

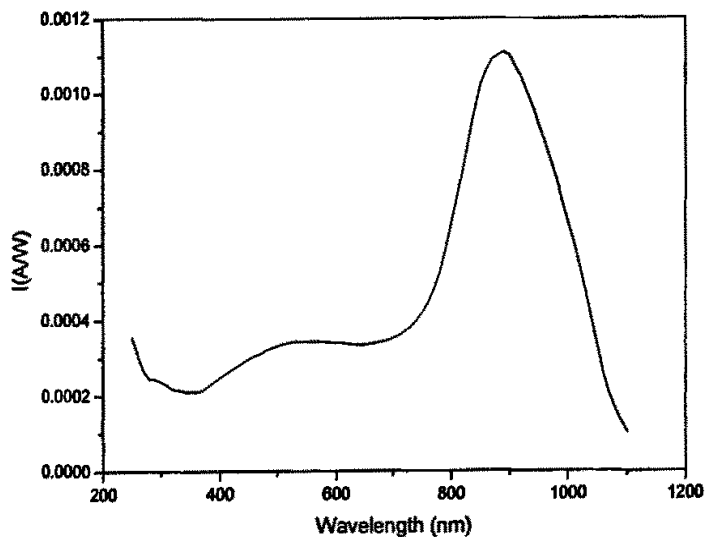


Figure 2.1.4 The probe responsibility in different wavelength.

2.1.4.2 光电化学测量

1. 电化学测试系统

◆ 二电极体系

在染料敏化太阳能电池中，电池工作曲线的测试一般是用两电极法。如图 2.1.5 所示，通过调节外接电路中电阻的大小，可以得到不同的电流和电压的输出，进而得到电池的工作曲线。另外，此装置也可以用来测定短路电流随时间的变化。

IPCE 的测试也通常用该方法。在短路状态下，测定不同功率单色光下的短路电流，通过计算得到 $IPCE(\lambda)$ 值。

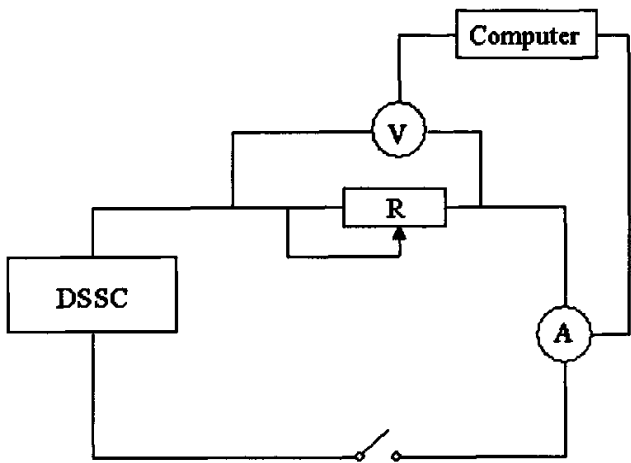
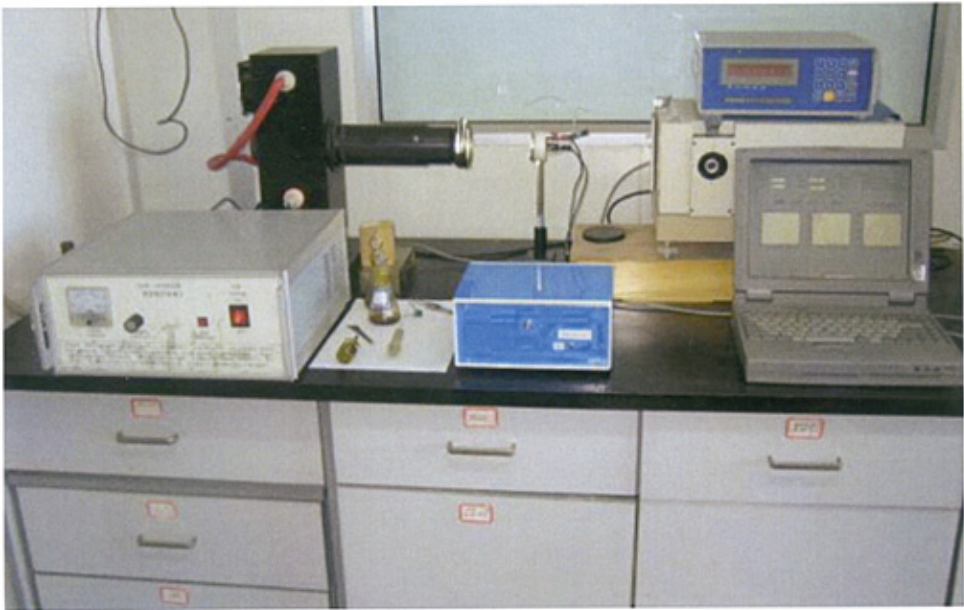


Figure 2.1.5 Scheme of two electrodes system.

下图是我们搭建的两电极体系电池评价系统。



◆ 三电极体系

三电极体系主要用于研究电极的电化学行为。特点是电流通过工作电极和对电极而同参比电极之间基本没有电流通过，所以测得电极电位比较准确。在用三电极体系研究染料敏化 TiO_2 电极行为时，要考虑工作电极和电化学池的密封问题。图2.1.6是三电极体系的结构示意图。

在本论文中将三电极体系用于测量暗电流随偏压的变化曲线。

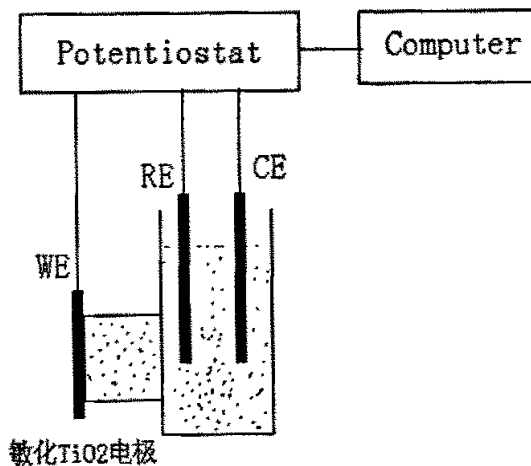


Figure 2.1.6. Scheme of three electrodes system. WE, working electrode; RE, reference electrode; CE, counter electrode.

2. 染料敏化太阳能电池的性能

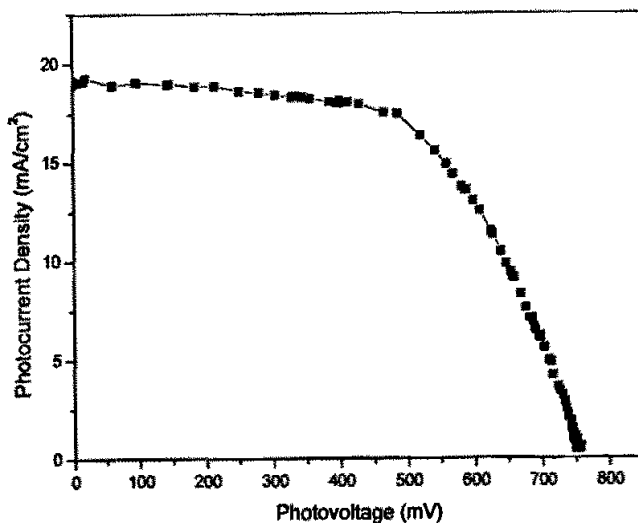


Figure 2.1.7 Photocurrent-voltage curve of DSSC in the irradiation of 100 mW/cm^2 . The electrolyte is composed of 0.5 M LiI , 0.05 M I_2 and $0.1 \text{ M 4-tert-butylpyridine}$ dissolved in acetonitrile/propyl carbonate(1:1, v/v). The area of solar cell is 0.33 cm^2 .

Table 2.1.1. Performance characteristics of DSSCs.

	J_{sc}/mAcm^{-2}	V_{oc}/mV	ff	$\eta(\%)$
A	19.18	757.2	0.58	8.49
B ^[2]	18.2	720	0.73	10.0

A, DSSC fabricated by our group; B, DSSC fabricated by Grätzel's group.

我们制备的染料敏化太阳能电池在 100 mW/cm^2 的模拟太阳光下，达到了短路电流 19.18 mA/cm^2 ，开路电压 757.2 mV ，填充因子 0.58，能量转换效率 8.49% 的水平。填充因子比文献值低可能是由于 TiO_2 膜中比较严重的电子回传所致，也可能是电解液的原因。

总之，我们已经基本重复出了文献报道的液态染料敏化太阳能电池的水平，为进一步的工作打下了较好的基础。

2.2 混合溶剂热法制备TiO₂的电池性能

Grätzel 染料敏化太阳能电池比较以往的电池性能提高的主要原因是引入了纳米晶 TiO₂。10 μm 厚的纳米晶（粒径 15-20nm）制成的 TiO₂ 电极比平板电极表面积增加了 1000 倍^[4]。另外，TiO₂ 的晶型对电池的性能也有很大的影响，在 TiO₂ 的三种晶型—锐钛矿、金红石和板钛矿中，锐钛矿在染料敏化太阳能电池中表现出良好的性能^[5]。

制备纳米晶 TiO₂ 的方法很多。Selhofer 等用电子束沉积法^[6]、Thelakkat 等用 CVD(化学气相沉积)法在一定的氧气氛中电阻加热 Ti₃O₅^[7]均得到了比较好的 TiO₂ 纳米晶薄膜，但是此类方法得到的 TiO₂ 薄膜孔径比不容易控制，另外更重要的一点是很难控制其中锐钛矿和金红石的比例。Watanabe 等报道了用钛酸异丙酯作前驱体在 KrF 激光照射下^[8]，金红石和锐钛矿可以选择性沉积，另外，晶体结构和沉积速率可以很好的控制，是制备固态和柔性电池的较好选择。但是，其设备的投入比较大。

在染料敏化太阳能电池中，溶胶—凝胶法是制备纳米 TiO₂ 的传统方法。其中钛酸异丙酯^[4]和钛酸正丁酯^[9]是最常用的两种原料。其它钛的化合物，如 TiCl₄、TiOSO₄ 等也有用作合成纳米 TiO₂ 的报道。但是由于热力学因素，在热压过程中很容易变为热力学稳定的金红石。另外，阴离子如 SO₄²⁻和 Cl⁻等容易和 Ti 原子结合在一起形成受体杂质从而降低对染料的吸附^[10]。

以 TiCl₄ 和 TiOSO₄ 为原料用水热法制备 TiO₂ 的研究也很多^[11-13]，TiCl₄ 的水解受很多因素的影响。PH 值、TiCl₄ 浓度、反应温度和时间、矿化剂（NH₄Cl、NaCl、SnCl₄ 等）等都会对晶型和粒径产生影响。另外还存在容易形成金红石相和阴离子去除比较复杂的问题。

本文中所用的纳米 TiO₂（程虎民教授提供）通过混合溶剂热法（Mix-solvent-thermal method, MST）以 TiCl₄ 为原料制得。反应条件容易控制，并且没有矿化剂，容易得到窄分布、粒径可控的锐钛矿 TiO₂ 纳米晶。将其用于染料敏化太阳能电池中表现出良好的性能。

2.2.1 试验部分

1. TiO₂ 纳米粒子的制备

◆ 混合溶剂热法

搅拌下, TiCl_4 慢慢加入去离子水制成的冰水混合物中($\sim 0^\circ\text{C}$)制得 TiCl_4 的水溶液并过滤除去不溶杂质, 得到溶液浓度为 0.98mol/L 。 TiCl_4 溶液 60mL (其中溶剂水和乙醇的体积比为 $3:7$) 加入 100ml 具有四氟衬套的不锈钢高压釜中。在磁力搅拌下 140°C 反应 5 小时 (开始的升温速度为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$) , 反应完成后约 3 小时冷却到室温, 放置 24 小时后过滤, 乙醇洗涤, 90°C 干燥得到白色粉末。

◆ 溶胶凝胶法^[14]

将 12.5 ml 钛酸异丙酯和 5 ml 异丙醇的混合溶液在剧烈搅拌下滴加到 75 ml 含有 0.28 ml 硝酸 ($65\text{-}68\%$) 的去离子水中, 出现白色沉淀, 在 80°C 油浴中搅拌反应 8 小时, 形成半透明的胶体。

取 50 ml 上述胶体加入高压釜中 220°C 马弗炉中热压 12 小时, 冷至室温后搅拌下将胶体转移出, 补加硝酸 0.28 ml , 搅拌 2 小时, 然后超声分散 30 min , 旋蒸至乳液体积为原来的 $1/3$, 然后加入聚乙二醇 $20,000$ (质量含量为 TiO_2 的 40%), 搅拌过夜, 超声 30 min , 然后滴加 3 滴 Triton X-100。

2. TiO_2 乳液的配制和电池的组装

取 0.24 g 混合溶剂热法制得的 TiO_2 粉末分散于 2 ml 水中, 加入 0.10g 聚乙二醇 ($\text{MW}=20,000$), 磁力搅拌过夜, 然后加入 1 滴 Triton X-100, 继续搅拌 15 分钟。

膜的制备 (厚度 $6\mu\text{m}$) 和敏化以及电池的组装见第一节。

3. 试验方法

TiO_2 粉末通过 XRD (Model Dmax-2,000, Rigaku Co. Tokyo, Japan) 表征晶型, 透射电镜 (TEM, Model JEM-200CX, JEOL, Ltd., Tokyo, Japan) 观察粒径的大小和形状。

工作曲线通过调节外接电阻的大小测定通过回路中的电流和负载的电压得到。IPCE- λ 关系曲线通过两电极法测定单色光 (单色仪, WDG30-2, 北京光学仪器厂) 下的短路光电流, 功率计 (1835-C, Newport) 测定对应波长的光强通过计算得到 IPCE 值。

2.2.2 结果与讨论

以下为了讨论方便,将混合溶剂热法制得的 TiO_2 简写为 MST- TiO_2 , 用其制备的电池简写为 MST-DSSC; 传统的溶胶-凝胶法制得的 TiO_2 简写为 Sol-gel- TiO_2 , 用其制备的电池简写为 Sol-gel-DSSC。

1. TiO_2 粒子的表征

图 2.2.1 是 MST- TiO_2 粉末、用此粉末制得的 TiO_2 薄膜经过 450°C 热处理 30 分钟和在此基础上用 TiCl_4 水溶液淋洗 4 次, 然后 450°C 热处理 30 分钟得到样品的 X 射线衍射图。下图中 $2\theta=27.3^\circ$ 、 36.1° 和 41.0° 分别对应于锐钛矿中的 (110)、(101) 和 (111)。经过 doctor-blading 和热处理后, 对应的峰变得尖锐, 说明晶格变得完整, 同时晶粒也增大。另外, TiCl_4 水溶液处理以及后来的热处理从图中看出对晶型影响不大, 这同 Frank 等^[15]报道的经过

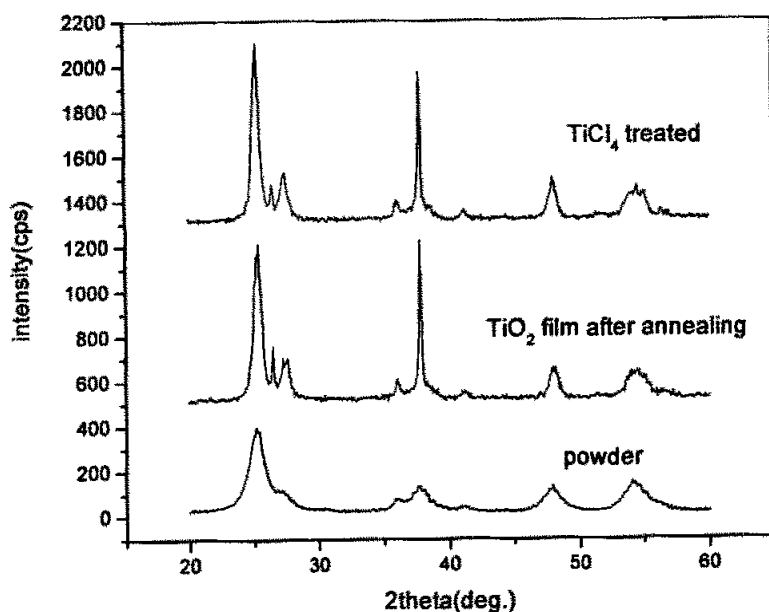


Figure 2.2.1. XRD patterns of MST- TiO_2 powder, TiO_2 film after annealing at 450°C for 30 min, and film treated by TiCl_4 after annealing.

