了很大的应用^[115]。凝胶电解质由溶剂和胶凝剂组成。溶剂是常规的有机溶剂或者离子液体。凝胶的形成通过小分子的交联反应或者高分子溶胀得到。

通过小分子交联反应制备凝胶电解质电池的过程如图1.2.8^[116]所示: 首先将染料敏化太阳能电池的电极固定好, 然后注入电解液和胶凝剂, 通过加热等方法使混合物凝聚形成三维的高分子网络结构。

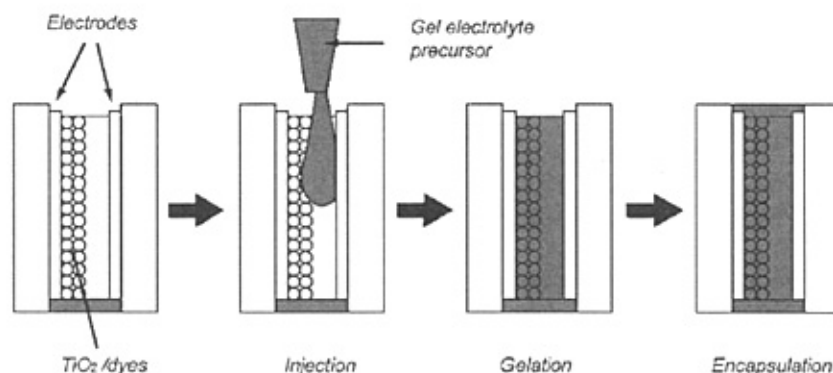
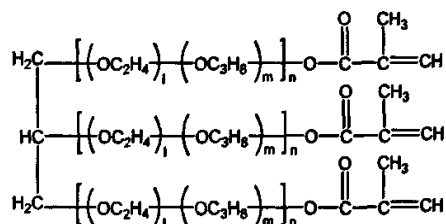


Figure 1.2.8.^[116] Process for fabrication of quasi-solid DSSCs.

小分子交联剂通过物理^[117-119]或化学交联^[120-124]形成凝胶电解质。其中化合物14在AIBN (2,2'-二偶氮异丁腈) 的引发下加热聚合形成的凝胶电解质染料敏化太阳能电池开路电压0.78 V, 短路电流14.8 mA/cm², 填充因子0.70, 能量转换效率

8.1%^[135], 基本达到了液态染料敏化太阳能电池的水平。高分子溶胀形成凝胶的有PEO (聚氧化乙烯)^[125]和PVDF-HFP (聚偏氟乙烯-六氟丙烯)^[126]等。



14, poly(ethylene oxide-co-propylene oxide) trimethacrylate (oligomer)

Table 1.2.1 Different kinds of ionic liquids that were used in dye-sensitized solar cells as components of electrolyte.

Solvent	Electrolyte	Overall Conversion Efficiency (η) (AM1.5)	Dye
EMIm-F-2.3HF	0.9M DMHImI, 30mM I ₂	2.1% ^[107]	Ru535
PMIL/EMIDC	0.1 M I ₂ , 0.1 M LiI, 0.45	6.6% ^[109]	Z-907
N (v/v=13:7)	M NMBI		
C12MImI	I ₂ (0.65M)	~2% ^[110]	Ru535
C11MImI	I ₂ (0.65M)	~1.7% ^[110]	Ru535
EMIm-TFSA	1.5 M PMIL, 0.15 M I ₂ , 0.1 M LiI, 0.5 M TBP	4.5%(9mm×5mm) [111] 2.7%(100mm× 100mm)	Ru535
EMImDCA	<i>t</i> -BPy = 1M, LiI = 0.5M EMImI=1.3M I ₂ =0.18M	5.5% ^[112]	Z-907
(Bu2MeS)I	(Bu2MeS)I:AgI:I ₂ = (1:0.03:0.05)	3.1% ^[113]	N719
EMImSeCN	0.15 M K(SeCN) ₃ , 0.1 M GuSCN, 0.5 M MBI	7.5% ^[114]	Z-907+3-phe nylpropionic acid

EMIm-F-2.3HF, 1-ethyl-3-methyl imidazolium Fluoride;

PMIL, 1-methyl-3-propylimidazolium Iodide;

EMIDCN, 1-methyl-3-ethylimidazolium dicyanamides; GuSCN, guanidinium thiocyanate;

DMHImI, 1,2-dimethyl-3-hexylimidazolium iodide;

C11MimI, 1-undecyl-3-methylimidazolium iodide;

C12MimI, 1-dodecyl-3-methylimidazolium iodide;

EMIm-TFSA, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide ;

NMBI, *N*-methylbenzimidazole; TBP, 4-*tert*-butylpyridine
EMImDCA, 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide;
EMISecN, 1-ethyl-3-methylimidazolium selenocyanate.

离子液体因为具有高的热化学稳定性、低蒸汽压、不易燃和高离子导电性等优点^[107-108]受到研究者的极大关注。离子液体用于染料敏化太阳能电池始于1996年。Papageorgiou等^[109]报道了用甲基-己基-咪唑碘盐(MHIMI)(室温下液态)为电解液的染料敏化太阳能电池,电池具有很好的稳定性。但是由于离子液体的高粘度限制了碘化物的扩散导致电流很低。之后又发展了很多系列的离子液体电解质,表1.2.1中总结了部分离子液体用作电解质或者溶剂时染料敏化太阳能电池的能量转换效率。

➤ 对电极

染料敏化太阳能电池中的电子经过TiO₂和外电路后到达对电极,在对电极附近同I₃⁻离子或者空穴反应将其还原。在固态电解质中常用Au或者Pt作对电极;而液态或者准固态电池中常用Pt或者碳作对电极。Pt电极稳定性好,同时可以催化I₃⁻的还原,显著提高电池的光电转换性能^[16];同时可以通过反射增加光被染料捕获的效率。为了降低成本,经常采用镀一层Pt在导电玻璃上的做法。试验证明溅射沉积2-10 nm厚度的Pt即能起到上述作用,增加Pt层的厚度对电池的输出性能影响不大^[127]。利用活性炭可以达到类似甚至更优的性能^[128-129]。溅射Pt薄膜在其他基底如不锈钢、镍、铜、铝以及柔性衬底上也有报道^[127]。

为了进一步增加电池的光电流,Nelles等提出了‘Tandem’结构^[130],电池顶部较小的TiO₂纳米粒子吸附红染料,中间采用半透明的Pt电极,底部二氧化钛粒径较大,吸附黑色染料,底部染料敏化TiO₂层除了吸收没有被吸收的光线外同时还有光散射的作用用以进一步提高光的捕获效率,用这种结构制作的凝胶电解质电池性能优于单一染料吸附的电池,在AM 1.5模拟光照射下,短路电流21.1 mA/cm²,能量转换效率达到了10.5%。

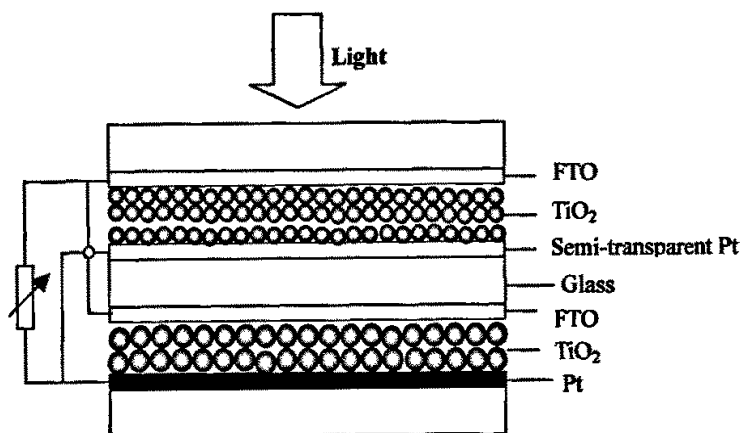


Figure 1.2.9. The cross-sectional illustration of the tandem cell.

