

分类号 064

密级

UDC 541.1

编号 200428014924010

中国科学院研究生院

硕士学位论文

染料敏化TiO₂太阳能电池薄膜电极的研制

王彦明

指导教师 李新军、研究员、中国科学院广州能源研究所

申请学位级别 硕士

学科专业名称 热能工程

论文提交日期 2007-05

论文答辩日期 2007-06

培养单位 中国科学院广州能源研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 李戬洪 研究员

染料敏化TiO₂太阳能电池薄膜电极的研制

专业：热能工程

硕士研究生：王彦明

指导教师：李新军 研究员

摘要

具有类似于“三明治”结构的染料敏化纳米晶TiO₂太阳能电池 (DSCs)，以其简单的制造工艺、低廉的价格和高的能量转换效率等优点，近十几年来，在国内外获得了广泛的研究，取得了长足的进步。但是，目前电池在封装工艺，能量转换效率和大面积扩大化生产等方面仍需深入研究和优化。提高DSCs的能量转换效率，无疑是最直接的降低DSCs电池成本的有效途径。然而，制约DSCs能量转换效率的因素很多，包括染料的光吸收效率、电子在TiO₂电极中的传输以及电解质中氧化还原电对的氧化还原反应速率等。

本论文首先采用溶胶凝胶法制备了掺铂量为 0.3at%的Pt不同分布形式的TiO₂溶胶薄膜，包括：纯TiO₂溶胶薄膜、Pt底层分布的TiO₂溶胶薄膜和Pt均匀分布的TiO₂溶胶薄膜，并对其进行了物理和电化学方面的表征。通过测量TiO₂溶胶薄膜的线性伏安曲线和在有无乙醇作为空穴捕获剂存在时的光电流，得出如下结论：相比于纯TiO₂溶胶薄膜，底层分布的TiO₂溶胶薄膜，由于Pt团簇的大功函数，将电子束缚在其四周，这样使得Pt底层分布的TiO₂溶胶薄膜更容易将热激发产生的电子和空穴有效分离，并且，空穴向表面富集，即存在有大量的空穴富集在TiO₂溶胶薄膜表面。

用制备的TiO₂溶胶薄膜组装成DSCs，发现Pt底层分布的TiO₂溶胶薄膜更有利于注入电子的传输，可大幅度的提高DSCs的光电性能，表现在电池的开路电压Voc和短路电流Isc的增大上。

由于TiO₂溶胶薄膜薄且致密，导致吸附的敏化染料少，DSCs的光电压和光

摘要

电流信号小。因此，用自制的溶胶于马弗炉中烧结，制备了纯TiO₂纳米粉末和掺铂量为 0.3at%的TiO₂纳米粉末，外加购买的半导体厂TiO₂纳米粉末和P25 纳米粉末，采用粉末涂敷法制备厚的纳米TiO₂薄膜。对半导体厂纳米粉末制备的DSCs薄膜电极进行了结构探索，具体的结构为：在采用粉末涂敷法制备TiO₂薄膜前，先在FTO导电面上，分别拉制 2 层、4 层、8 层的纯TiO₂和Pt-TiO₂溶胶薄膜。

结构改进后的半导体厂TiO₂薄膜组装成DSCs，虽一定程度上减小了DSCs的开路电压Voc，却能够显著地增大DSCs的短路电流Isc，进而将会使得DSCs的整体性能得到大幅度的提高。其中，拉制 2 层TiO₂溶胶薄膜和 4 层Pt-TiO₂溶胶薄膜，能够获得更大的DSCs短路电流Isc，进而获得了更大的电流密度Jsc。

用半导体厂纳米TiO₂粉末、P25 纳米粉末和自制的TiO₂纳米粉末直接涂敷到FTO导电玻璃上，纳米粉末与导电玻直接接触，所制备的薄膜电极DSCs在未开灯的状态下，具有较大的反向暗电压。反向暗电压的产生主要归结为：在FTO/TiO₂薄膜界面处存在内建电势Vb所致，而且与DSCs的开路电压方向相反。

并且，结合文献报道和DSCs工作原理，从FTO/TiO₂薄膜界面内建电势、薄膜与FTO导电面结合牢度以及内建电势与PN结原理相类比三个方面，对厚膜DSCs的实验结果进行了综合的解释。

关键词：TiO₂薄膜；Pt分布形式；DSCs；载流子分离；内建电势

The preparation and research of TiO_2 film electrodes of Dye-sensitized Nanocrystalline solar Cells

Wang Yan-ming (Heat Energy Engineering)

Directed by: Li Xin-jun

Abstract

The Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells(DSCs) has obtained a great deal of attention and made great progress for a decade years because of its low cost, high energy conversion, simple productive technics, and other advantages. But in fact there are so many relative factors effecting on the capacities of DSCs need to be improved, and the factors can be listed as follows: packing technics, energy conversion, big scales and so on. It is no doubt that the direct and effective method to reduce the cost of DSCs is to increase the DSCs` energy conversion. There are also many factors those restrict the DSCs` energy coversion, including the absorption efficiency of dyes, the transfers of electrons through the TiO_2 film, the reactive speed of redox reaction in the electrolyte between I^- and I_3^- , et al. and we mainly research how the transfers of electrons through the TiO_2 film effects the energy conversion of DSCs in the paper.