TiCl_4 处理后锐钛矿 TiO_2 薄膜会产生金红石相是有区别的。可能是因为我们处

理的时间比较短,所以只是在膜的表面有些微晶的生长而没有来得及热力学上向金红石的转变。

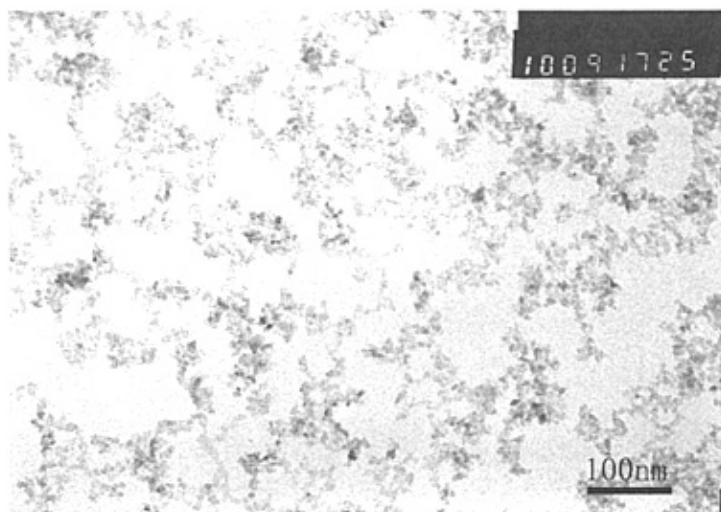


Figure 2.2.2. TEM image of MST- TiO_2

从图 2.2.2 看出, MST- TiO_2 的粒径在 10 nm 左右, 粒径的分布比较窄。

2. 电池性能的特征

图 2.2.3 是 MST- TiO_2 同 Sol-gel- TiO_2 用于染料敏化太阳能电池时的性能比较。各性能参数列于表 2.2.1 中。比较 Sol-gel- TiO_2 , MST- TiO_2 用于 DSSC 时短路电流增加了 12.7%, 开路电压有少许降低, 而填充因子没有变化, 从而使电池的能量转换效率有 7.5% 的提高。

图 2.2.4 中 DSSC 的光电流工作谱在光强从 $19.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (800 nm) 到 $596.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (490 nm) 采得, 对应得短路电流为 $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在此波长范围内, FTO ($\text{F}:\text{SnO}_2$) 导电玻璃的反射和吸收被校正。从图中看出, 在 400-578 nm 范围内, IPCE 超过了 80%; 在 520 nm 处, IPCE 达到了 96%。

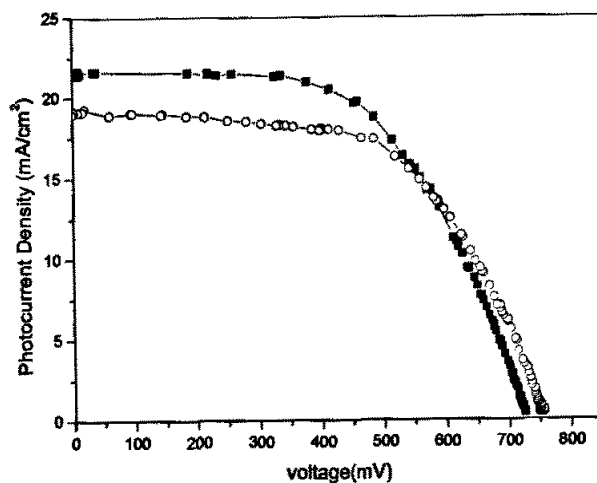


Figure 2.2.3. Photocurrent-voltage characteristics of MST-DSSC (■) and Sol-gel-DSSC (○). The area of solar cells is 0.33 cm^2 . The light intensity is 100 mW/cm^2 .

Table 2.2.1. Performance characteristics of MST-DSSC and Sol-gel-DSSC.

	J_{sc}/mAcm^{-2}	V_{oc}/mV	ff	η (%)
MST-DSSC	21.62	727.9	0.58	9.13
Sol-gel-DSSC	19.18	757.2	0.58	8.49

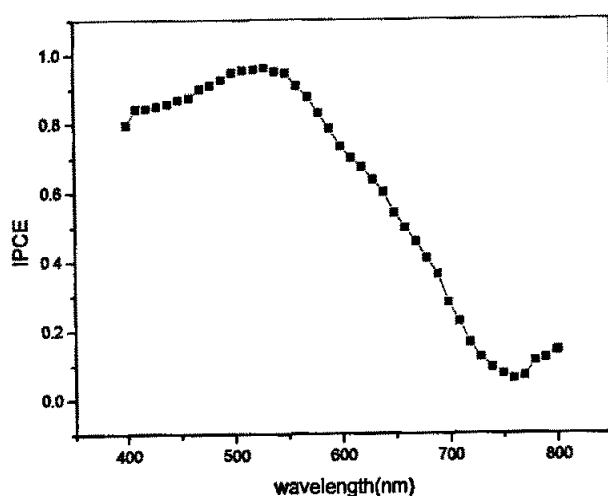


Figure 2.2.4. IPCE- λ curve of MST-DSSC.

在 DSSC 中, 光的捕获效率是影响电池能量转换效率很重要的一个方面。MST-DSSC 最佳 TiO_2 膜厚为 $6\text{ }\mu\text{m}$, 而 Sol-gel-DSSC 最佳膜厚是 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。试验证明, 厚度为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 的 MST- TiO_2 膜吸附的染料为 $8.0\times 10^{-8}\text{ mol/cm}^2$, 而厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的 Sol-gel- TiO_2 膜吸附的染料为 $1.0\times 10^{-7}\text{ mol/cm}^2$, 所以短路电流的增加并非染料吸附量的增加引起的。电池能达到比溶胶—凝胶法还要高的性能的原因可能是 TiO_2 在膜形成的过程中形成了比较宽的粒径分布, 增加了光散射从而提高了光捕获效率, 另一个原因可能是比较薄的 TiO_2 膜减小了电池内阻, 同时缩短了 TiO_2 导带电子到达外电路中的路径从而减少了电子复合的几率。光散射对电池性能的影响在下面两节还要比较详细的讨论。

2.2.3 结论

通过混合溶剂热法(MST)以 TiCl_4 为原料制备了纳米 TiO_2 粉末, 晶型以锐钛矿为主, 纳米粒子的平均粒径 10 nm , 同时粒径分布较窄。用此 TiO_2 制备的电极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 mA/cm^2 和 727.9 mV , 能量转换效率为 9.13% , 比以钛酸异丙酯为原料通过溶胶—凝胶法制得 TiO_2 电池的效率 7.5% 。据我们了解, 这是文献报道的以 TiCl_4 为原料制备 TiO_2 应用于染料敏化太阳能电池得到的电池效率最高值。

混合溶剂热法制得 DSSC (MST-DSSC) 中 TiO_2 的最佳膜厚 ($6\text{ }\mu\text{m}$) 比溶胶—凝胶法制得 DSSC (Sol-gel-DSSC) 中 TiO_2 的膜厚 ($10\text{ }\mu\text{m}$) 薄, 这意味着在制备电池的过程中需要 TiO_2 的量更少。同时在整个 TiO_2 电极制备过程中, 只需要 TiCl_4 一种原料, 降低了电池成本。所以混合溶剂热法是 DSSC 中一种比较有前景的 TiO_2 制备方法。

MST-DSSC 比较 Sol-gel-DSSC 效率提高的原因在于光散射能力的增强, 同时比较薄的 TiO_2 膜降低了电池的内阻同时减少了载流子复合, 具体原因将在下面两节中讨论。

2.3 二氧化钛电极的光散射对电池性能的影响

在染料敏化太阳能电池中,提高其能量转换效率的很重要的一种途径是提高光捕获效率。经常采用的方法有两种:一种是增加 TiO_2 纳米粒子膜的厚度,这种方法可以增加光子在 TiO_2 电极的移动路径从而提高光的吸收。然而由于缺乏内建电场^[16]和空间电荷层^[17],膜厚增加的同时增加了注入的电子同氧化态的染料以及电解液中电子受体的复合,另外也增加了电池的内阻。另外一种方法是在 TiO_2 层中加入散射层或者散射中心,在相同的膜厚条件下经过多次散射和反射,更多的光可以被吸收从而提高电池的效率。

1997 年就有在 DSSC 的纳米粒子中掺入大粒子 (300–400 nm) 的研究^[18]。通过这种方法提高了 >600 nm 的光的吸收从而提高了太阳能电池的光电流。曾经用过的大粒子有 TiO_2 粒子和 ZnO 包附的 SnO_2 粒子^[19]等。Dürre 等^[20]用散射层吸附黑染料作为 ‘tandem’ 结构 DSSC 的一部分提高了电池的性能。在他们的工作中,基于 PEO 凝胶电解质的半固态染料敏化太阳能电池达到了 10.5% 的能量转换效率。王忠胜等^[21]报道的由不同粒径的 TiO_2 粒子组成的多层结构因为光散射比单层或者 2 层有更优异的能量转换效率。理论研究^[22-25]表明,光散射受粒径大小、分布以及膜厚度的影响。

混合溶剂热法 (MST) 合成 TiO_2 上节已经证明在染料敏化太阳能电池中是一种比较有应用前景的方法 (电池的能量转换效率比传统的溶胶-凝胶法制得 TiO_2 高 7.5%)。在本节我们试图通过扫描电镜 (SEM) 和紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 从光散射角度解释性能变化的原因,同时我们将两种方法合成的 TiO_2 混合,试验结果表明,当混合比例为合适值时可以进一步提高 DSSC 的性能。

2.3.1 试验部分

1. TiO_2 乳液和电池的制备

MST- TiO_2 和 Sol-gel- TiO_2 乳液的制备方法同 2.2 节,混合乳液是将两种乳液按照一定的体积比混合所得,在 doctor-blading 之前搅拌 10 分钟使其均匀。

TiO_2 膜的做法以及电池的组装同 2.1 节。

2. 试验方法

TiO_2 膜的表面和断面形貌通过扫描电镜 (SEM, Amray 1910FEG) 表征,紫

外—可见光谱通过UV 2100给出。

2.3.2 结果与讨论

为了下面讨论方便,把混合溶剂热法制得的 TiO_2 简写为 MST- TiO_2 ,用这种 TiO_2 制得的电池简写为 MST-DSSC;溶胶—凝胶法制得的 TiO_2 简写为 Sol-gel- TiO_2 ,用这种方法制得的电池简写为 Sol-gel-DSSC。

表 2.3.1 比较了按照不同比例混合 Sol-gel- TiO_2 、MST- TiO_2 时染料敏化太阳能电池的性能参数,从图中看出,当两者的比例为 3/7 时电池的能量转换效率最高。按此比例混合的 TiO_2 用 M- TiO_2 表示,制得的电池简写为 M-DSSC。

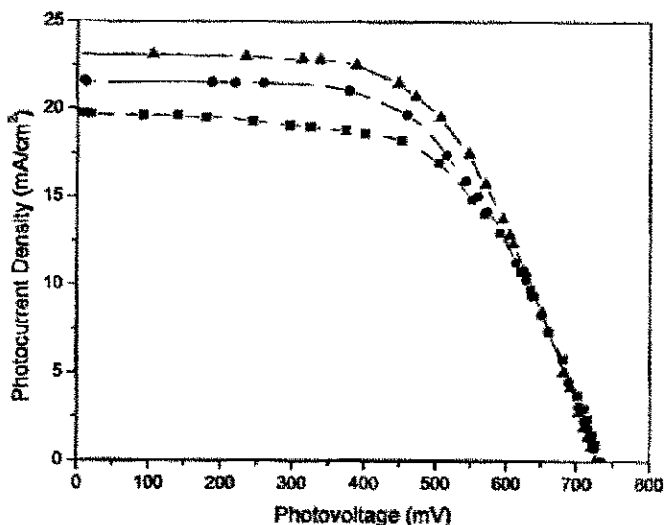


Figure 2.3.1. Photocurrent-voltage characteristics of MST-DSSC (■), Sol-gel-DSSC (●) and M-DSSC (▲). The area of solar cells is 0.33 cm^2 . The light intensity is 100 mW/cm^2 .

MST-DSSC, Sol-gel-DSSC 和 M-DSSC 在最佳 TiO_2 厚度时的工作曲线如图 2.3.1 所示。同其他两种类型的电池相比, M-DSSC 短路电流改善最为明显。在 AM 1.5 模拟太阳光下, 其短路电流达到了 23.46 mA/cm^2 , 比 Sol-gel-DSSC 和 MST-DSSC 分别提高了 18.7% 和 8.51%, 开路电压和填充因子基本没有改变, 总能量转换效率分别提高了 17.3% 和 9.09%。

Table 2.3.1 Performance characteristics of DSSCs fabricated with different ratio of Sol-gel-TiO₂ and MST-TiO₂.