1.2.5 染料敏化太阳能电池的主要研究方向及研究单位

➤ 研究方向

1. 电池的性能、稳定性和寿命

现在液态染料敏化太阳能电池小面积的效率已经超过了11%^[131]，但是距离理论效率15%还有一定的距离，所以很多的实验室研究集中于1.2.4节中所述的各项影响因素进行试验进一步提高其效率。另外，大面积电池的效率相对来说比较低，目前报道的面积 $>1\text{cm}^2$ 的最高效率在4—8.2%^[131-133]之间，所以很多工艺放大的问题需要解决。稳定性和寿命的研究对液态电池来说尤为重要，各主要研究组在性能研究的同时对寿命也有少量的研究报道，但是不够系统。

准固态的研究现在主要集中于寻找新的凝胶体系，最近特别是离子液体类电解质引起了广泛关注。现在报道的效率已经达到了6—8%并有望进一步提高。关于寿命和稳定性的报道比较少。

固态染料敏化太阳能电池的空穴传输材料现只有亚铜盐、OMeTAD、TPD系列^[134-135]以及几种高分子体系，效率只有3—6%，所以研究主要集中于提高现有材料体系的效率和寻找新的材料体系。

2. 机理研究

机理研究集中于载流子的注入、传输以及复合,通过测量一些物理量随频率或者时间的变化实现。常用的试验手段有强度调制光电流谱(IMPS)^[136-144]、强度调制光电压谱(IMVS)^[142,145-146]、电化学阻抗谱(EIS)^[142,147-152]以及测量瞬态光电流^[136,147,153-161]和光电压^[161-162]随时间的变化。理论上讲,各种测试方法得到的数据可以互相转换。

➤ 主要研究单位列表

国外研究机构

1. 瑞士联邦高等工业学院(EPFL): Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland.
2. 美国国家可再生能源实验室(NREL): National Renewable Energy Laboratory, USA
3. NIMC: National Institute of Materials and Chemical Research, Japan (former name of PCRC/AIST).
4. INAP: Instit fur Angewandte Photovoltaik GmbH, Germany.
5. ECN: Energy research Center of the Netherlands, Netherlands.
6. Imperial College, Department of Chemistry.
7. 日本大阪大学(Osaka Univ.)
8. L  clanche S.A, Swiss.
9. Solaroinix, Swiss; <http://www.solaronix.com>.
10. Uppsala Univ., Sweden.
11. ISC: Ishihara Sangyo Co. Ltd., Japan.
12. 澳大利亚STA 公司; <http://www.sta.com.au>
13. 美国Konarka公司; <http://www.konarka.com>
14. 日本富士公司; <http://www.fujitv.co.jp>
15. 日本日立公司(Hitachi, Japan)

Table 1.2.2.^[132] Performance characteristics of dye-sensitized solar cells in the world.

Institute	Cell size (cm ²)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	Fill factor	η (%)	Light source
EPFL	0.31	18.20	720	0.73	9.6	AM 1.5
EPFL-NREL	0.17	18.60	740	0.73	10.0	AM 1.5
Uppsala University,	1.00	30.40	610	0.37	6.9	ELH lamp
Uppsala/EPFL ^a	—	20.50	721	0.74	10.4	AM 1.5
ISC	0.50	14.20	630	0.71	6.3	AM 1.5
Osaka University,	0.50	3.90	570	0.67	6.1	21 mWcm ⁻²
NREL	0.25	17.90	756	0.68	9.2	AM 1.5
NIMC	0.13	14.50	698	0.71	7.2	AM 1.5
EPFL-NIMC	0.21	15.20	780	0.71	8.4	AM 1.5
INAP	144.0	—	—	—	7.0	AM 1.5

国内主要研究机构

- 1. 北京大学邹德春研究组
- 2. 北京大学黄春辉研究组
- 3. 北京大学蔡生民研究组
- 4. 中国科学院理化技术研究所张宝文研究组
- 5. 中国科学院化学研究所林原领导的研究组
- 6. 中国科学院等离子体物理研究所
- 7. 浙江大学
- 8. 东南大学
- 9. 中国科学院物理研究所孟庆波研究组
- 10. 武汉大学

其中

- 中科院等离子所电池的效率
- 小面积电池（0.2cm²）光电转换效率达8.95%（AM 1.5）；
- 单片电池（面积4×0.75cm²）光电转换效率达7.7%（AM 1.5）；
- 大面积（从10cm×10cm到15cm×20cm）电池，光电转换效率达5%以上。

1.3 立体设想

染料敏化太阳能电池由于具有制作工艺简单、材料来源丰富、成本低等优点

引起了学术界和产业界的广泛关注。但同时一些问题的存在限制了此类电池的工业化应用。其中,能量转换效率同传统硅电池相比是一个不利的因素,因此对效率问题的研究尤为迫切。

在染料敏化太阳能电池中, TiO_2 纳米晶电极和电解质对电池的性能起着至关重要的作用,本学位论文拟围绕上述两个影响因素,通过增加染料敏化 TiO_2 电极的光捕获效率,降低光生电子同氧化态染料以及电解液中氧化性组分或者空穴的复合,提高载流子在固态电解质中的传输速率等方法,提高电池的能量转换效率。具体研究思路如下:

1. 探索新方法制备得到的二氧化钛粒子在染料敏化太阳能电池中的应用

由于纳米二氧化钛在染料敏化太阳能电池体系中起了至关重要的作用,而现在我国在制备纳米 TiO_2 方面有自己的专利技术,将这些技术应用在上述电池体系中并评价其性能具有很重要的现实意义。我们学校胶体化学实验室通过混合溶剂热法制备了粒径大小可控,分布窄的纳米 TiO_2 。试验中发现这类 TiO_2 在成膜的过程中有自聚集现象,这样形成的膜可能会增加光散射有利于光吸收从而提高电池的效率。

2. 设计制备具有强光散射性能的 TiO_2 电极

通过调节 TiO_2 粒径分布以及设计多层结构 TiO_2 膜,有望把光更好的限制在染料敏化的 TiO_2 电极内,从而提高光利用效率。

3. 金属掺杂碘化亚铜层

在固态碘化亚铜染料敏化太阳能电池中, CuI 层的导电性不高以及能级匹配不合理是限制这类电池效率的瓶颈。希望通过在 CuI 层中掺杂不同的金属的方法,提高其空穴导电能力,从而改善电池的光电转换效率。