Ratio of Sol-gel-TiO ₂ to MST-TiO ₂	Film thickness / μm	J_{sc}/mAcm^{-2}	V_{oc}/mV	ff	$\eta/\%$
1 : 0	2	11.86	771.1	0.64	5.83
	4	16.35	763.0	0.61	7.64
	6	19.18	746.8	0.59	8.40
	8	18.51	746.8	0.58	7.95
	10	19.77	733.4	0.59	8.49
7 : 3	2	12.26	799.7	0.64	6.31
	4	18.31	737.6	0.63	8.37
	6	18.01	731.7	0.64	8.43
	8	19.93	721.3	0.60	8.66
	10	20.20	711.1	0.63	8.98
1 : 1	2	14.04	743.6	0.59	6.19
	4	16.21	754.0	0.64	7.82
	6	18.55	727.4	0.63	8.46
	8	20.20	728.6	0.63	8.99
	10	20.89	695.0	0.56	8.06
3 : 7	2	17.12	750.3	0.59	7.63
	4	17.07	755.6	0.64	8.31
	6	20.71	736.1	0.61	9.26
	8	23.46	724.3	0.58	9.96
	10	23.94	709.6	0.56	9.83
0 : 1	2	12.64	776.1	0.66	6.46
	4	17.20	758.7	0.65	8.42
	6	21.62	727.9	0.58	9.13
	8	20.63	712.3	0.59	8.64
	10	19.67	709.7	0.63	8.75

理论上短路电流 J_{sc} 可以通过光源光谱和光电流工作谱的积分计算得到:

$$J_{sc} = \int qF(\lambda)[1-r(\lambda)][LHE(\lambda) \times \phi_i(\lambda) \times \eta_c(\lambda)]d\lambda$$

其中 q 是电子的电量, $F(\lambda)$ 为在波长 λ 处的光通量密度, $r(\lambda)$ 是因为导电玻璃的光吸收和反射导致的光损失系数, $LHE(\lambda)$ 是光的捕获效率, $\phi_i(\lambda)$ 是电子从激发态染料到 TiO₂ 导带的注入效率, $\eta_c(\lambda)$ 是在导电玻璃处电子的收集效率。

不同类型的 TiO₂ 膜对电池性能的影响体现于对 $LHE(\lambda)$, $\phi_i(\lambda)$ 和 $\eta_c(\lambda)$ 的影响。通常情况下, $LHE(\lambda)$ 的提高是通过增加 TiO₂ 膜的厚度实现的。但是增加膜厚会有正负两方面的影响。太薄的膜不能够吸附足够的染料而过厚的 TiO₂ 膜增加了电子回传的几率同时增大了电池的内阻。对 Sol-gel-DSSC、MST-DSSC 和 M-DSSC, 从表 2.3.1 中看出其最佳能量转换效率对应的 TiO₂ 膜厚分别为 10 μm 、6 μm 和 8 μm 。表 2.3.2 是对应 3 种 TiO₂ 在不同膜厚时的染料吸附量。对于 Sol-gel-TiO₂ 膜, 染料 Ru535 的吸附量在 2—10 μm 范围内随膜厚的增加线性增加; 而对于 MST-TiO₂ 和 M-TiO₂ 膜, 当膜厚达到 8 μm 继续增加膜厚染料的吸附量没有太大的变化, 即达到了吸附饱和。通过 Sol-gel-DSSC、MST-DSSC 和 M-DSSC 最佳膜厚时的染料吸附量分别对应 $1.3739 \times 10^{-7} \text{mol/cm}^2$ 、 $0.91082 \times 10^{-7} \text{mol/cm}^2$ 和 $0.78413 \times 10^{-7} \text{mol/cm}^2$ 我们可以得到一个结论: M-DSSC 能量转换效率的提高不是因为染料吸附量的增加引起的。

Table 2.3.2 The amount of dye adsorbed by different kinds of TiO₂ films with different thickness.

	Dye adsorption ($\times 10^{-7} \text{molcm}^{-2}$) at different film thickness				
	2(μm)	4(μm)	6(μm)	8(μm)	10(μm)
Sol-gel-TiO ₂	0.23737	0.50994	0.69064	1.0160	1.3739
MST-TiO ₂	0.33712	0.61098	0.91082	1.2814	1.2832
M-TiO ₂	0.38131	0.68214	0.78095	0.78413	0.78550

The amount of adsorbed dye was determined by immersing dye-sensitized TiO₂ films in 2×10^{-4} M solution of NaOH in methanol for 12 hrs and measuring the absorption of the solution.

图 2.3.2 中分别是不同类型的 TiO₂ 膜的断面 SEM 照片。在 Sol-gel-TiO₂ 的断面图中, 下面比较亮的一条是导电玻璃, 上面是 TiO₂ 层, 从图中可以比较清晰

的看到多次涂膜形成的 TiO_2 层的分界线, 但是膜比较致密, 从放大的 SEM 图可以看出 TiO_2 的粒径在 50 nm 左右。对于 MST- TiO_2 , 从断面图看出层与层之间的界面消失, TiO_2 在 doctor-blading 以及以后的烧结过程中形成了大至几个微米的 TiO_2 粒子, 从放大的 SEM 图中看出, 这些大粒子是很多小粒子的团聚体, 小粒子的粒径同 Sol-gel- TiO_2 基本相同, 同样为 50 nm 左右。这种自聚的 TiO_2 大粒子

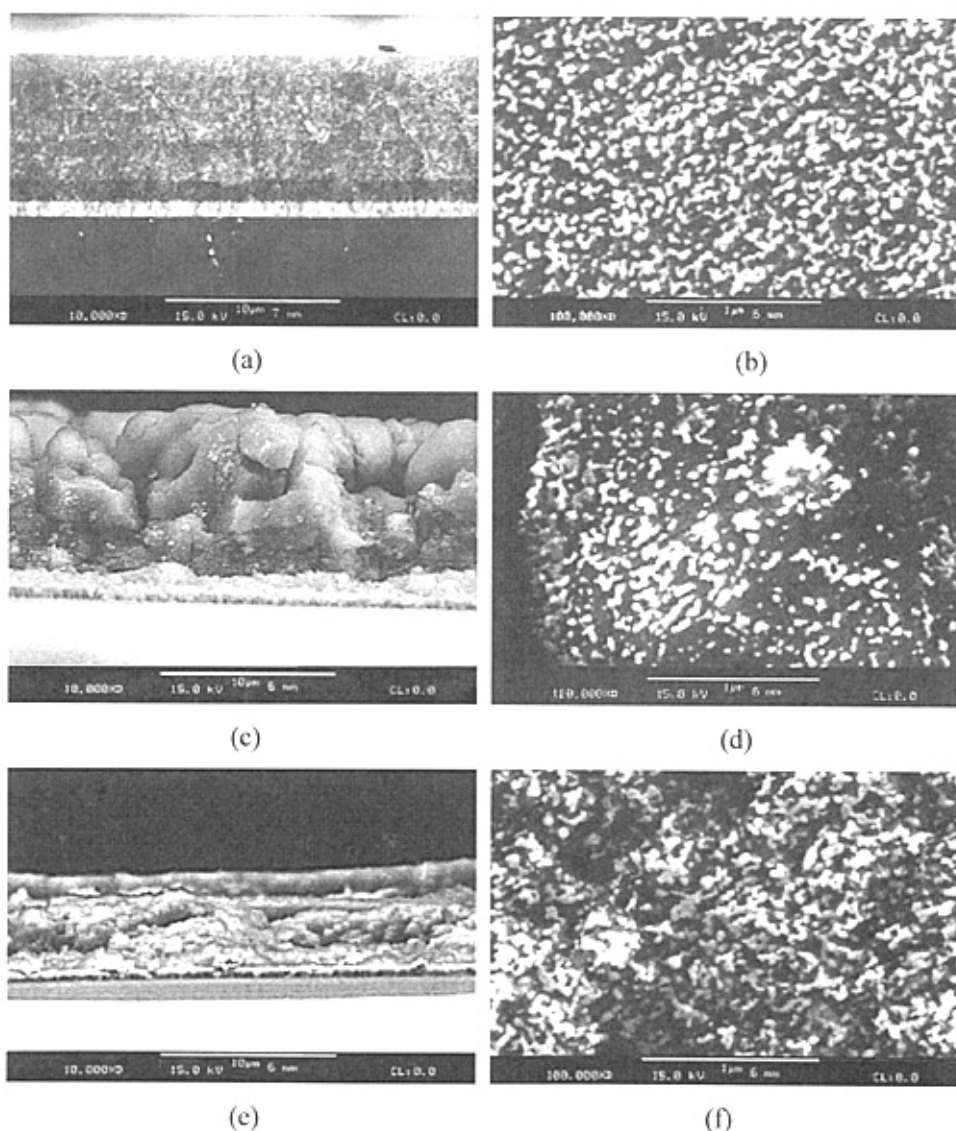


Figure 2.3.2. SEM images of cross sections of TiO_2 films prepared by Sol-gel- TiO_2 a/b, MST- TiO_2 c/d and M- TiO_2 e/f. a/c/e, Low resolution; b/d/f, high resolution.

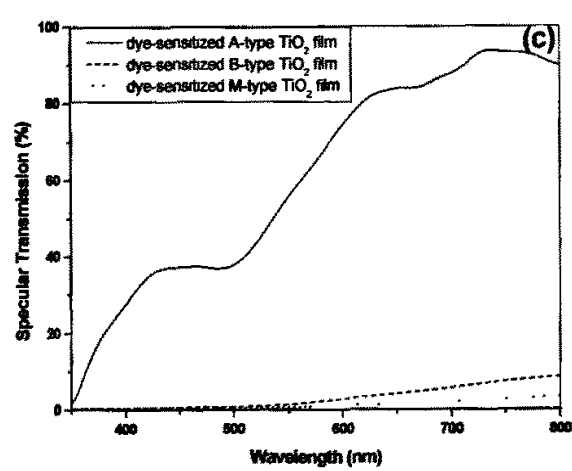
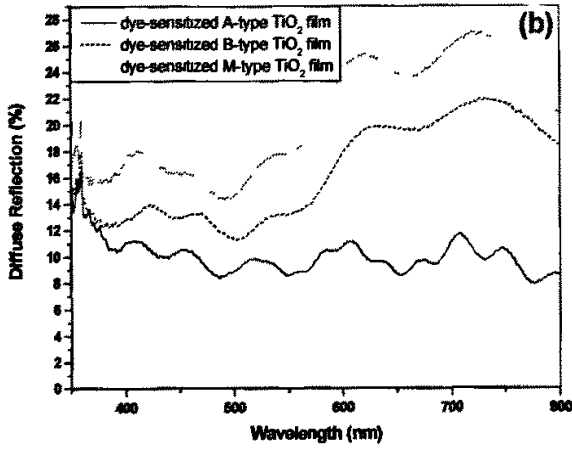
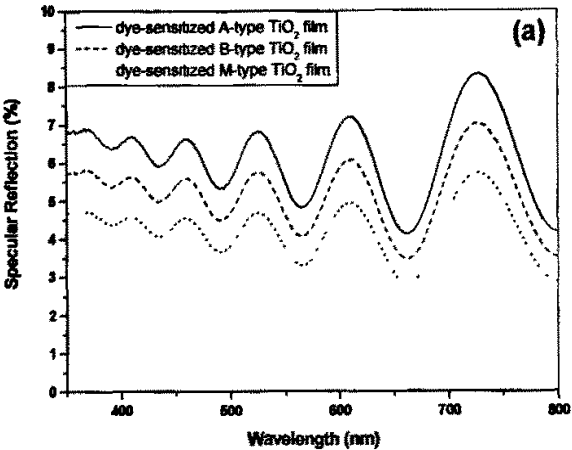
可以起到增加光散射的作用从而较小的膜厚就可达到比较高的光捕获效率。但是这种大 TiO₂ 团聚体增加了 FTO 玻璃同电解液直接接触的几率, 同时由于团聚大粒子之间距离较远不利于电子在 TiO₂ 粒子之间的传输, 从而可能降低 $\Phi_l(\lambda)$ 和 $\eta_c(\lambda)$ 。

M-TiO₂ 的 SEM 断面图看出在膜中形成了更加宽的 TiO₂ 粒径分布, 从几百纳米到几个微米的粒子(在图中被中等粒径的粒子包覆)都可以看到, 但更多的是 1 μm 左右的粒子。另外从放大的 SEM 图看出混合乳液形成的 TiO₂ 膜中, TiO₂ 纳米粒子的粒径比 Sol-gel-TiO₂ 和 MST-TiO₂ 稍有增加。这样的结构既可以增加光的散射和吸收, 同时也减少了 FTO 玻璃和电解液的直接接触, 相对于 MST-TiO₂ 缩短了电子在 TiO₂ 粒子之间的传输距离, 同时最佳膜厚相对于 Sol-gel-TiO₂ 膜变薄, 减少了电子回传几率, 降低了电池内阻, 所以显著提高了短路电流和能量转换效率。

混合粒子提高光散射的直接证据可以从 Uv-vis 谱中得到。在染料敏化太阳能电池中光能通过以下几个途径消耗:

- 1) 导电玻璃的反射和吸收;
- 2) TiO₂ 的反射光透过导电玻璃;
- 3) 染料敏化 TiO₂ 层的吸收;
- 4) 电解液的吸收;
- 5) 对电极的吸收(如果是光滑的 Pt 电极可以忽略)。

因为条件相同, 在过程 1) 和 5) 中光的消耗可以忽略。图 2.3.3 是三种染料敏化 TiO₂ 膜 (Sol-gel-TiO₂/MST-TiO₂/M-TiO₂) 的镜面反射、漫反射、镜面透过和漫透过光谱。从图中看出, 通过镜面反射损失的光在 300 nm-800 nm 范围内由大到小的顺序为: Sol-gel-TiO₂>MST-TiO₂>M-TiO₂, 镜面透过光的强度大小顺序为: Sol-gel-TiO₂>MST-TiO₂>M-TiO₂。对于 Sol-gel-TiO₂, 由于透射光较强, 很大一部分光将可能被电解液吸收, 同时镜面反射液降低了光捕获效率。而对于 MST-TiO₂, 光的绝大部分被限制在染料敏化的 TiO₂ 层内, M-TiO₂ 膜这种作用更加明显。所以可以显著提高 $LHE(\lambda)$ 。



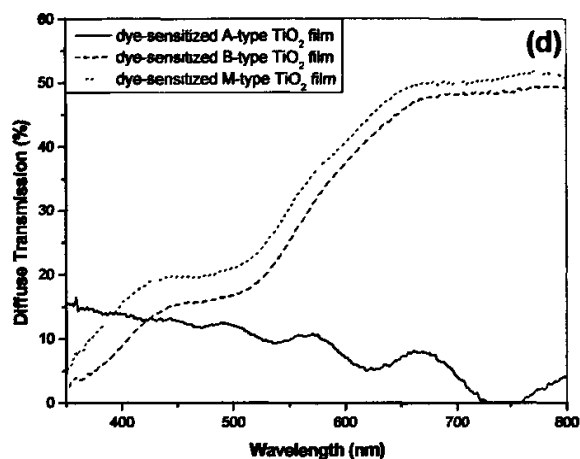


Figure 2.3.3. Specular Reflection (a), diffuse reflection (b), specular transmission (c) and diffuse transmission (d) spectra of the three kinds of dye-sensitized TiO₂ electrodes. The film thickness is maintained at 2 μm in three kinds of sensitized TiO₂ films.

2.3.3 结论

分别以 TiCl_4 为原料通过混合溶剂热法以及 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 为原料通过溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 纳米粒子。当将两种纳米粒子以 7/3 的比例混合制备的 TiO₂ 膜用于染料敏化太阳能电池时得到了比任何单一一种 TiO₂ 膜都高的能量转换效率，效率的提高主要体现在短路电流的提高。在 100 mW/cm^2 的模拟太阳光下，最佳 TiO₂ 膜厚时的短路电流达到了 23.46 mA/cm^2 ，分别比 Sol-gel-TiO₂ 和 MST-TiO₂ 提高了 18.7% 和 8.51%。而开路电压和填充因子基本没有变化。导致能量转换效率分别提高了 17.3% 和 9.09%。

UV-vis 光谱表明效率提高的一个很重要的原因是 M-TiO₂ 光散射的增强，减少了电解液可能的光吸收和镜面反射的光损失，从而提高光捕获效率。SEM 照片显示对于 MST-TiO₂，光散射的增加是因为形成了微米级的 TiO₂ 团聚粒子，在 M-TiO₂ 膜中，形成了更宽的粒径分布。在提高光捕获效率的同时，相对于 Sol-gel-TiO₂ 膜，由于最佳膜厚变薄，减小了电池内阻，同时降低了电子同受体的复合几率；相对于 MST-TiO₂，由于粒径分布变宽，大 TiO₂ 粒子之间分布有小尺寸的 TiO₂ 粒子，从而缩短了电子传递距离，另外由于减少了电解液同 FTO 玻

璃之间的直接接触，提高了电子的收集效率。所以混合 TiO_2 纳米粒子制备得到的染料敏化太阳能电池的短路电流和能量转换效率明显提高。

2.4 TiO_2 多层结构设计提高 DSSC 的性能

除了将两种粒子简单混合之外,通过设计具有不同光散射能力的多层 TiO_2 膜有望进一步提高了光捕获效率,从而改善电池的性能。

试验中我们选用的几种 TiO_2 粒子制备的单层膜的漫反射曲线如图 2.4.1 所示。

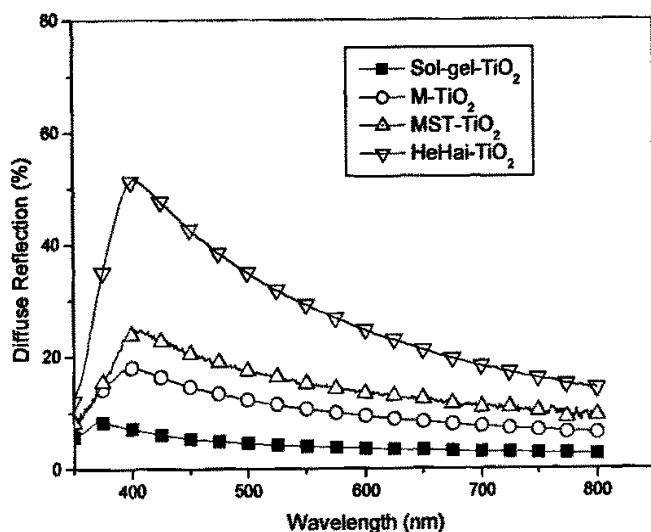


Figure 2.4.1. Diffuse reflection spectra of TiO_2 films. The film thickness is $1\mu\text{m}$. Sol-gel- TiO_2 , TiO_2 synthesized with sol-gel method; MST- TiO_2 , TiO_2 synthesized with mix-solvent-thermal method; M- TiO_2 , mixture of Sol-gel- TiO_2 and MST- TiO_2 with the ratio of 3/7; HeHai- TiO_2 , a commercial anatase TiO_2 with mean size 50 nm.

从图 2.4.1 中看出, TiO_2 膜漫反射能力在 400 nm-800 nm 范围内由强到弱的顺序为: 河海- TiO_2 > MST- TiO_2 > Mix- TiO_2 > Sol-gel- TiO_2 。如果在 FTO 导电玻璃上依次制备光散射能力逐渐增强的 TiO_2 膜, 经过膜厚等的优化, 有望将光限制于比较薄的 TiO_2 电极内。在减少光被电解液吸收和镜面反射损失的同时, 可以减小电池的内阻和注入到 TiO_2 导带中电子到 FTO 导电玻璃的移动距离, 降低暗反应的几率, 从而改善电池的性能。

下图是我们试验中设计的多层 TiO_2 膜的结构示意图。

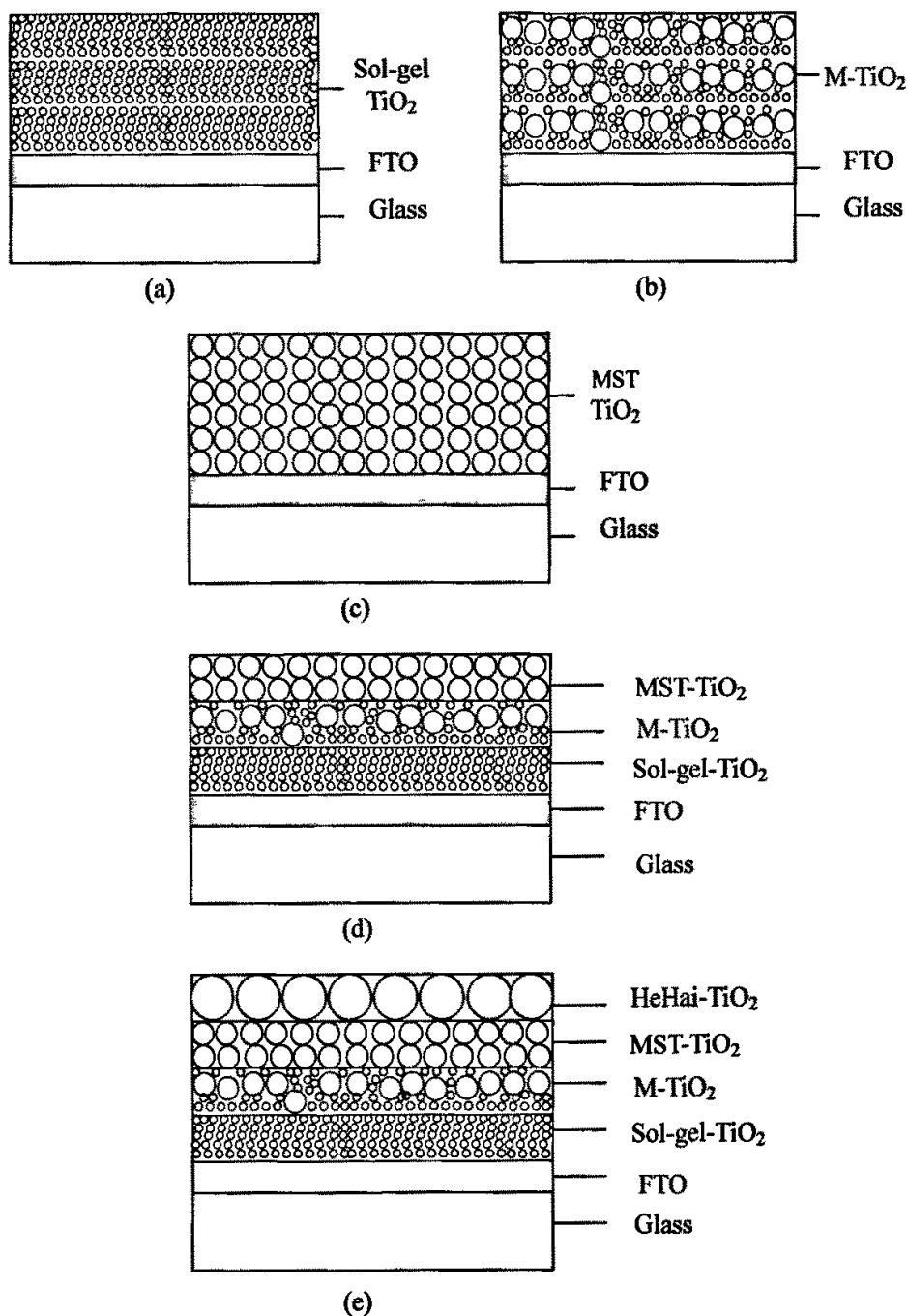


Figure 2.4.2. Schemes of multi-layer-structure TiO_2 films. a-c, mono-layer; d, three layers; e, four layers.

2.4.1 试验部分

1. 试剂和材料

河海-TiO₂, 锐钛矿、粒径~50 nm, 江苏河海纳米科技有限公司。

N719 (*cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium), Solaronix, Switzerland.

叔丁醇 (AR): 北京益利精细化学品有限公司

2. TiO₂ 膜的制备以及电池的组装

MST-TiO₂ 乳液和 Sol-gel-TiO₂ 乳液的制备方法同 2.2 节, 混合乳液是将两种乳液按照 7/3 的体积比配制所得, 在 doctor-blading 之前搅拌 10 分钟使其均匀。

河海-TiO₂ 乳液的制备如下: 0.24 g 河海-TiO₂ 粉末分散于 2 ml 水中, 加入 0.10 g 聚乙二醇 (MW=20,000), 磁力搅拌过夜, 然后加入 1 滴 Triton X-100, 继续搅拌 15 分钟。

TiO₂ 膜的制备方法同 2.1 节, 通过控制膜的层数控制 TiO₂ 的膜厚, 其中 TiO₂ 膜的膜厚具体如下:

1 layer, Sol-gel-TiO₂, 8μm

MST-TiO₂, 8μm

M-TiO₂, 8μm

3 layers, Sol-gel-TiO₂(2μm)/M-TiO₂(4μm)/MST-TiO₂(2μm)

4 layers, Sol-gel-TiO₂(2μm)/M-TiO₂(2μm)/MST-TiO₂(2μm)/河海-TiO₂(2μm)

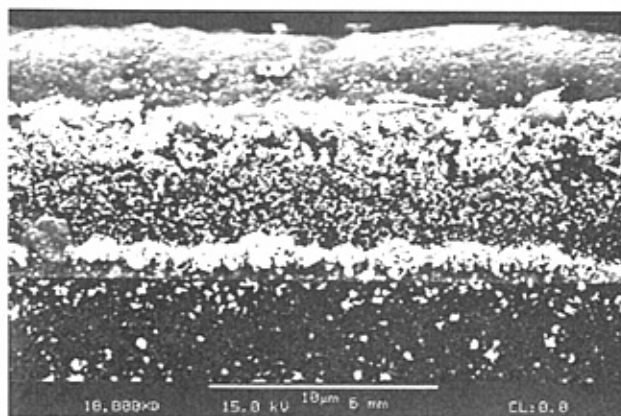
将制备好的 TiO₂ 膜在烧结后趁热放入 3×10^{-4} M 的 N719 的乙腈/叔丁醇 (体积比 1:1) 溶液中, 浸泡 48 hrs。

电池的组装和测量同 2.1 节。

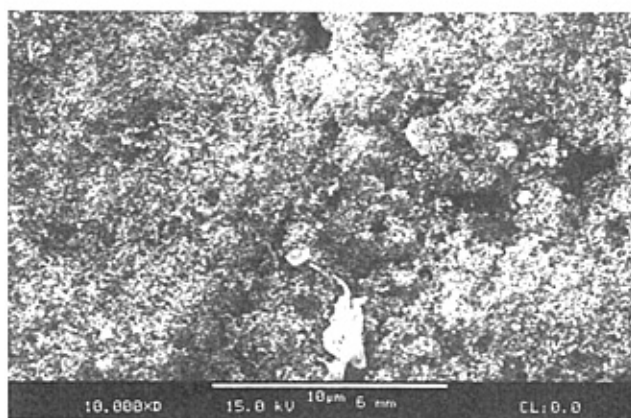
2.4.2 结果与讨论

图 2.4.3 是 4 层 TiO₂ 膜的断面和表面 SEM 照片。其中断面照片中下方对应的导电玻璃的基底。在断面图中可以很清楚的看到 3 层结构 (MST-TiO₂ 同 Mix-TiO₂ 或者 Sol-gel-TiO₂ 可能因为性质比较接近在 SEM 下不能看到明显的层间界面)。另外, 自导电玻璃基底起, TiO₂ 膜逐渐变得疏松, 从表面图中看出 TiO₂

表层的粗糙度很大。



(a)



(b)

Figure 2.4.3. Scanning electron microscope shows cross section and surface of 4-layer-structure TiO_2 film.

图 2.4.2 是不同结构 TiO_2 膜制备的电池的工作曲线, 相应的性能参数列于表 2.4.1 中, 可以看出, 能量转换效率由高到低的顺序为 4 层>3 层> M-TiO_2 > MST-TiO_2 > Sol-gel-TiO_2 , 同时短路电流也有同样的规律。 M-TiO_2 膜的开路电压最大而填充因子最小, 可能同膜中比较多的表面态有关系。4 层结构的 TiO_2 膜制备的染料敏化太阳能电池在 100 mW/cm^2 的模拟太阳光照射下, 短路电流 22.89 mA/cm^2 , 开路电压 737.3 mV , 填充因子 0.6121 , 能量转换效率 10.33% 。这是小面积染料敏化太阳能电池报道的最佳性能之一。

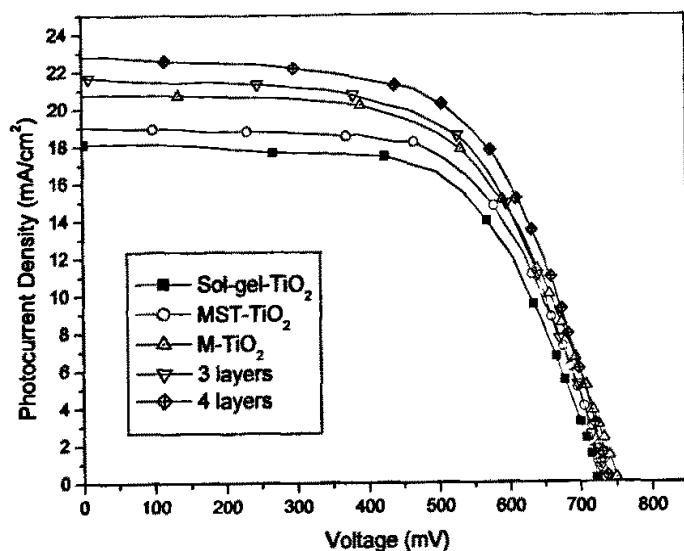


Figure 2.3.1. Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs fabricated with different structures of TiO₂ films. The area of solar cells is 0.33 cm². The light intensity is 100 mW/cm². The structure of solar cells: FTO/TiO₂(8μm)/N719/Electrolyte/Pt.

Table 2.4.1. Performance characteristics of DSSCs fabricated with different structures of TiO₂ films in the irradiation of 100 mW/cm².