4. 有机物表面修饰二氧化钛电极

无机氧化物修饰 TiO_2 电极形成核壳结构的文献报道较多,表面修饰在一定程度上可以消除表面态,抑制暗反应的发生。有机物修饰 TiO_2 电极选材范围广,并且可以因为作用力不同在不同程度上修饰 TiO_2 电极。硅烷化试剂用于自组装的研究比较多,有望在修饰 TiO_2 电极方面起到一定作用。

5. PMMA接枝碳纳米管掺杂PEO聚电解质

PEO类聚电解质在锂电池中广泛应用,并且在染料敏化太阳能电池中得

到了很多的关注。PEO聚电解质由于PEO的结晶和空穴传输能力较弱，用其制备的固态染料电池效率偏低，PMMA接枝后的碳纳米管保持了碳纳米管的良好导电性同时和PEO可以较好的共混。它的加入有望提高电解质层的导电性从而提高染料敏化太阳能电池的效率。

参考文献

- [1] 黄素逸编著, *能源科学导论*, 中国电子出版社(北京), 1999.
- [2] M. Grätzel, 'From space to earth: The story of solar electricity', *Nature* 2000, 403, 363.
- [3] 世界能源理事会编, 阎季惠等译, *新的可再生能源-未来发展指南*, 海洋出版社(北京), 1998.
- [4] L. L. Kazmerski, 'Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview' *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2006, 150, 105-135.
- [5] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock, 'Photovoltaic materials, history, status and outlook' *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 2003, 40, 1-46.
- [6] C.W. Tang, 'Two-layer organic photovoltaic cell' *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48, 183.
- [7] U. Stalmach, B.d. Boer, C. Videlot, P.F.V. Hutten, G. Hadzioannou, 'Semiconducting diblock copolymers synthesized by means of controlled radical polymerization techniques', *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 112, 5464.
- [8] (A) F.C. Krebs, M. Jørgensen, 'Controlling the energy levels of conducting polymers. Hydrogen versus fluorine in poly(dialkylterphenylenevinylene)s' *Macromolecules* 2002, 35, 7200; (B) F.C. Krebs, H. Spanggaard, N. Rozlosnik, N.B. Larsen, M. Jørgensen, 'Synthesis, properties, and Langmuir-Blodgett film studies of an ionic dye terminated rigid conducting oligomer', *Langmuir* 2003, 19, 7873.
- [9] (A) A.M. Ramos, M.T. Rispens, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, 'A poly(p-phenylene ethynylene vinylene) with pendant fullereness', *Synth. Met.* 2001, 119, 171; (B) A.M. Ramos, M.T. Rispens, J.K.J. van Duren, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, 'Photoinduced electron transfer and photovoltaic devices of a conjugated polymer with pendant fullerenes', *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 6714.
- [10] F. Zhang, M. Svensson, M.R. Andersson, M. Maggini, S. Bucella, E. Menna, O.

- Inganäs, 'Soluble polythiophenes with pendant fullerene groups as double cable materials for photodiodes', *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1871.
- [11] H. Spanggaard, F. C. Krebs, 'A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83, 125.
- [12] Q. Q. Qiao, J. T. McLeskey, Jr. 'Water-soluble polythiophene/nanocrystalline TiO₂ solar cells' *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 153501.
- [13] H. Wang, C. C. Oey, A. B. Djurišić, M. H. Xie, Y. H. Leung, K. K. Y. Man, W. K. Chan, A. Pandey, J. M. Nunzi, P. C. Chui, 'Titania bicontinuous network structures for solar cell applications', *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 023507.
- [14] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and, T. Amamiya, 'Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell', *Nature*, **1976**, 261, 402.
- [15] B. O'Regan, M. Grätzel, 'A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films', *Nature*, **1991**, 353, 737.
- [16] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. H. Barer, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, 'Conversion of Light to Electricity by cis-XzBis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes' *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [17] M. Grätzel, 'Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells', *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2000**, 8, 171-186.
- [18] 王忠胜, 博士论文, 染料敏化 TiO₂ 纳米晶太阳能电池的光电化学性质研究, **2001**.
- [19] C. Longo, M. A. De Paoli, 'Dye-sensitized solar cells: A successful combination of materials', *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 889-901.
- [20] J. B. Baxter, E. S. Aydil, 'Nanowire-based dye-sensitized solar cells', *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 053114.
- [21] P. Hoyer, H. Weller, 'Potential-dependent electron injection in nanoporous colloidal ZnO films', *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14096.
- [22] G. Hodes, D. J. Howell, L. M. Peter, 'LM Nanocrystalline photoelectrochemical cells: a new concept in photovoltaic cells', *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 3136.

- [23] T. Torimoto, N. Tsumura, M. Miyake, 'Preparation and photoelectrochemical properties of two-dimensionally organized CdS nanoparticle thin films', *Langmuir* **1999**, 15, 1853.
- [24] C. Nasr, S. Hotchandani, P. V. Kamat, 'Electrochemical and photoelectrochemical properties of monoaza-15-crown ether-linked cyanine dyes-photosensitization of nanocrystalline SnO₂ films', *Langmuir* **1995**, 11, 1777.
- [25] I. Bedjia, S. Hotchandani, P. V. Kamat, 'Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Thin SnO₂ Nanocrystalline Semiconductor Films and Their Sensitization with Bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complex', *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4133.
- [26] N. G. Park, J. Van de Lagemaat, A. J. Frank, 'Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells', *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8989-8994.
- [27] R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahnk, Z. Q. Li, T. Lu, 'Synthesis characterization and properties of nanophase TiO₂', *J. Mater. Res.* **1988**, 3, 1367.
- [28] P. W. Morrison, R. Raghavan, A. J. Timponi, C. P. Artelt, S. E. Pratsinis, 'In situ Fourier transform infrared characterization of the effect of electrical fields on the flame synthesis of TiO₂ particles', *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2702.
- [29] Q. W. Chen, Y. T. Qian, Z. Y. Chen, G. I. Zhou, Y. H. Zhang, 'Preparation of TiO₂ powders with different morphologies by an oxidation hydrothermal combination method', *Mater. Lett.* **1995**, 22, 77.
- [30] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Grätzel, 'Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films', *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1216.
- [31] A. Watanabe, Y. Imai, 'Selective deposition of anatase and rutile films by KrF laser chemical vapor deposition from titanium isopropoxide', *Thin Solid Films* **2002**, 406, 132 - 137.
- [32] H. M. Cheng, J. M. Ma, Z. G. Zhao, L. M. Q, 'Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles', *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 663-671.
- [33] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, 'Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications',

- J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, *80*, 3157-3171.
- [34] M. Grätzel, 'Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2004**, *164*, 3-14.
- [35] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa, 'Formation of titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells', *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *15*, G488-G493.
- [36] Z.R. Tian, J.A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, H. Xu, 'Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes', *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12384-12385.
- [37] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, 'Hybrid nanorod-polymer solar cells', *Science*, **2002**, *295*, 242.
- [38] P. E. De. Jongh, D. Vanmaekelbergh, 'Trap-limited electronic transport in assemblies of nanometer-size TiO₂ particles', *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3427.
- [39] G. Shichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, 'Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy', *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141.
- [40] T. Taketo, X.T. Zhang, 'Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using MgO-coated TiO₂', *Chem. Commun.* **2003**, 2480.
- [41] Y. Diamant, S. Chappel, S.G. Chen, O. Melamed, A. Zaban, 'Core-shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of shell characteristics on the electronic properties of the electrode', *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1271.
- [42] M. Grätzel, 'Dye-sensitized solar cells', *J. Photochem. Photobiol. C-PhotoChem.Rev.* **2003**, *4*, 145-153.
- [43] Y. Q. Wang, Y. Z. Hao, S. M. Cai, 'The photoelectrochemistry of transition metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes and higher solar cell conversion efficiency based on Zn²⁺-doped TiO₂ electrode', *J. Mater. Sci.*, **1999**, *34*, 2773.
- [44] C. Wen, K. Ishikawa, T. Kitamura, 'Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO₂ thin films', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**,

- 61, 339.
- [45] S. M. Yang, Y. Y. Huang, C. H. Huang, X. S. Zhao, 'Enhanced energy conversion efficiency of the Sr²⁺-modified nanoporous TiO₂ electrode sensitized with a ruthenium complex', *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1500.
- [46] Md. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, 'Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex', *Chem. Commun.* **1997**, 1705.
- [47] Md. 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, M. Grätzel, 'Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells', *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.
- [48] A. Hagfeldt, M. Grätzel, 'Molecular photovoltaics', *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
- [49] T. A. Heimer, S. T. D'Arcangelis, J. M. Stipkala, G. J. Meyer, 'An acetylacetonate-based semiconductor-sensitizer linkage', *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5319.
- [50] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 'Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution', **1989**, *18*, 1704.
- [51] G. Sauve, M. E. Cass, S. J. Doig, I. Lauermann, K. Pomykal, N. S. Lewis, 'High quantum yield sensitization of nanocrystalline titanium dioxide photoelectrodes with cis-dicyanobis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)osmium(II) or tris(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)osmium(II) complexes', *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3488.
- [52] S. Ferrere, B. A. Gregg, 'Photosensitization of TiO₂ by [Fe-II(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)₂(CN)₂]: Band selective electron injection from ultra-short-lived excited states', *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 843.
- [53] A. Kay, M. Grätzel, 'Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins', *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.

- [54] M. K. Nazeeruddin, R. H. Baker, M. Gratzel, B. A. Murrer, 'Efficient near IR sensitization of nanocrystalline TiO_2 films by ruthenium phthalocyanines', *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 719.
- [55] Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, 'Efficient light harvesting by using green Zn-porphyrin-sensitized nanocrystalline TiO_2 films', *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397-15409.
- [56] B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, F. Willig, 'Measurement of temperature-independent femtosecond interfacial electron transfer from an anchored molecular electron donor to a semiconductor as acceptor', *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16463.
- [57] J. Moser, M. Grätzel, 'Photosensitized electron injection in colloidal semiconductors', *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6557.
- [58] R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, 'Steady hydrogen evolution from water on Eosin Y-fixed TiO_2 photocatalyst using a silane-coupling reagent under visible light irradiation', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2000**, *137*, 63.
- [59] K. Sayama, M. Sugino, H. Sugihara, Y. Abe, H. Arakawa, 'Photosensitization of porous TiO_2 semiconductor electrode with xanthene dyes', *Chem. Lett.* **1998**, 753.
- [60] G.P. Smestad, M. Grätzel, 'Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter' *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 752.
- [61] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, 'Synthesis, structure and photoelectrochemical performance of micro/nano-textured ZnO /eosin Y electrodes', *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 2287-2293.
- [62] K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, H. Sugihara, H. Arakawa, 'Photosensitization of a porous TiO_2 electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain', *Chem. Commun.* **2000**, 1173.
- [63] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpou, S. Suga, H. Arakawa, 'A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell having a high

- solar-energy conversion efficiency up to 5.6%', *Chem. Commun.* **2001**, 569.
- [64] K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpo, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, 'Photoelectrochemical properties of J aggregates of benzothiazole merocyanine dyes on a nanostructured TiO₂ film', *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1363.
- [65] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, 'Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 77, 89 - 103.
- [66] K. Hara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, 'Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells', *Langmuir* **2004**, 20, 4205-4210.
- [67] Z. S. Wang, K. Hara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, H. Sugihara, 'Photophysical and (photo)electrochemical properties of a coumarin dye', *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3907-3914.
- [68] Z. S. Wang, F. Y. Li, C. H. Huang, 'Highly efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films with styryl benzothiazolium propylsulfonate', *Chem. Commun.* **2000**, 20, 2063.
- [69] Z. S. Wang, F. Y. Li, C. H. Huang, L. Wang, L. P. Jin, N. Q. Li, 'Photoelectric conversion properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes sensitized with hemicyanine derivatives', *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9676.
- [70] Z. S. Wang, F. Y. Li, C. H. Huang, 'Photocurrent enhancement of hemicyanine dyes containing RSO₃⁻ group through treating TiO₂ films with hydrochloric acid', *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9210.
- [71] A. Zaban, O.I. Micic, B.A. Gregg, A.J. Nozik, 'Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots', *Langmuir* **1998**, 14, 3153.
- [72] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, 'Quantum-Sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide-Bandgap Semiconductors', *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3183.
- [73] D. Liu, P.V. Kamat, 'Photoelectrochemical behavior of thin cadmium selenide and coupled titania/cadmium selenide semiconductor films', *J. Phys. Chem.* **1993**,

97, 10769.

- [74] P. Hoyer, R. Kronenamp, 'Photoconduction in porous TiO_2 sensitized quantum dots', *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 349.
- [75] M. L. Rosenbluth, N. S. Lewis, "'Ideal" behavior of the open circuit voltage of semiconductor/liquid junctions', *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3735.
- [76] K. Hara, T. Nishikawa, M. Kurashige, H. Kawauchi, T. Kashima, K. Sayama, K. Aika, H. Arakawa, 'Influence of electrolyte on the photovoltaic performance of a dye-sensitized TiO_2 solar cell based on a Ru(II) terpyridyl complex photosensitizer', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2005**, *85*, 21 - 30.
- [77] S. Pelet, J. E. Moser, M. Grätzel, 'Cooperative effect of adsorbed cations and iodide on the interception of back electron transfer in the dye sensitization of nanocrystalline TiO_2 ', *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1791.
- [78] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, 'Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films', *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 538.
- [79] M. K. Nazeeruddin, C. Klein, P. Liska, M. Gratzel, 'Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells' *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460-1467.
- [80] N. G. Park, S. H. Chang, J. van de Lagemaat, K. J. Kim, A. J. Frank, 'Bulletin of the Korean Chemical Society', *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2000**, *21*, 985-988.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] K. Tennakone, G. K. R. Senadeera, D. B. R. A. De Silva, I. R. M. Kottegoda, 'Highly stable dye-sensitized solid-state solar cell with the semiconductor $4\text{CuBr} \cdot 3\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ as the hole collector', *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, 2367-2369.
- [86] B. O'Regan, D. T. Schwartz, 'Efficient photo-hole injection from adsorbed cyanine dyes into electrodeposited copper(I) thiocyanate thin-films', *Chem. Mater.* 1995, 7, 1349.
- [87] B. O'Regan, D. T. Schwartz, 'Efficient dye-sensitized charge separation in a wide-band-gap p-n heterojunction', *J. Appl. Phys.* 1998, 80, 4749.
- [88] B. O'Regan, D. T. Schwartz, 'Large enhancement in photocurrent efficiency caused by UV illumination of the dye-sensitized heterojunction TiO_2/RuLL ' NCS/CuSCN: Initiation and potential mechanisms', *Chem. Mater.* 1998, 10, 1501.
- [89] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, 'A solid-state dye-sensitized solar cell fabricated with pressure-treated P25- TiO_2 and CuSCN: Analysis of pore filling and IV characteristics', *Chem. Mater.* 2002, 14, 5023-5029.
- [90] G. R. R. A. Kumara, A. Konno, G. K. R. Senadeera, P. V. V. Jayaweera, D. B. R. A. De Silva, K. Tennakone, 'Dye-sensitized solar cell with the hole collector p-CuSCN deposited from a solution in n-propyl sulphide', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, 69, 195-199.
- [91] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, 'Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies', *Nature*, 1998, 395, 583-585.
- [92] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, 'High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination', *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 2085-2087.
- [93] J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, 'Improvement of the photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthenium(II)', *Appl.*