	J_{sc}/mAcm^{-2}	V_{oc}/mV	ff	$\eta/\%$
Sol-gel-TiO ₂	18.20	726.0	0.6263	8.276
MST-TiO ₂	19.01	739.7	0.6290	8.845
M-TiO ₂	20.82	748.8	0.6082	9.482
3 layers	21.61	733.5	0.6178	9.792
4 layers	22.89	737.3	0.6121	10.33

2.4.3 结论与展望

我们通过 TiO₂ 膜中光散射层的设计进一步提高了电池的性能。在 AM 1.5 模拟太阳光照射下以 N719 为染料, 得到了短路电流 22.89 mA/cm², 开路电压 737.3 mV, 填充因子 0.6121, 能量转换效率 10.33% 的电池性能。由于 TiO₂ 粒子的分

布和各层膜的膜厚对光散射有很大的影响,通过进一步试验设计以及结合计算机模拟有望更有效的提高光捕获效率,从而使染料敏化太阳能电池的效率进一步提高。

参考文献

- [1] P. Liska, N. Vlachopoulos, M. K. Nazeeruddin, P. Comte, M. Grätzel, 'cis-Diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) sensitizes wide band gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible', *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3686.
- [2] 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.
- [3] Shuming Yang, *Photoelectrochemical Properties of Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ electrode*, PhD Dissertation, **2002**.
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, 'A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films', *Nature*, **1991**, 353, 737.
- [5] 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.
- [6] H. Selhofer, E. Ritter, R. Linsbod, 'Properties of titanium dioxide films prepared by reactive electron-beam evaporation from various starting materials', *Appl. Opt.* **2002**, 41 4, 756-762.
- [7] M. Thelakkat, C. Schmitz, H.W. Schmidt, 'Fully vapor-deposited thin-layer titanium dioxide solar cells', *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 577-581.
- [8] 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.
- [9] B. Samuneva, V. Kozhukharqv, Ch. Trapalis, 'Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings (part 1)- Preparation and structure', *J. Mater. Sci.*, **1993**, 28, 2353.
- [10] A. Kay, M. Grätzel, 'Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1996**, 44, 99-117.
- [11] YQ. Zheng, EW. Shi, SX. Cui, WJ. Li, XF. Hu, 'Hydrothermal preparation of

- nanosized brookite powders', *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, *83*, 2634-2636.
- [12] G. Wang, C. Wang, L. Zhang, J. Mou, 'Preparation and properties of nanometer-sized TiO_2 ', *Chin. J. Mater. Res.*, **1997**, *11*, 528-530.
- [13] 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.
- [14] 王忠胜, 博士论文, 染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池的光电化学性质研究, **2001**, 50-52.
- [15] N. G. Park, G. Schlichthorl, J. van de Lagemaat, H. M. Cheong, A. Mascarenhas, A. J. Frank, 'Dye-sensitized TiO_2 solar cells: Structural and photoelectrochemical characterization of nanocrystalline electrodes formed from the hydrolysis of TiCl_4 ', *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 3308-3314.
- [16] M. Grätzel, 'Dye-sensitized solar cells', *J. Photochem. Photobio.-C Photochem. Rev.* **2003**, *4*, 145.
- [17] A. Hagfeldt, M. Grätzel, 'Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems', *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 49.
- [18] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzman, V. Shklover, M. Grätzel, 'Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications', *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157.
- [19] N. G. Park, M. G. Kang, K. M. Kim, K. S. Ryu, S. H. Chang, 'Morphological and photoelectrochemical characterization of core-shell nanoparticle films for dye-sensitized solar cells: Zn-O type shell on SnO_2 and TiO_2 cores', *Langmuir*, **2004**, *20*, 4246.
- [20] M. Dürr, A. Bamedi, A. Yasuda, and G. Nelles, 'Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies', *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3397.
- [21] Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, 'Significant influence of TiO_2 photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell', *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1381.
- [22] Y. Tachibana, K. Hara, K. Sayama, H. Arakawa, 'Quantitative analysis of light-harvesting efficiency and electron-transfer yield in ruthenium-dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells', *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2527.
- [23] G. Rothenberger, P. Comte, M. Grätzel, 'A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *58*, 321.

- [24] J. Ferber, J. Luther, 'Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, 54, 265.
- [25] Usami, 'Theoretical simulations of optical confinement in dye-sensitized nanocrystalline solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 64, 73.

第3章 金属掺杂对固态碘化亚铜电池性能的影响

由于液态电解质染料敏化太阳能电池存在一些缺点,如染料在溶剂中的脱附、溶剂的挥发和封装困难等,研究者很早就开展了固态电解质方面的研究工作。碘化亚铜(CuI)是固态电解质中应用比较成功的一种。

早在1988年,Tennakone等^[1]第一次提出了固态染料敏化太阳能电池的概念。之后他们组在CuI固态染料敏化太阳能电池方面做了大量的工作^[2-4]。在CuI固态电池中,CuI的结晶导致导电性变差,同时由于结晶尺寸较大,CuI不能同敏化的TiO₂粒子形成良好的接触,从而不利于电荷的传输。2002年Tennakone等^[4]用硫氰酸三乙胺作为结晶抑制剂,制备了能量转换效率3.75%,最大IPCE高达59%的固态CuI电池。2003年孟庆波等^[5]用1-甲基-3-乙基-咪唑硫氰酸盐(MeiSCN)作为结晶抑制剂掺入CuI的溶液中,制备的CuI固态电池在61 mW/cm²模拟太阳光照射下短路电流6.5 mA/cm²、开路电压0.56 V、能量转换效率3.3%,TiO₂电极经过硝酸锌处理后能量转换效率提高到了3.8%。

碘化亚铜存在三种晶型, α 、 β 和 γ 型,其中室温下以立方 γ 型存在。禁带宽度为3.1 eV,是一宽禁带p型半导体。其导电性依赖于CuI中过量的碘的含量,碘原子作为电子受体得到电子同时在价带中产生空穴。

通常用于制备CuI膜的方法有磁控溅射^[6]、Casting法^[5]、Cu膜的碘氧化法^[7]以及激光脉冲沉积法(Pulse Laser Deposition (PLD))^[8-9]等。其中Casting法制备CuI膜因为其设备要求简单在染料敏化太阳能电池中应用最广。

虽然固态CuI电池有较好的稳定性^[10],但是其能量转换效率同液态染料敏化太阳能电池相比还有很大的差距。其主要原因是CuI层的导电性不够以及能级匹配的不合理。我们通过CuI层的金属掺杂提高了其导电性并且金属层的引入引起了CuI层HOMO能级的移动使空穴的注入更加容易,从而提高了CuI固态染料敏化太阳能电池的光电转换效率。

3.1 二氧化钛致密层厚度、结晶抑制剂浓度和热处理温度对CuI固态电池性能的影响

在进行金属掺杂CuI研究之前，有必要重复Tennakone等关于CuI固态电池的实验，借以研究电池的制作条件如TiO₂膜、结晶抑制剂浓度和CuI膜制作条件等对电池性能的影响，为下一步的工作打下基础。试验中我们发现TiO₂致密层的厚度、结晶抑制剂浓度和CuI层的成膜温度对电池性能具有很大的影响。

我们试验中所用的固态CuI电池的结构如下图所示。

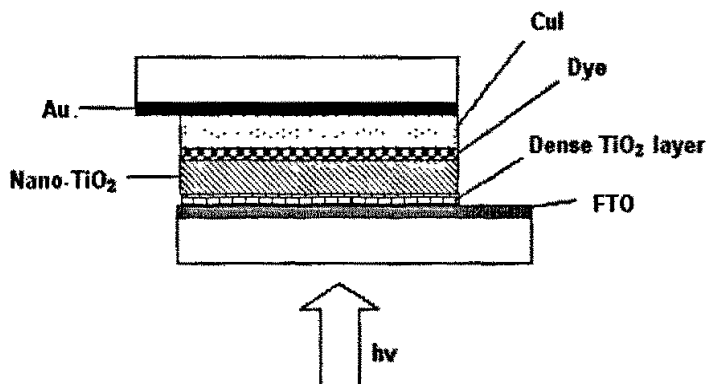


Figure 3.1. Scheme of CuI-based solid-state DSSC.

3.1.1 试验部分

3.1.1.1 试剂和材料

五水硫酸铜 (AR): 北京化工厂

碘化钾 (AR): 北京化学试剂公司

五水硫代硫酸钠 (AR): 北京化工厂

1-甲基,3-乙基咪唑盐酸盐 (98%): Aldrich

硫氰酸钾 (AR): 北京益利精细化学品有限公司

乙醇 (AR): 北京化工厂

乙醚 (AR): 天津市化学试剂一厂

乙腈 (AR): 北京化工厂

甲醇 (AR): 北京化工厂

乙酸乙酯 (AR): 北京市通广精细化工公司

层析用硅胶 (试剂级): 青岛海洋化工厂

异丙醇 (AR):

乙酸 (AR): 北京化工厂

钛酸异丙酯 (98%): Acros

P-25 TiO₂: Degussa, Germany.

乙酰丙酮 (AR): 北京益利精细化学品有限公司

碘 (AR): 北京化学试剂公司

钛酸四乙酯 (CP): 武汉盛世精细化学品有限公司

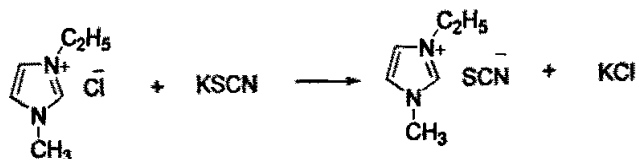
3.1.1.2 碘化亚铜、结晶抑制剂以及二氧化钛乳液等原料的合成

1. 碘化亚铜的制备

5 g CuSO₄·5H₂O溶于水中, 然后倒入8.9 g KI的水溶液, 搅拌10分钟后, 倒入3.5g Na₂S₂O₃·5H₂O的水溶液, 磁力搅拌30分钟。反应完成后过滤, 滤渣用热去离子水 (~60—70℃) 洗涤3次, 乙醇3次, 乙醚3次。得到白色固体3.4g。然后110℃真空加热2小时, 最后250℃真空加热1小时。冷却至室温取出干燥器中避光保存。

2. 1-甲基,3-乙基咪唑硫氰酸盐 (MeiSCN) 的制备

合成路线如下:



◆ 试验部分

称取5.1 g 1-甲基,3-乙基咪唑盐酸盐 (MeiCl) 溶解于100ml乙腈中, 将溶于70ml乙腈中的3.36g硫氰酸钾在搅拌下滴加到MeiCl溶液中, 在氩气保护下回流反应, 1小时后溶液变为红色, 继续反应9小时。待反应溶液冷至室温后过滤, 滤液将乙腈旋蒸后得到MeiSCN粗品 (7.25g)。然后色谱柱分离, 先用乙酸乙酯作流动相, 然后甲醇/乙酸乙酯=1:1分离, 第一点即为MeiSCN。浅红色液体, 5.0g (产率85%)。

◆ 表征

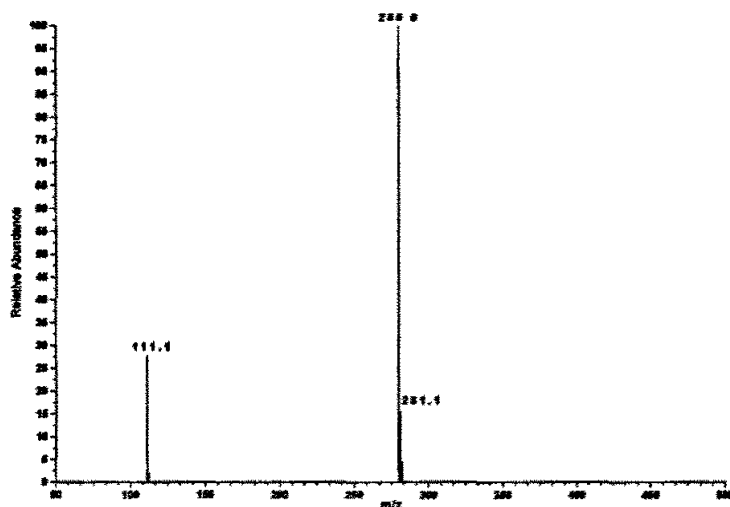


Figure 3.1.1. ESI mass spectrum of MeiSCN.

ESI-MS, m/z : M^+ , 111.1; M^+-M , 280.0.

Anal. found: C, 49.80; H, 6.90; N, 24.53; S: 18.60. Calcd. for $C_7H_{11}N_3S$: C, 49.70; H, 6.51; N, 24.85; S, 18.94.

3. 二氧化钛乳液的制备

在文献^[11]的基础上作了一些改进。在160 ml异丙醇中顺序加入46 ml乙酸、24 ml去离子水，剧烈搅拌下缓慢加入40 ml钛酸异丙酯 ($Ti(i-OC_3H_7)_4$) (如果滴加比较快，在加入~10ml后会因为形成凝胶而聚集)，然后于80℃油浴中搅拌8小时。称量15.6 g P-25 TiO_2 与上述乳液在研钵中研磨，完后后80℃油浴中继续搅拌8小时，然后40℃保温10天制得所需的 TiO_2 乳液。

4. TAA (二异丙氧基,二乙酰丙酮基钛)的合成^[12]

量取一定量的钛酸异丙酯于三角瓶中，在冰水浴下逐滴加入2倍摩尔量的乙酰丙酮，完成后继续搅拌10分钟，得到2M的TAA，冰箱中保存。

3.1.1.3 电池的制备

1. TiO_2 膜的制备

✓ 基板的清洗

去离子水加基板清洗液超声7 min, 去离子水洗多次, 然后超声3 min两次, 经异丙醇KOH饱和溶液 (12 g/100 ml) 浸泡过夜后水洗, 洗涤灵磨~1 min, 水洗多次, 水超声3 min两次, 丙酮超声10 min, 乙醇超声10 min, 乙醇蒸汽200℃热台熏1 min, UVO处理20 min。

✓ 致密层的制备

文献中常用的致密层做法有两种。一种是通过钛酸四乙酯Spin-coating作膜^[13-14], 然后在空气中水解得到; 另外一种是Spray Pyrolysis (喷雾沉积分解法)^[12, 15-18], 雾化的方法很多, 包括超声喷雾雾化、改进的喷雾热水解、电晕放电喷雾热分解、静电喷雾热分解、微型喷雾热分解、改进的喷雾热分解等^[19]。

我们在试验中采用了超声喷雾沉积热解法 (USP, Ultrasonic Spray Pyrolysis), 这种方法得到的雾滴尺寸小、分布窄, 并且很容易通过载气的流速控制沉积速度。同时设备简单、容易操作。

在试验过程中, 在250 ml烧瓶中加入2 M TAA溶液, 加乙醇稀释为0.02M。溶液雾化的主要动力来自换能片, 将其调整到一定强度使烧瓶内充满雾状的TAA。将经过清洗后的FTO导电玻璃平放在热台上 (热电偶控制温度400℃)。此时打开换能片和载气 (氩气) 开关, 通过调节载气的流量来控制致密层的成膜时间和膜厚。一般控制致密层的厚度50-100 nm。

✓ TiO_2 纳米晶膜的制备

将覆盖致密 TiO_2 层的导电玻璃基板平放于125℃的热台上, 两侧粘上胶带 (3M, Scotch) (可以调节膜厚和方便引出电极), 玻璃棒doctor-blading法作膜, 完成后, 将胶带撕掉, 450℃马弗炉中烧结10 min。重复上述操作4次得到膜厚为10 μm 的 TiO_2 纳米晶膜。最后在马弗炉中450℃烧结30 min。

✓ 染料敏化

将上述TiO₂电极用玻璃刀割为13 mm×35 mm的小块,然后将小块的TiO₂膜置于3 M的NH₃·H₂O中浸泡10 min以除去TiO₂膜中可能存在的有机物,去离子水淋洗多次后将TiO₂膜用气枪吹干,置于丙酮中煮沸10 min(一般将热台温度设为100℃),取出立即转移到 3×10^{-4} M的Ru535无水乙醇溶液中,煮沸30min,然后室温浸泡12小时。