- Phys. Lett.* **2002**, 81,367-369.
- [94] L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, 'Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic Ruthenium-dye', *Appl. Phys. Lett.* **86**, 2005, 013504.
- [95] S. Spiekermann, G. Smestad, J. Kowalik, L. M. Tolbert, M. Grätzel, 'Poly(4-undecyl-2,2'-bithiophene) as a hole conductor in solid state dye sensitized titanium dioxide solar cells', *Synth. Met.*, **121**, 2001, 1603-1604.
- [96] 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.*, **137**, 2003, 1511-1512.
- [97] G.K.R. Senadeera, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, 'Deposition of polyaniline via molecular self-assembly on TiO₂ and its uses as a sensitizer in solid-state solar cells', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **164**, 2004, 61.
- [98] S.X. Tan, J. Zhai, M.X. Wan, Q.B. Meng, Y.L. Li, L. Jiang, D.B. Zhu, 'Influence of small molecules in conducting polyaniline on the photovoltaic properties of solid-state dye-sensitized solar cells', *J. Phys. Chem. B* **108**, 2004, 18693.
- [99] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, 'Fabrication of solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells combined with polypyrrole', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **55**, 1998, 113-125.
- [100] 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.
- [101] D. E. Fenton, J. M. Oarker, P. V. Wright, 'Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)', *Polymer*, **1973**, 14, 589.
- [102] G. Mao, M. L. Saboungi, D. L. Price, M. Armand, F. Mezei, S. Pouget, 'alpha-relaxation in PEO-LiTFSI polymer electrolytes', *Macromolecules*, **2002**, 35, 415.
- [103] 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.

- [104] T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras, 'Binary polyethylene oxide/titania solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline TiO_2 photoelectrochemical cells', *Nano Lett.*, 2002, 2, 1259-1261.
- [105] H. W. Han, W. Liu, J. Zhang, X. Z. Zhang, 'A hybrid poly(ethylene oxide)/poly(vinylidene fluoride)/ TiO_2 nanoparticle solid-state redox electrolyte for dye-sensitized nanocrystalline solar cells', *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1940-1944.
- [106] J. H. Kim, M. S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, N. G. Park and Y. S. Kang, 'Dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on composite polymer electrolytes containing fumed silica nanoparticles', *Chem. Commun.*, 2004, 1662-1663.
- [107] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, 'The application of room temperature molten salt with low viscosity to the electrolyte for dye-sensitized solar cell', *Chem. Lett.* 2001, 26.
- [108] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M. Grätzel, 'A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells', *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 13280.
- [109] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, 'The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications', *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, 3099.
- [110] N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, S. Yanagida, 'Ionic liquid crystal as a hole transport layer of dye-sensitized solar cells', *Chem. Commun.* 2005, 740.
- [111] H. Matsui, K. Okada, T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, R. Kawano, M. Watanabe, 'Application of an ionic liquid-based electrolyte to a 100 mm x 100 mm sized dye-sensitized solar cell', *J. Photochem., Photobiol. A-Chem.* 2004, 164, 129-135.
- [112] R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuyama, A. Sato, M.A.B.H. Susan, N. Tanabe, M. Watanabe, 'High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 2004, 164, 87.

- [113] H. Paulsson, M. Berggrund, E. Svantesson, A. Hagfeldt, L. Kloo, 'Molten and solid metal-iodide-doped trialkylsulphonium iodides and polyiodides as electrolytes in dye-sensitized nanocrystalline solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *82*, 345.
- [114] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, 'A solvent-free, $\text{SeCN}^+ / (\text{SeCN})_3^-$ based ionic liquid electrolyte for high efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells', *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7164.
- [115] B. Li, L. D. Wang, B. N. Kang, P. Wang, Y. Qiu, 'Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 549 - 573.
- [116] S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, S. Hayase, 'Quasi-solid dye-sensitized solar cells containing chemically cross-linked gel - How to make gels with a small amount of gelator', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2002**, *148*, 33.
- [117] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, 'Quasi-solid-state dye-sensitized TiO_2 solar cells: Effective charge transport in mesoporous space filled with gel electrolytes containing iodide and iodine', *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12809-12815.
- [118] W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, W. Wada, S. Yanagida, 'Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes', *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374-4381.
- [119] M. Kaneko, T. Nomura, C. Sasaki, 'Photoinduced charge separation in an aqueous phase using nanoporous TiO_2 film and a quasi-solid made of natural products', *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 444-446.
- [120] R. Komiya, L.Y. Han, R. Yamanaka, A. Islam, T. Mitate, 'Highly efficient quasi-solid state dye-sensitized solar cell with ion conducting polymer electrolyte', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2004**, *164*, 123-127.
- [121] E. Stathatos, P. Lianos, A. Surca Vuk, B. Orel, 'Optimization of a quasi-solid-state dye-sensitized photoelectrochemical solar cell employing a ureasil/sulfolane gel electrolyte', *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 45-48.
- [122] K. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Hotta, N. Tanabe, S. Yanagida, 'A new

- alkyl-imidazole polymer prepared as an inonic polymer electrolyte by in situ polymerization of dye sensitized solar cells', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 2004, 164, 81-85.
- [123] S. Sakaguchi, H. Ueki, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase, 'Quasi-solid dye sensitized solar cells solidified with chemically cross-linked gelators - Control of TiO_2 /gel electrolytes and counter Pt/gel electrolytes interfaces', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 2004, 164, 117-122.
- [124] S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, S. Hayase, 'Quasi-solid dye-sensitized solar cells containing chemically cross-linked gel - How to make gels with a small amount of gelator', *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 2002, 148, 33-39.
- [125] J. Kang, W. Li, X. Wang, Y. Lin, X. Xiao, S. Fang, 'Polymer electrolytes from PEO and novel quaternary ammonium iodides for dye-sensitized solar cells', *Electrochim. Acta* 2003, 48, 2487-2491.
- [126] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, 'A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte', *Nature Mater.*, 2003, 2, 402-407.
- [127] T. L. Ma, X. M. Fang, M. Akiyama, K. Inoue, H. Noma, E. Abe, 'Properties of several types of novel counter electrodes for dye-sensitized solar cells', *J. Electroanal. Chem.* 2004, 574, 77-83.
- [128] A. Kay, M. Grätzel, 'Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder', *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, 1996, 44, 99.
- [129] K. Imoto, K. akahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura, K. Murata, 'High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells', *Sol. Energy Mater. Solar Cells* 2003, 79, 459 - 469.
- [130] M. Dür, A. Bamedi, A. Yasuda, G. Nelles, 'Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies', *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 3397-3399.

- [131] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, W. Warta, 'Solar cell efficiency tables - (Version 26)', *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2005**, *13*, 387–392.
- [132] S. K. Deb, 'Dye-sensitized TiO₂ thin-film solar cell research at the National Renewable Energy Laboratory (NREL)', *Sol. Energy Mater. Solar Cells* **2005**, *88*, 1-10.
- [133] M. Spaeth, J. V. Roosmalen, P. Sommeling et al. *Dye-Sensitized Solar Cells from Laboratory Scale to Pre-pilot Stage*, 3rd WCPEC, Osaka, Japan, **2003**.
- [134] T. Park, S.A. Haque, R.J. Potter, A.B. Holmes, J.R. Durrant, 'A supramolecular approach to lithium ion solvation at nanostructured dye sensitised inorganic/organic heterojunctions', *Chem. Commun.* **2003**, *11*, 2878.
- [135] S.A. Haque, T. Park, C.G. Xu, S. Koops, N. Schulte, R.J. Potter, A.B. Holmes, J.R. Durrant, 'Interface engineering for solid-state dye-sensitized nanocrystalline solar cells: The use of ion-solvating hole-transporting polymers', *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 435.
- [136] F. Cao, G. Oskam, G.J. Meyer, P.C. Searson, 'Electron transport in porous nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells', *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17021.
- [137] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, 'Trap-limited electronic transport in assemblies of nanometer-size TiO₂ particles', *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3427.
- [138] L. Dłoczik, O. Ilperuma, I. Lauermann, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, 'Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: Characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy', *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10281.
- [139] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, 'Investigation of the electronic transport properties of nanocrystalline particulate TiO₂ electrodes by intensity-modulated photocurrent spectroscopy', *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2716.
- [140] G. Schlichthörl, N.-G. Park, A.J. Frank, 'Evaluation of the charge-collection efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells', *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 782.
- [141] D. Vanmaekelbergh, P.E. de Jongh, 'Electron transport in disordered

- semiconductors studied by a small harmonic modulation of the steady state', *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 4699.
- [142] J. van de Lagemaat, N.-G. Park, A.J. Frank, 'Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: A study by electrical impedance and optical modulation techniques', *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2044.
- [143] J. van de Lagemaat, A.J. Frank, 'Effect of the surface-state distribution on electron transport in dye-sensitized TiO₂ solar cells: Nonlinear electron-transport kinetics', *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4292.
- [144] A. Kambili, A.B. Walker, F.L. Qiu, A.C. Fisher, A.D. Savin, L.M. Peter, 'Electron transport in the dye sensitized nanocrystalline cell', *Phys. E* **2002**, 14, 203.
- [145] A.C. Fisher, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, A.B. Walker, K.G.U. Wijayantha, 'Intensity dependence of the back reaction and transport of electrons in dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells', *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 949.
- [146] G. Schlichthörl, S.Y. Huang, J. Sprague, A.J. Frank, 'Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy', *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8141.
- [147] T. Dittrich, J. Weidmann, V.Y. Timoshenko, A.A. Petrov, F. Koch, M.G. Lisachenko, E. Lebedev, 'Thermal activation of the electronic transport in porous titanium dioxides', *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, 69, 489-490.
- [148] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, 'Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO₂/electrolyte system by impedance methods', *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 334.
- [149] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, 'Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions', *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 4213.

- [150] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N.S. Ferriols, P. Bogdanoff, E.C. Pereira, 'Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO_2 nanoporous in aqueous solution', *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2287.
- [151] K. Schwarzburg, F. Willig, 'Diffusion impedance and space charge capacitance in the nanoporous dye-sensitized electrochemical solar cell', *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3552.
- [152] G. Kron, T. Egerter, J.H. Werner, U. Rau, 'Electronic transport in dye-sensitized nanoporous TiO_2 solar cells-comparison of electrolyte and solid-state devices', *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3556.
- [153] K.D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, 'Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells', *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7759.
- [154] N. Kopidakis, E.A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, 'Ambipolar diffusion of photocarriers in electrolyte-filled, nanoporous TiO_2 ', *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 3930.
- [155] J. van de Lagemaat, A.J. Frank, 'Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 films: Transient photocurrent and random-walk modeling studies', *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11194.
- [156] A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, 'Electron transport in the nanostructured TiO_2 -electrolyte system studied with time-resolved photocurrents', *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2514.
- [157] K. Schwarzburg, F. Willig, 'Influence of trap filling on photocurrent transients in polycrystalline TiO_2 ', *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2520.
- [158] A. Solbrand, A. Henningsson, S. Södergren, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, 'Charge transport properties in dye-sensitized nanostructured TiO_2 thin film electrodes studied by photoinduced current transients', *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1078.
- [159] T. Dittrich, 'Porous TiO_2 : Electron transport and application to dye sensitized injection solar cells', *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* **2000**, 182, 447.

- [160] T. Dittrich, E.A. Lebedev, J. Weidmann, 'Electron drift mobility in porous TiO_2 (anatase)', *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* **1998**, 165, R5.
- [161] N. Kopidakis, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, 'Transport-limited recombination of photocarriers in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells', *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11307.
- [162] T. Dittrich, V. Duzhko, F. Kock, V. Kytin, J. Rappich, 'Trap-limited photovoltage in ultrathin metal oxide layers', *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 155319.

第2章 混合溶剂热法制备 TiO₂ 纳米粒子的光电化学性质

2.1 液态染料敏化太阳能电池的制备与表征

2.1.1 试剂和材料

钛酸正丁酯 (AR): 北京金龙化学试剂有限公司

碳酸丙烯酯 (99.5%): Acros

钛酸异丙酯 (98%): Acros

乙腈 (HPLC): 天津市四友生物医学技术有限公司

乙醇 (GR): 北京化工厂

乙醇 (AR): 北京化工厂

乙醚 (AR): 天津市化学试剂一厂

丙酮 (AR): 北京化工厂

碘化锂 (99%): Acros

碘: 北京化学试剂公司

Triton X-100 (CP): 北京化学试剂公司

四氯化钛 (AR): 北京益利精细化学品有限公司

异丙醇 (AR): 北京化学试剂公司

氢氧化钾 (AR): 北京化工厂

硝酸 (AR): 北京化工厂

乙酸 (AR): 北京化工厂

聚乙二醇-20,000: 北京化学试剂公司

FTO(F:SnO₂)玻璃: Asahi Glass Co. Ltd., Japan

NMO (3-methyl-2-oxazolidinone) (99.5%): Acros

4-叔丁基吡啶 (99%): Aldrich

三氯化钨 (钨含量35-38%): 沈阳有色金属研究院

2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸 (98%): ABCR

N,N'-二甲基甲酰胺 (AR): 北京化学试剂公司

氢氧化钠 (AR): 北京化工厂

硫氰酸钠 (AR): 北京化工厂

高氯酸 (AR): 天津市东方化工厂

2.1.2 测试仪器

氙灯, 北京畅拓科技有限公司; 光功率计 1835-C, Newport; X 射线衍射在 Model Dmax-2000(Rigaku Co., Tokyo, Japan)上进行, 二氧化钛的型貌通过 TEM Model JEM-200CX(JEOL Ltd., Tokyo, Japan)表征, TiO_2 膜的厚度依靠台阶仪控制。