✓ 覆盖CuI层

配制CuI的乙腈溶液(0.3 g/10 ml),然后在此溶液中加入一定量的结晶抑制剂MeiSCN。将染料敏化的TiO₂基板放于手套箱中一定温度的热台上,然后根据TiO₂膜的面积,按照0.18 ml/cm²的量滴加CuI/MeiSCN溶液,滴加完后继续加热10 min,等冷却后自手套箱中取出,120℃热台真空加热2小时。

✓ 对电极

真空加热冷却至50℃以下取出,磁控溅射沉积Au膜50 nm。

3.1.2 结果与讨论

3.1.2.1 致密层厚度对电池性能的影响

在固态CuI电池中致密层起到了隔离FTO导电层和CuI层作用,两者的直接接触会导致注入到FTO导电层中的电子和CuI层中空穴的复合从而降低电池的效率。从电池的工作曲线看出,当致密层厚度在50 nm时,严重的载流子复合使短路电流和开路电压都较小,厚度增加到100-200 nm时短路电流比致密层厚度为50 nm时提高了60%,同时开路电压也增加。继续增加致密层厚度到500 nm时,因为TiO₂致密层中CuI无法渗入,导致电池内阻增加,所以输出电流减小,但是开路电压继续增加。说明在致密层100-200 nm厚的CuI电池内部同样还有载流子复合的存在。

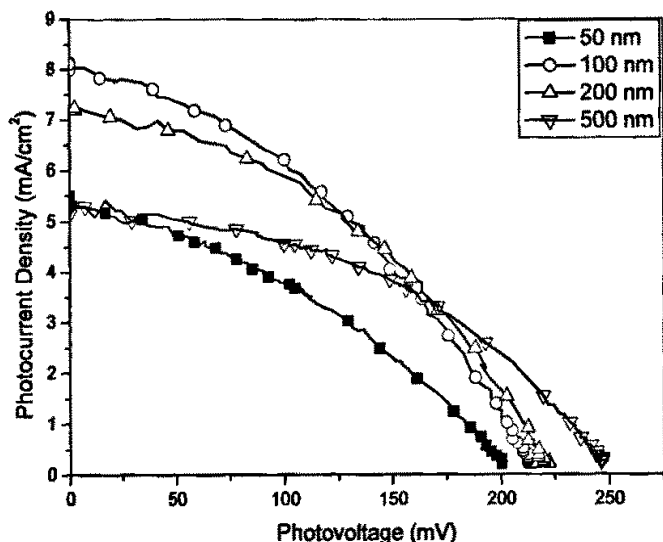


Figure 3.1.2. Photocurrent-voltage characteristics of CuI-based solid-state DSSCs with different thickness in dense-layer. The area of solar cells is 0.20 cm^2 . The light intensity is 100 mW/cm^2 . MeiSCN conc. $7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$, temperature of hot plate when depositing CuI solution, 110°C .

3.1.2.2 结晶抑制剂浓度的影响

从图3.1.3看出结晶抑制剂浓度在 $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ 时电池的短路电流和开路电压以及能量转换效率最大。低于此浓度时电池的短路电流和开路电压都变小，超过此值后短路电流降低很明显。从图3.1.4的电镜照片看出，没有加结晶抑制剂时CuI形成比较完整、规则的晶体。增大结晶抑制剂浓度结晶逐渐变小，到 $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ 时结晶最小，如果继续增大浓度到 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ，在casting法制备CuI层时发现形成的CuI膜有一定的粘度，局部有MeiSCN聚集，同时电镜照片看出结晶变大。在结晶抑制剂浓度为 $4.38 \times 10^{-3} \text{ M}$ 时，CuI结晶同样很大，CuI结晶形态更多，同时很明显有MeiSCN的大片聚集，如图中e2所示。

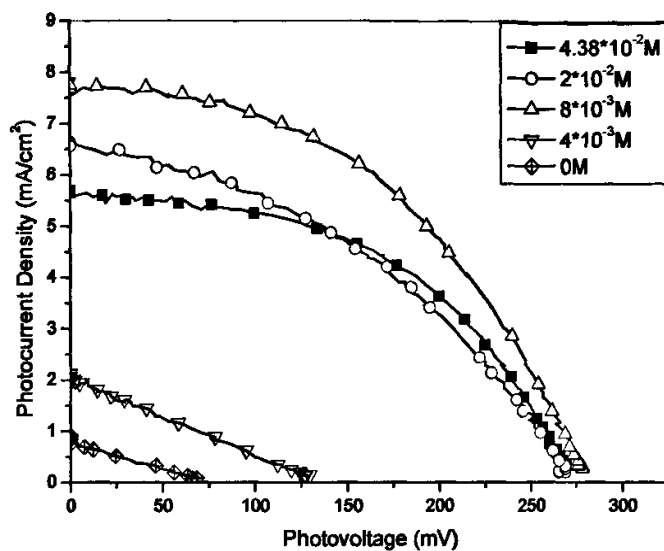
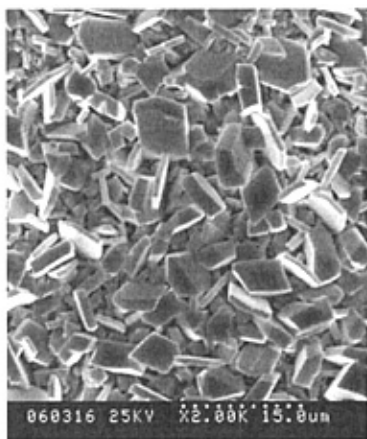
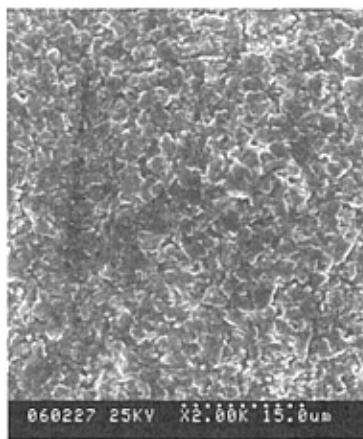


Figure 3.1.3. Photocurrent-voltage characteristics of CuI-based solid-state DSSCs with different MeI SCN concentration. The area of solar cells is 0.20 cm^2 . The light intensity is 100 mW/cm^2 . Thickness of dense layer, 100 nm; temperature of hot plate when depositing CuI solution, 110°C .



(a)



(b)

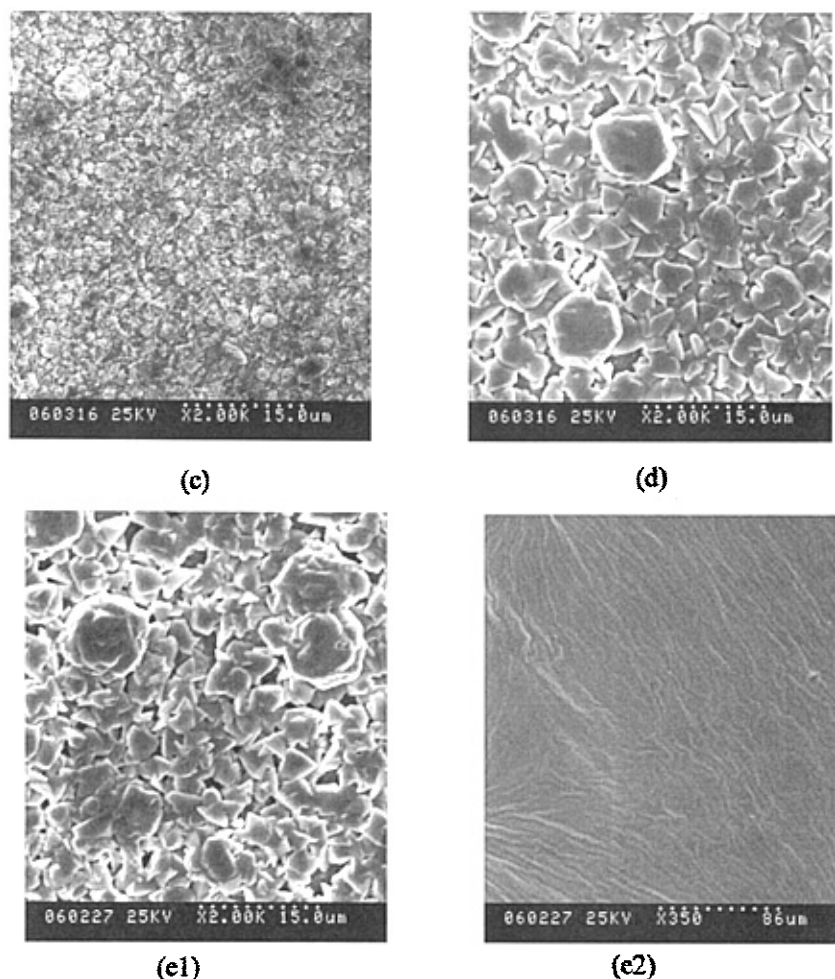


Figure 3.1.4. SEM images of CuI films with different MeiSCN concentration. a, no MeiSCN; b, 4×10^{-3} M; c, 8×10^{-3} M; d, 2×10^{-2} M; e1 and e2, 4.38×10^{-2} M.

Konno等^[20]对CuI中加入不同含量的MeiSCN时制备的CuI膜的导电性用交流阻抗谱法进行了表征。随着MeiSCN含量的增加电导率线性增加,但是变化幅度不是很大,他们把电导率的增加归因于MeiSCN有很好的导电性(在25℃时, $\log \sigma/\text{S cm}^{-1} = -1.83$)。

在染料敏化太阳能电池中,染料的作用在于受光产生电荷的分离,而电荷的传输主要受TiO₂/CuI层的限制,因此通过对器件FTO/致密TiO₂层(100 nm)/TiO₂纳米晶层(10 μm)/CuI层(6 μm)/Au(50 nm)电流—电压曲线的测量,可以了解加入不同含量的结晶抑制剂MeiSCN对在电池工作时正向电流(电池工作时的电流)和

反向电流（反方向）的影响。

器件测试时的电极接线如图3.1.5所示。当偏压为负时的电流方向为电池工作时的正向电流方向，偏压为正时为反向电流的方向。

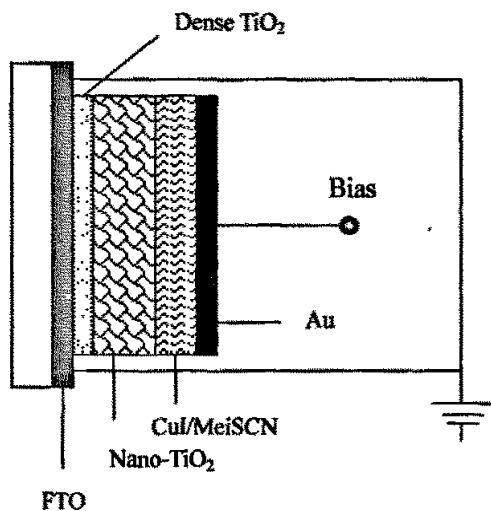


Figure 3.1.5. Schematic illumination of I-V measurement.

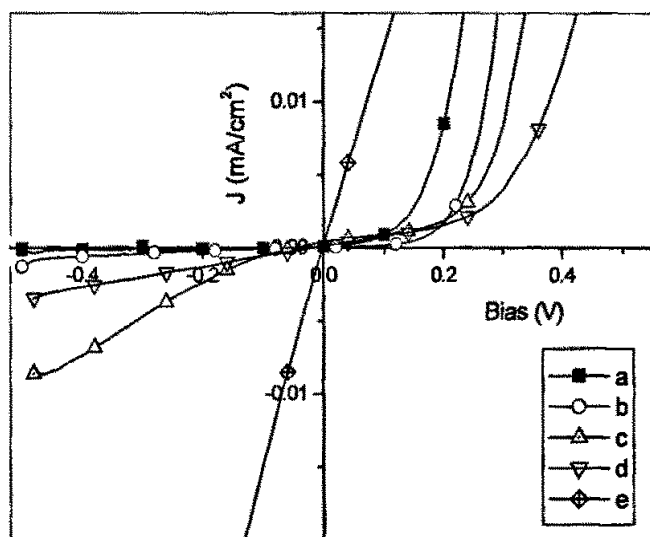


Figure 3.1.6. I-V curves of devices with different MeiSCN concentration. Device structure: FTO/dense TiO_2 layer(100 nm)/nano-crystal TiO_2 (10 μm)/CuI(6 μm)/Au(50 nm). a-c is corresponded to 0 M, 4×10^{-3} M, 8×10^{-3} M, 2×10^{-2} M and 4.38×10^{-2} M respectively.

从图3.1.6中看出,在结晶抑制剂浓度从0增加到 $8 \times 10^{-3} \text{M}$ 过程中,正向电阻减小,继续增加抑制剂浓度到 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 时,正向电阻增大。当浓度达到 $4.38 \times 10^{-2} \text{M}$ 时,正向电阻减小,但是反向电阻也减小很多,同时整流特性消失,可能的原因是:由于MeiSCN具有良好的导电性,在其浓度高到一定程度后大片MeiSCN的聚集形成了连续相,从而消除了界面电场而表现为电阻特性。若将此体系用于染料敏化太阳能电池中必将使载流子复合加剧,综合的作用导致电池性能变差。

3.1.2.3 制备 CuI 层时热台温度的影响

在制备固态CuI电池的过程中,我们发现在热台上用casting法在染料敏化的 TiO_2 层表面覆盖含有结晶抑制剂的CuI层时,热台的温度对电池的输出性能有很大的影响,即使最后都经过 120°C 真空加热2小时的处理过程。

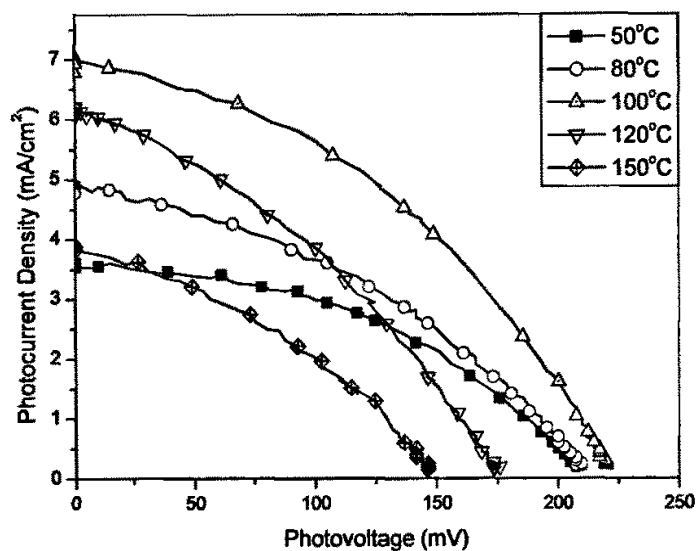
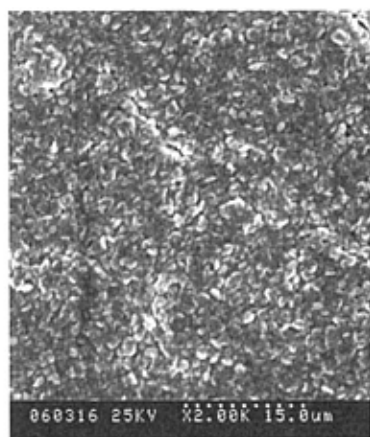


Figure 3.1.7. Photocurrent-voltage characteristics of CuI-based solid-state DSSCs change with the hot plate temperature. The area of solar cells is 0.20 cm^2 . The light intensity is 100 mW/cm^2 . Thickness of dense layer, 100 nm ; MeiSCN concentration, $7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$.