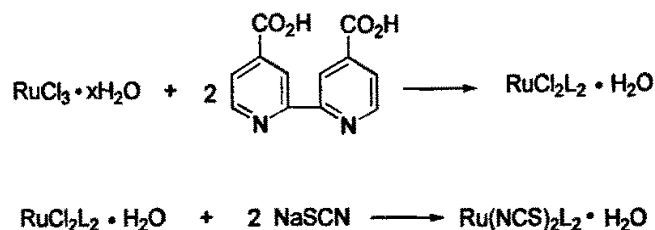
2.1.3 电池的制备

2.1.3.1 材料的合成

1. 染料的合成

$\text{cis-Ru(II)(NCS)}_2\text{L}_2$ ($\text{L}=2,2'$ -联吡啶-4,4'-二羧酸) 工业上被称为 Ru535, 对太阳光谱呈现比较宽的光谱响应, 是染料敏化太阳能电池的明星染料, 用其制作的太阳能电池在 AM1.5 模拟太阳光下短路光电流 $18.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 720mV, 填充因子为 0.73, 能量转换效率为 10%^[1]。并且此染料在空气中和一定的电化学环境中具有较高的稳定性, 因此在开始研究染料敏化太阳能电池之前合成此染料并按照文献方法组装电池, 可以验证自己电池制作的工艺条件控制是否合适, 并为以后的研究打下基础。

染料的合成按照文献的做法^[1-2]



◆ 实验部分:

称量一定量的三氯化钌和配体加入三口瓶中, 加入干燥的 DMF, 氩气保护

下,升温至回流温度反应 8 小时。冷至室温后过滤,滤液旋蒸掉部分 DMF 后,加入丙酮,冰箱中放置过夜,过滤取滤渣,即得到 RuL₂Cl₂·H₂O。

分别配制 0.1M NaOH 和 2.26M NaSCN 水溶液。称取一定量 RuL₂Cl₂·H₂O 加入三口瓶中,加入一定量 DMF,同稍过量的 NaOH 反应掉羧基后,加入稍过量的 NaSCN, 氩气保护下回流反应 6 小时。冷至室温后,旋蒸掉溶剂。产物加入水溶解,然后砂芯漏斗过滤,滤液通过加 2M HClO₄ 调节 PH 值 2-3,然后冰箱中放置过夜。过滤,滤渣经丙酮/乙醚=1:10 淋洗,然后乙醚淋洗。得到的粗品用乙醇重结晶。

◆ 染料表征

Anal. Found: C, 41.90; H, 2.90; N, 11.23; S, 8.60. Calcd. for RuC₂₆H₁₆N₆O₈S₂: C, 42.07; H, 2.70; N, 11.33; S, 8.63.

MALDI-MS m/z: (M⁺-SCN), 648; (M⁺-2SCN+CCA), 778.

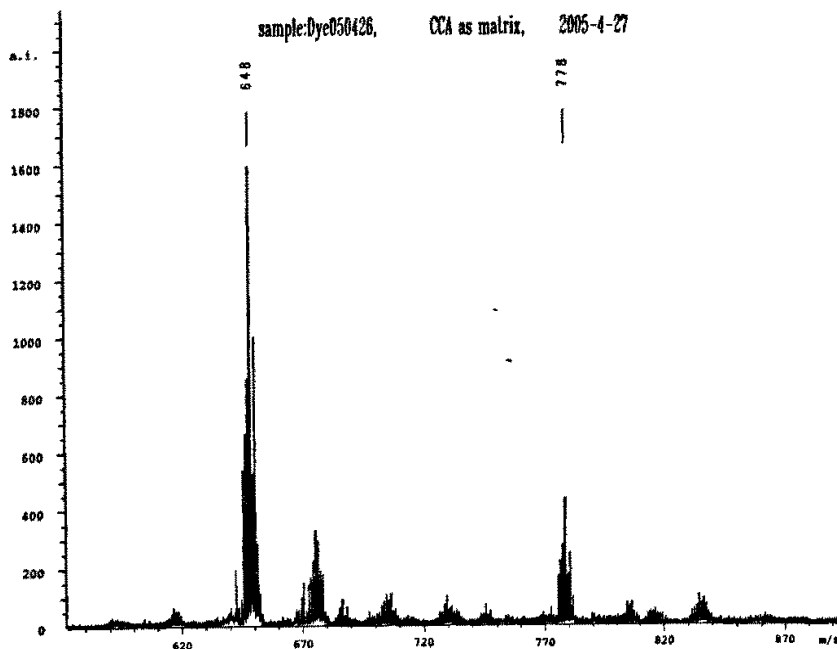


Figure 2.1.1 MALDI-TOF mass spectrum of Ru535

2. 二氧化钛胶体的制备^[3]

取 12ml 钛酸正丁酯和 2ml 乙酸混合均匀, 剧烈搅拌下缓慢倒入 60ml 水中, 完成后继续剧烈搅拌 3 小时; 然后体系中加入 0.5ml 硝酸 (65-68%) 于 80℃ 油浴中搅拌 2 小时后形成半透明的 TiO_2 胶体溶液。

取上述溶液 50ml 加入高压釜中, 220℃ 马弗炉中恒温热压 12 小时。冷却至室温后取出, 加入磁子将乳液搅起, 然后转移至烧瓶中, 继续搅拌 2 小时, 超声分散 30 分钟。将此乳液旋蒸至原来乳液体积的 1/3, 加入 0.9g 聚乙二醇-20,000, 搅拌 12 小时, 最后滴加 1 滴 Triton X-100。

2.1.3.2 二氧化钛电极的制备

1. FTO 导电玻璃的清洗

FTO 导电玻璃 (35cm×25cm) 按照如下步骤清洗: 水加基板清洗液超声 10 分钟, 然后将基板用去离子水淋洗至没有泡沫再加入去离子水超声 3 min, 将清洗过的基板在氢氧化钾的异丙醇溶液 (12g/100ml) 中浸泡过夜, 去离子水冲洗干净, 丙酮超声 10 min, 乙醇超声 10 min, 最后用乙醇蒸气熏 3 min。

2. TiO_2 纳米晶膜的制备

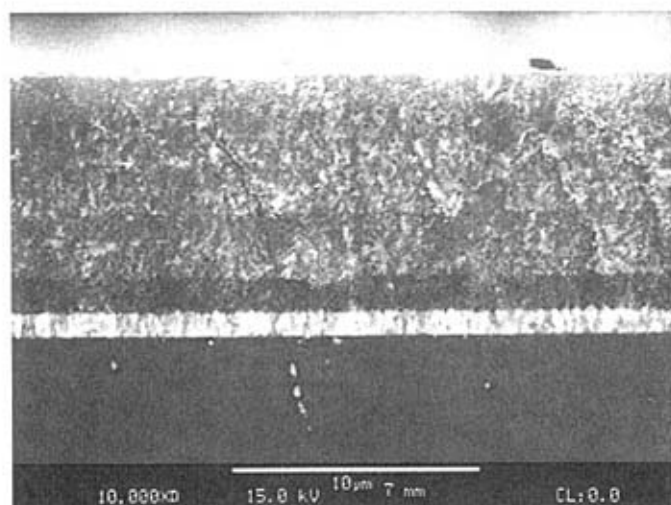
将清洗好的 FTO 玻璃于平台上, 两侧粘上胶带(3M, Scotch), 用玻璃棒 doctor-blading 法涂膜, 红外灯使胶体凝固, 然后在 150℃ 热台上加热 10 min, 最后马弗炉中 450℃ 烧结 30 min, 此过程重复多次直至 TiO_2 膜的厚度达到实验要求。

3. TiCl_4 水溶液处理

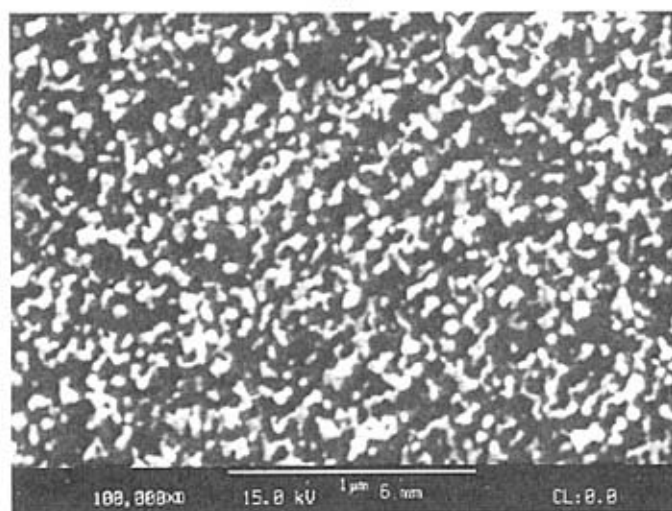
TiCl_4 溶液的配制^[2]: 将一定量的 TiCl_4 在冰水浴下逐滴加入到去离子水制成的冰块中制得 2M 的 TiCl_4 溶液, 于冰箱中保存。

取上述 TiCl_4 浓溶液加去离子水稀释为 0.2M, 用此稀溶液淋洗步骤 2 中烧结过的 TiO_2 膜, 去离子水冲洗干净, 压缩空气将其吹干, 150℃ 热台上加热 10 min, 此过程重复 4 次, 最后马弗炉中 450℃ 烧结 30 min。得到 TiO_2 膜的断面 SEM 照片如图 2.1.2 所示。从图中看出 TiO_2 粒径在 50 nm 左右, 同时形成的 TiO_2 膜比较致密, 但是, 在低倍 SEM 照片中可以明显看到在

TiO_2 膜中存在几条颜色比较暗的线,我们认为多次涂膜时层与层之间形成的界面,这种界面的存在可能会对电荷的传输不利。



(a)



(b)

Figure 2.1.2 Scanning electron micrograph showing cross sections of TiO_2 deposited on FTO glass. (a), low resolution; (b), high resolution.

2.1.3.3 TiO₂ 电极的敏化和电池的组装

1. 电极的敏化

将上述准备好的 TiO₂ 膜放入 3×10^{-4} M 的 Ru535 乙醇 (GR) 溶液中煮沸 30 min, 然后室温浸泡 >12 hrs。在使用之前, 用乙醇 (GR) 冲洗掉表面物理吸附的染料。

2. 电池的组装

将上述敏化过的 TiO₂ 电极置于测试架中, 通过毛细管注入电解液。电解液的组成为: 1.34 g LiI, 0.254 g I₂, 0.3 ml 4-叔丁基吡啶, 溶剂为乙腈 (10ml) + 碳酸丙烯酯 (10ml)。

2.1.4 电池的光电化学测量

2.1.4.1 光源

在氙灯光路中加红外滤光片 IRA-25S (Toshiba, Japan) 和紫外滤光片 L-42 (Toshiba, Japan) 用以模拟太阳光, 其中 IRA-25S 用来滤掉部分 >800nm 的红外光防止电池测试过程中过多的热量积累, L-42 用以滤掉氙灯中 <420nm 的光防止 TiO₂ 电极的光腐蚀。在实际太阳光中, 这两部分都在太阳光谱中占有一定的比例, 所以用来模拟标准太阳光有一定的误差。我们试验所用的光源的光谱同国际标准太阳光谱 (ASTM GLOBAL AM 1.5) 的对比如图 2.1.3 所示。

现在国际上一些厂家 (Yamashiya Denso, K.H.Steuernagel, Spectral Oriol, Newport 等) 生产的太阳能模拟器可以较好的模拟太阳光。

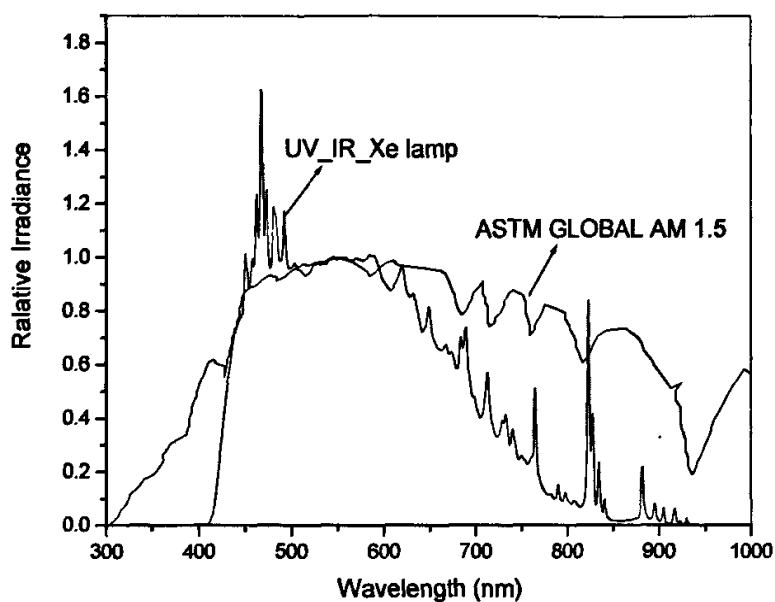


Figure 2.1.3. Spectra Comparison of Xe lamp and AM 1.5 solar emission in the region 300 nm-1000 nm.

光强用功率计 1835-C 标定，因为功率计的探头存在不同波长的响应问题，总光强（物理学通称为照度）按照下式积分所得：

$$\frac{J(\text{mA}/\text{cm}^2)}{P(\text{mW}/\text{cm}^2)} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda)f(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda)d\lambda},$$

其中 J 为探头测得总的光电流， P 为总光强， $I(\lambda)$ 为功率计探头在不同波长时的电流/光强转换系数， $f(\lambda)$ 为不同波长时的光强。

我们试验中所用光探头的响应曲线如图 2.1.4 所示，