从工作曲线看出,染料敏化太阳能电池在热台温度为100℃时开路电压、短路电流和能量转换效率达到最高值。热台温度对性能影响的原因在于casting做膜过程中形成粒子大小的差别以及由此导致的电导率的差别。

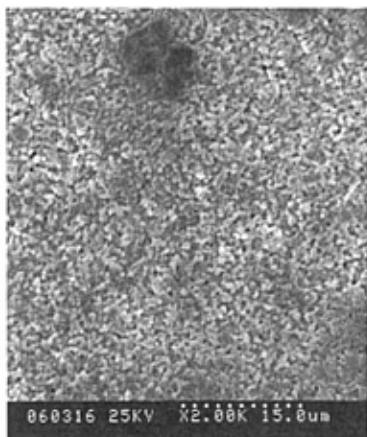
图3.1.8给出了在不同的热台温度滴加CuI溶液时形成的CuI膜的SEM照片。在50℃制备CuI膜时,形成的CuI粒子较小,但是由于MeiSCN和CuI的相分离,出现了比较多的MeiSCN聚集的区域,导致电荷在CuI层中的传输受到限制。80℃ MeiSCN还有一定的聚集(图中比较暗的部分),但是此时形成的CuI粒子大小同100℃时接近。100℃时MeiSCN比较均匀的分散于CuI中。继续升高温度到120℃时CuI颗粒变大,150℃时形成CuI粒子的平均粒径 $>1\mu\text{m}$ 。这种形貌不利于CuI之间以及同敏化TiO₂颗粒的电接触,对导电性非常不利。



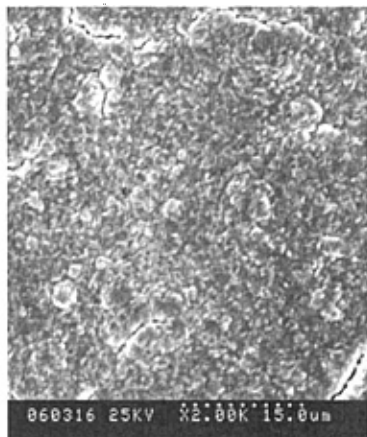
(a)



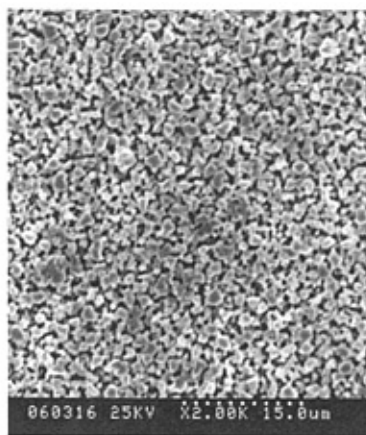
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 3.1.8. SEM images of CuI films formed at different deposition temperature. a-e is corresponded to 50°C, 80°C, 100°C, 120°C and 150°C respectively.

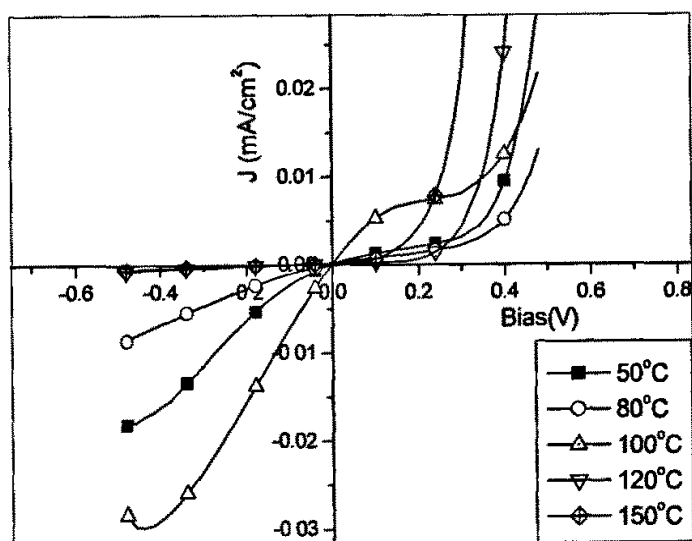


Figure 3.1.9. I-V curves of devices with different deposition temperature of CuI solution. Device structure: FTO/dense TiO₂ layer (100 nm)/nano-crystal TiO₂(10 μm)/CuI(6 μm)/Au(50 nm). MeisCN concentration, 7.8×10^{-3} M.

导电性测试电极的接法同图3.1.5, 在100°C制备的CuI膜具有最好的正向导电性(同染料敏化太阳能电池工作的电流方向)。但是正向导电性的大小顺序同电

池效率的大小顺序并不完全一致。另外, 由于缺乏内建电场, 100℃制备的CuI膜在很低的偏压下具有较大的反向电流, 只有当反向偏压加到一定的程度以后, 反向电流才得到一定的抑止, 这为反向电场处理此类电池以去掉缺陷能级和表面态从而提高效率提供了一种思路。

3.1.3 结论

我们以上讨论了致密层厚度、CuI溶液中结晶抑制剂的浓度以及在制备CuI膜时热台温度等因素对固态CuI染料敏化太阳能电池性能的影响。发现在致密层厚度为100 nm, 结晶抑制剂含量为 8×10^{-3} M, 热台温度为100℃时电池具有最好的短路电流、开路电压以及能量转换效率。但是上面试验中得到的电池的能量转换效率并不高。还有很多因素, 如基板清洗的洁净程度以及纳米TiO₂粒子的粒径分布等对电池性能都有很大的影响, 在此不一一讨论。我们把上述条件都经过优化后, 得到的电池的工作曲线如下。

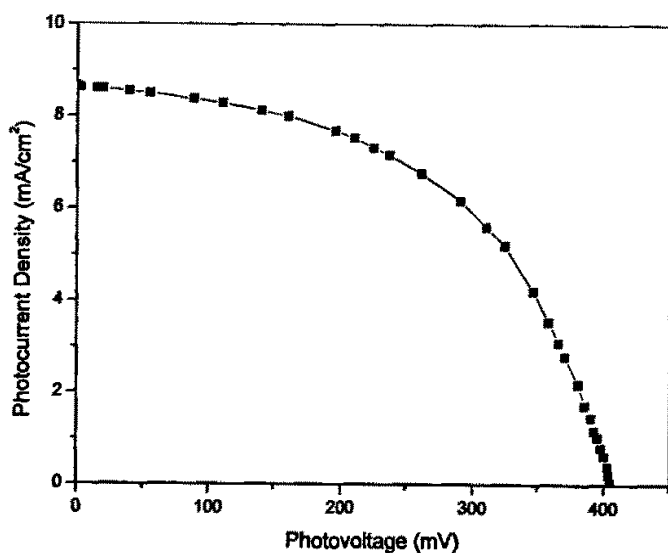


Figure 3.1.10. Photocurrent-voltage characteristics of optimized CuI-based solid-state DSSCs. The area of solar cell is 0.20 cm². The light intensity is 100 mW/cm². Thickness of dense TiO₂ layer, 100 nm; MeiSCN concentration, 7.8×10^{-3} M, depositing temperature, 110℃.

我们制备的电池同文献^[11]报道电池的性能对比如表3.1.1所示,从表中看出我们基本得到了同文献值一致的电池性能,不同的是短路电流比文献值小,开路电压和填充因子高于文献值,能量转换效率稍低。可能是因为在强光下注入到TiO₂导带中的电子很多,来不及转移至外电路,从而增加了电子的复合几率。

Table 3.1.1. Performance characteristics of optimized CuI-based solid-state DSSCs.

	V_{oc}/mV	$J_{sc}/mAcm^{-2}$	ff	η (%)
A	404.1	8.63	0.513	1.79
B ¹	400	9.10	0.48	1.94

A, DSSC fabricated in our group, light intensity: 100 mW/cm²; B, DSSC fabricated in Fujishima's group, light intensity: 89 mW/cm².

3.2 金属掺杂对固态CuI电池性能的影响

3.2.1 不同金属掺杂对电池性能的影响

为了便于比较不同金属掺杂CuI层后电池性能的变化,我们设计了2层金属掺杂的CuI半导体层,下图是CuI层的结构。

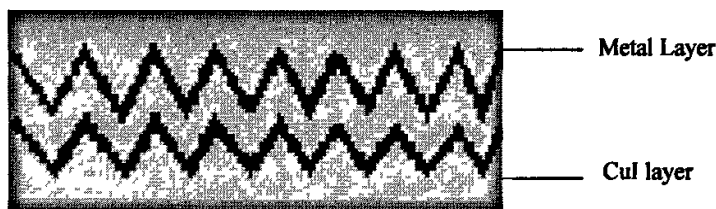


Figure 3.2.1. Scheme of two-layer metal doped CuI layer.

3.2.1.1 试验部分

基板的清洗、TiO₂致密层的制备、纳米晶TiO₂膜的制备以及电极的敏化过程同3.1节。

将敏化后的TiO₂膜于手套箱中的110℃热台上滴加CuI/MeiSCN的乙腈溶液,CuI的浓度为0.157 mol·dm⁻³,结晶抑制剂MeiSCN的浓度为7.8×10⁻³ mol·dm⁻³。

根据TiO₂的面积,按照0.06 ml/cm²的量制备好一层CuI/MeiSCN后,继续加热10 min,然后自热台取下冷却后从手套箱中取出,磁控溅射沉积金属膜10 nm。然后重复上述过程一次。最后在金属层上再覆盖一层CuI/MeiSCN,经过加热冷却后取出,磁控溅射镀金膜50 nm。

3.2.1.2 结果与讨论

1. 电池的工作曲线

在CuI层中掺入2层10 nm的不同金属层后,同没有掺杂金属的固态染料敏化太阳能电池相比,性能有不同程度的提升。其中以金和银的提高最明显,主要体现在短路电流的提高和填充因子的改善。在掺入金后,短路电流从8.63 mA/cm²

提高到了 10.0 mA/cm^2 ，填充因子从0.513提高到了0.585，能量转换效率提高到了2.47%。银掺杂后的短路电流比金掺杂稍小，但是填充因子在五中电池中最高，能量转换效率达到了2.54%。铜掺杂后短路电流下降，但是由于开路电压和填充因子的提高，能量转换效率同样稍有提高。

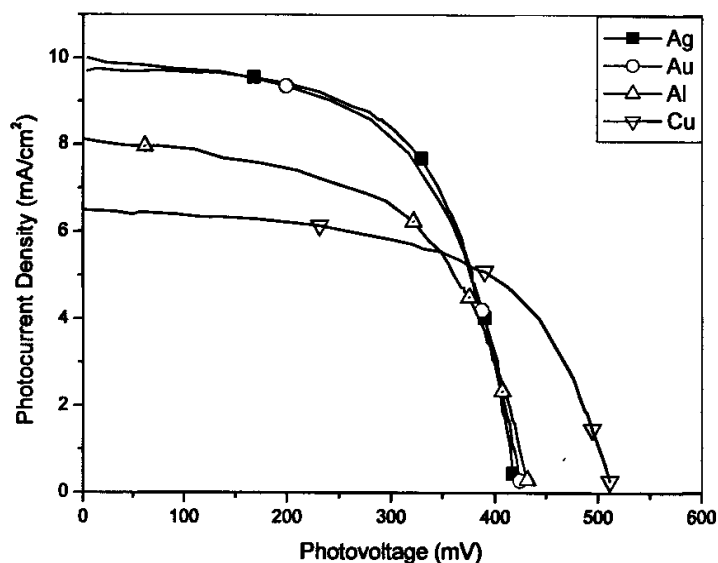


Figure 3.2.2. Photocurrent-voltage characteristics of two-layers different metal doped CuI-based solid-state DSSCs. The area of solar cell is 0.20 cm^2 . The light intensity is 100 mW/cm^2 . Thickness of dense TiO_2 layer, 100 nm ; MeiSCN concentration, $7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$. Depositing temperature, 110°C . Solar cell structure: FTO/dense TiO_2 (100 nm)/nano-crystal TiO_2 ($10 \mu\text{m}$) / Ru535 / CuI ($2 \mu\text{m}$) / Metal (10 nm) / CuI ($2 \mu\text{m}$) / Metal (10 nm) / CuI ($2 \mu\text{m}$) / Au (50 nm).

Table 3.2.1. Performance characteristics of different metal doped CuI-based solid-state DSSCs in the irradiation of 100 mW/cm^2 .

	J_{sc}/mAcm^{-2}	V_{oc}/mV	ff	$\eta/\%$
CuI/Ag/CuI/Ag/CuI	9.77	421.3	0.617	2.54
CuI/Au/CuI/Au/CuI	10.0	422.5	0.585	2.47
CuI/Al/CuI/Al/CuI	8.08	433.0	0.575	2.01
CuI/Cu/CuI/Cu/CuI	6.51	512.4	0.597	1.99
CuI	8.63	404.1	0.513	1.79

为了比较在掺杂金属层后CuI层的导电性，我们设计了如下结构的器件：FTO/CuI/Metal(10nm)/CuI/Metal(10nm)/CuI/Au(50nm)，其中CuI总厚度6μm，CuI/MeiSCN的乙腈溶液在空气中热台上滴加，热台温度50℃。Al在真空镀膜机中分2次热蒸镀。其他金属在磁控溅射镀膜机中得到。因为Au电极的功函（5.11 eV）同CuI的价带顶能级(5.1 eV)相当，大于其费米能级，同时由于CuI为p型半导体，所以Au电极同CuI层形成的接触为欧姆接触，所以上述器件的电阻率可以简单的视作CuI的电阻率和金属层电阻率之和。计算得到的CuI层的电阻率如表3.2.2所示。

CuI的电阻率 $4.0 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ ，同文献^[20]报道基本一致。当加入金属夹层后，CuI的电阻率下降了一个数量级，其中Ag掺杂的电阻率下降最明显，降到了 $4.35 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 。

Table 3.2.2. Resistance of different metal doped CuI layers.

	CuI	CuI/Ag	CuI/Au	CuI/Cu	CuI/Al
Resistance ($\times 10^3 \Omega\text{cm}$)	40.0	4.35	6.77	8.18	5.97

通过紫外光电子能谱（UPS，Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy）测定了CuI在掺杂不同金属层后的HOMO能级，UPS测定HOMO依据下式：

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

其中21.22eV是紫外光电子能谱中光源的能量（He I, 120 W）；BE₁为电子的最低结合能，其数值大小等于电子从HOMO能级跃迁到真空能级需要的能量；BE_{cutoff}为截至能量，即样品表面电子的最高结合能。

UPS样品的制备同制作的电池时基本一致。不同之处是把样品制备在FTO的表面而不是TiO₂膜上。图3.2.3是不同样品的UPS图，计算出的HOMO能级列于表3.2.3中。经过金属掺杂后，CuI的HOMO能级有不同程度的升高。

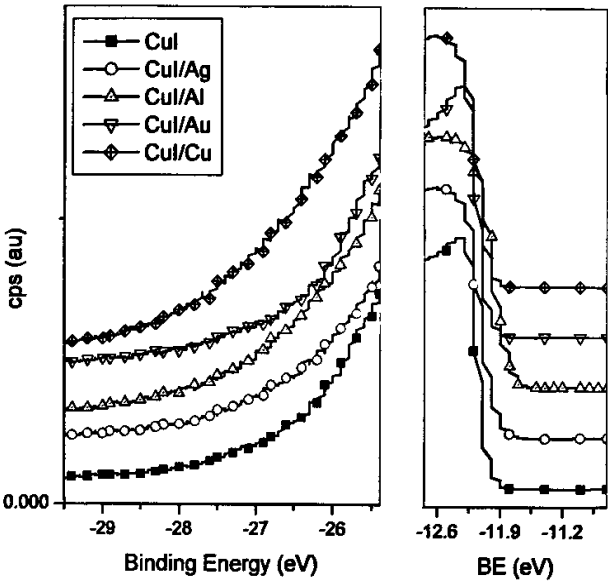


Figure 3.2.3. UPS spectra of different metal doped CuI.

Table 3.2.3. HOMO energy level of different metal doped CuI.

	CuI	CuI/Ag	CuI/Al	CuI/Au	CuI/Cu
HOMO (eV)	-5.11	-4.87	-5.00	-4.98	-4.98

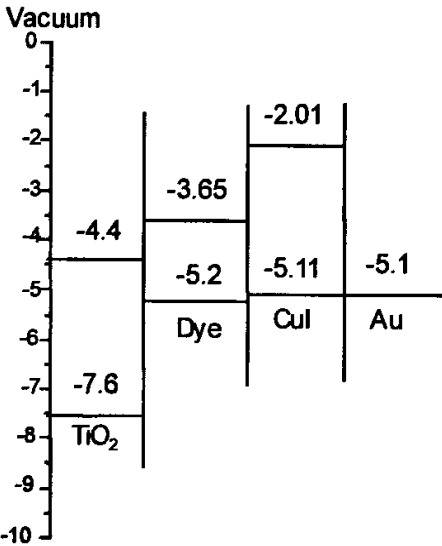


Figure 3.2.4. Diagrams for energy level alignment as derived from information in the UPS spectra in Fig. 3.2.3.

在CuI固态染料敏化太阳能电池中,空穴自染料注入到CuI层中,碘化亚铜将空穴传递到金电极同电子进行复合。其能级示意图如图3.2.4所示(其中TiO₂、染料的HOMO和LUMO(最低非占有轨道)以及金电极的功函数是文献值^[21])。经过金属掺杂后CuI层的HOMO能级升高导致空穴的注入更加容易,从热力学上减少了二氧化钛导带中的电子同染料中空穴复合的几率,从而降低了暗反应,提高了电池的转换效率。其中掺杂银后的碘化亚铜HOMO能级的升高最为明显,升高了0.24 eV,掺杂金和铜后升高了0.13 eV,掺杂Al后升高了0.11 eV。

3.2.1.3 结论

在碘化亚铜层掺入2层金属后,降低了其电阻率,另外提高了碘化亚铜的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。所以使电池的能量转换效率提高。这其中银和金掺杂的效果最明显。掺入2层银后的CuI固态染料敏化电池短路电流9.77 mA/cm²,开路电压421.3 mV,填充因子0.617,其能量转换效率达到2.54%,比没有掺杂金属的标准电池提高了41.9%。

3.2.2 不同层数的银掺杂对电池性能的影响

在金属掺杂CuI层后固态染料敏化太阳能电池的效率提高以银掺杂最为明显,有必要进一步优化金属掺杂条件,从而得到性能更加优异的固态CuI电池。同其他金属相比,金属Ag掺杂除了上一节提到的对导电性的增强和HOMO能级提升更加明显之外,电池效率的明显提高可能还与Ag在CuI层中扩散系数较大有关。从这个意义上讲,将2层Ag掺杂染料敏化太阳能电池放置比较长的时间性能应该提升,但是考虑到还有其他因素会使电池性能衰减,所以通过把上面的2层金属结构如果改为多层,有可能会进一步提高电池的光电转换效率。为此,我们设计制备了以下四种结构材料作为空穴传输层时的电池。

- (1) 1-layer: CuI(3μm)/Ag(20nm)/CuI(3μm);
- (2) 2-layers: CuI(2μm)/Ag(10nm)/CuI(2μm)/Ag(10nm)/CuI(2μm)
- (3) 3-layers: CuI(1.5μm)/Ag(7nm)/CuI(1.5μm)/Ag(7nm)/CuI(1.5μm)/Ag(7nm)/CuI(1.5μm);
- (4) 4-layers: CuI(1.2μm)/Ag(5nm)/CuI(1.2μm)/Ag(5nm)/CuI(1.2μm)/Ag(5nm)/

$\text{CuI}(1.2\mu\text{m})/\text{Ag}(5\text{nm})/\text{CuI}(1.2\mu\text{m})$

CuI层的结构如图3.2.5所示。

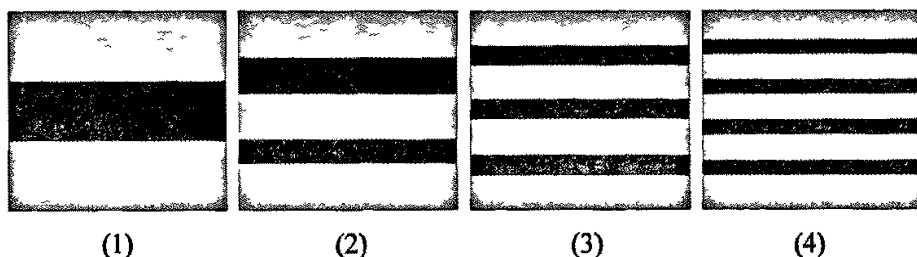


Figure 3.2.5. Scheme of different layers Ag-doped CuI. $\square$, CuI layer; $\blacksquare$, Ag layer.

3.2.2.1 试验部分

同3.2.1节相同，在此不再赘述。

3.2.2.2 结果与讨论

1. 电池工作曲线

在CuI层中掺入不同层数的Ag制备的染料敏化太阳能电池的工作曲线如图3.2.6所示，各性能参数分别列于表3.2.4中。电池的光电转换效率在3层银掺杂时最高，主要是因为短路电流的显著提高。在AM 1.5的模拟太阳光下，短路电流为 11.32 mA/cm^2 ，基本与文献报道的此类电池的最高值相当，但是由于开路电压偏低，能量转换效率距此类电池报道的最高效率3.2%还有一定的差距。

对于一定厚度的Ag，在一定时间内其扩散有一定的距离，因此单层以及双层Ag掺杂没有三层Ag掺杂传输空穴的效率，但是当Ag层数增加为4层后，因为CuI层的厚度的不均匀，在局部可能形成了Ag的连续相，从而增加了电子传输能力，对电池内部的电荷分离不利。另外，试验证明在CuI溶液中加入相同量的银粉可以达到同3层Ag掺杂类似的性能，如表3.2.4中所示，但是掺杂Ag粉试验的重复性不好，需要Ag粉在CuI中的分散性很好，进一步验证了上述的推论。

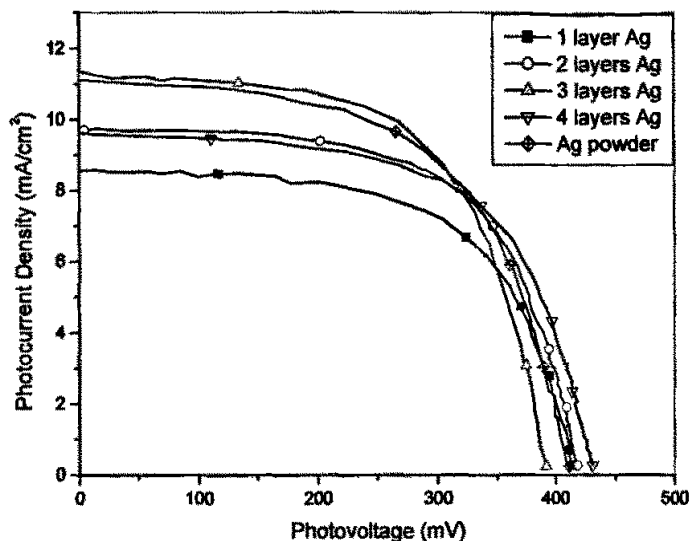


Figure 3.2.6. Photocurrent-voltage characteristics of multi-layer Ag doped CuI-based solid-state DSSCs. The area of solar cell is 0.20 cm^2 . The light intensity is 100 mW/cm^2 . Thickness of dense TiO_2 layer, 100 nm ; MeISCN concentration, $7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$. Depositing temperature, 110°C . Solar cell structure: FTO/dense TiO_2 (100 nm)/nano-crystal TiO_2 ($10 \mu\text{m}$) / Ru535 / Ag doped CuI layer ($6 \mu\text{m}$) / Au (50 nm).

Table 3.2.4. Performance characteristics of multi-layer Ag doped CuI-based solid-state DSSCs in the irradiation of 100 mW/cm^2

	J_{sc}/mAcm^{-2}	V_{oc}/mV	ff	$\eta/\%$
1 layer Ag	8.58	413.6	0.617	2.19
2 layers Ag	9.77	421.3	0.617	2.54
3 layers Ag	11.32	393.8	0.599	2.67
4 layers Ag	9.62	431.7	0.619	2.57
Ag powder	11.09	412.5	0.577	2.64

2. 碘化亚铜导电性测试

我们按照3.2.1节中相同的方法测试了不同层数Ag掺杂时CuI层的导电性（电子电导率和空穴电导率之和）。得到膜的电导率如表3.2.5所示。CuI膜的电导率在加入单层银后提高了5倍，同时随着银层数的增多电导率线性增加。如果将其应用在太阳能电池中，表现为电子导电性和空穴导电性的增强。图4.2.8是不同层数

银掺杂在CuI层中时CuI覆盖在TiO₂纳米晶膜上的I-V曲线。在CuI层中加入1层银后,其正向传输能力增强,反向传输能力减弱,减弱了电子同空穴的复合。3层银掺杂同4层银掺杂的正向导电性比较接近,

Table 3.2.5. Conductivity of different layers Ag doped CuI (25°C)

	CuI	1 layer /CuI	2 layers /CuI	3 layers /CuI	4 layers/CuI
Conductivity (10 ⁻⁴ Scm ⁻¹)	0.25	1.19	2.30	1.58	3.60

但是4层银掺杂后反向的传输性明显提高,电子很容易经TiO₂的导带注入到染料或者碘化亚铜的HOMO能级。所以短路电流没有3层Ag掺杂时大,同时能量转换效率降低。

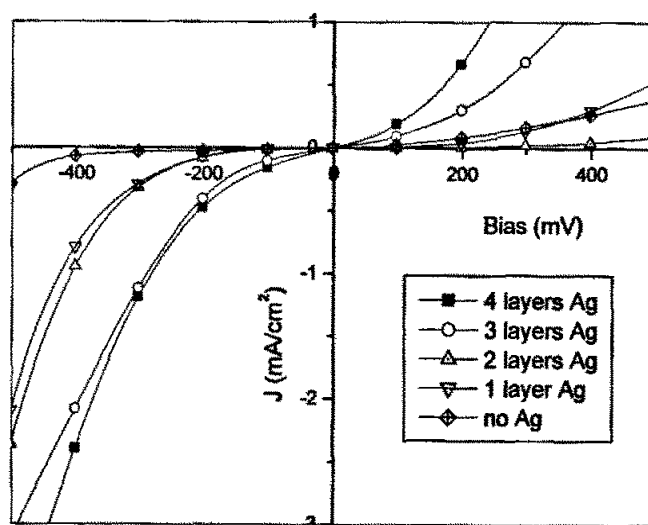


Figure 3.2.7. I-V curves of multi-layer Ag doped devices. Device structure: FTO/dense TiO₂ layer (100 nm)/nano-crystal TiO₂(10 μm)/Ag doped CuI(6 μm) layer /Au(50 nm). MeisCN concentration, 7.8×10^{-3} M.

3.2.2.3 结论

通过在碘化亚铜中不同层数银掺杂的结构设计,增加了CuI层的导电性和载

流子正向传输能力,降低了载流子的复合,使固态染料敏化太阳能电池的效率得到了提高。用20 nm银分3层均匀掺入CuI层中制备的电池具有短路电流11.32 mA/cm²,开路电压393.8 mV,填充因子0.599以及能量转换效率2.67%的性能。

3.3 水蒸汽、氧气、氨气和碘蒸气对固态碘化亚铜电池稳定性的影响

在染料敏化太阳能电池中，寿命是影响液态染料敏化太阳能电池应用的瓶颈。固态碘化亚铜电池中，由于不存在渗漏以及染料的脱附等负面因素，电池的寿命理应得到延长。但是如果把没有封装的CuI电池置于空气中测试，发现随测试时间的延长电池性能衰减比较严重。对衰减的原因进行一些探讨，无论对研究电池的机理还是以后的实际应用都有一定的指导意义。

由于通常光电器件的衰减是由水汽和氧的存在所致，因此我们重点讨论了CuI固态电池在水蒸汽和氧气存在下的衰减情况，同时对氨气以及碘蒸气存在下电池的稳定性进行了一些探讨。

3.3.1 试验部分

电池的做法同3.1节固态CuI的标准做法。电池的测试系统如图3.3.1所示。真空中稳定性测试时关闭阀门2，打开阀门1、3。水蒸汽、氧气以及氨气下测试时，首先关闭阀门1，打开阀门2、3抽真空；然后关闭阀门2，打开阀门1、3抽真空；最后关闭阀门3，打开阀门1、2，靠真空的作用在测试箱中导入一定压力的测试气体。

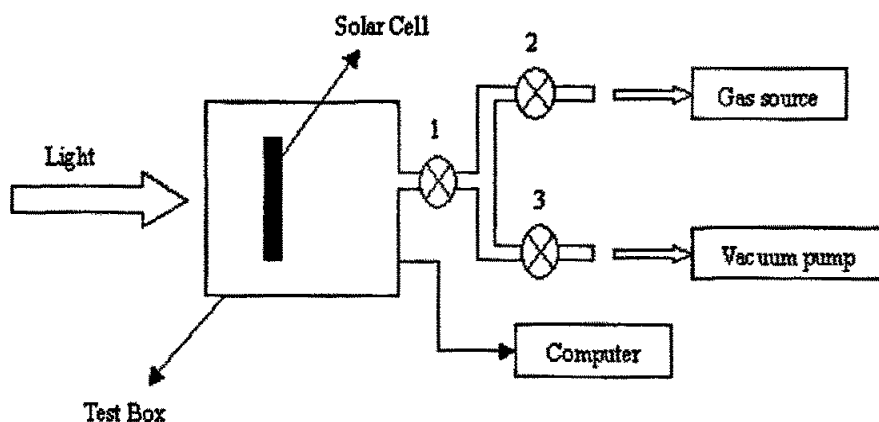


Figure 3.3.1. Scheme of the stability measurement set-up.