At first, TiO_2 thin films with Pt distributing in bottom layer or uniformly were prepared by sol-gel method through alternate dip-coating process. The photoelectrochemical behaviors of the films were measured by a three-electrode system, and the dye-sensitized solar cells (DSCs) with these films as anodes were assembled to investigate the photoelectric conversion capacities. The results show that the photocurrent of the TiO_2 film with Pt distributing in bottom layer is higher

Abstract

than the pure TiO_2 film and more enlarged by ethanol addition into the electrolyte as holes' capture agent. The above phenomena can be explained based on the separation of photogenerated carriers and photoholes' accumulation in the surface layer. Due to photoholes accumulating in the surface, the excited electrons can transfer to TiO_2 thin film more easily. The short-circuit I_{sc} and the open-potential V_{oc} are increased obviously.

Secondly, it must be pointed that the photoelectrical signals of above DSCs are very small, because the TiO_2 films are so plat and thin that they can not absorb more quantities of dye. For the purpose of increasing the energy conversion of DSCs, we used the TiO_2 powders purchased from a semiconductor factory to prepare a kind of thick and porous TiO_2 films by the blading method, and we assembled DSCs using the prepared TiO_2 thick films. Moreover, we improved the structures of the TiO_2 thick films, which we prior to prepared the thin films with a certain layers by dip-coating method between FTO and TiO_2 thick films, and the thin films include TiO_2 and Pt-TiO_2 thin films with a certain layers.

The photoelectrical signals are measured by a three-electrode system, and the irradiation intensity of the light source is 41mW/cm^2 . In contrast to the unimproved TiO_2 thick film, the improved TiO_2 thick films reduce a small quantity of open-potential, but it increase the short-current more obviously. Surprisingly, we find that there is a reverse dark potential appeared while DSCs being measured in the dark, if the TiO_2 thick films contact with FTO directly.

Finally, we use the work principles of DSCs, internal potential in the interface of FTO/ TiO_2 film and PN junction to complain the transfers mechanism of electrons through TiO_2 film, and we also complain how the dark potential form and how to reduce or eliminate the dark potential.

Keywords: TiO_2 films; Pt distribution; DSCs; carrier separation; internal potential

目 录

摘要	1
Abstract	III
目录	V
第一章 绪 论	1
1.1 DSCs 的研究背景及意义	1
1.2 DSCs 的结构和原理	2
1.2.1 DSCs 的结构	2
1.2.2 DSCs 的原理	2
1.2.3 性能指标	3
1.3 DSCs 的发展及现状	4
1.3.1 敏化剂	5
1.3.2 TiO ₂ 薄膜	7
1.3.3 电解质	8
1.3.4 薄膜衬底	9
1.3.5 对电极	10
1.4 DSCs 的产业化探索	10
1.5 主要问题与发展对策	12
1.6 本论文的选题意义及研究目标	12
1.7 主要研究内容	13
第二章 实验部分	15
2.1 实验原料与仪器设备	15
2.2 溶胶的配制	16
2.2.1 TiO ₂ 溶胶的配制	16
2.2.2 Pt-TiO ₂ 溶胶的配制	17
2.2.3 TiO ₂ 粉末的制备	17

2.3 成膜工艺 -----	17
2.3.1 溶胶凝胶法成膜-----	17
2.3.2 粉末涂敷法成膜-----	17
2.4 TiO ₂ 物理和化学表征 -----	17
2.4.1 UV-vis 分光光度计 -----	18
2.4.2 粉末 XRD 测试-----	18
2.4.3 薄膜电化学性能测试-----	18
2.6 Pt 对电极的制备-----	18
2.7 电解质和染料溶液配制 -----	18
2.8 DSCs 的组装-----	19
2.9 DSCs 的性能测试-----	19
第三章 TiO ₂ 溶胶薄膜DSCs的性能 -----	29
3.1 引言 -----	20
3.2 实验部分 -----	20
3.2.1 Pt 不同分布形式薄膜结构 -----	20
3.2.2 DSCs 的制备 -----	21
3.2.3 实验测量 -----	21
3.3 实验结果 -----	22
3.3.1 TiO ₂ 薄膜的线性伏安曲线 -----	22
3.3.2 TiO ₂ 薄膜的光电流 -----	23
3.3.3 白光照射下三种薄膜 DSCs 的短路电流 I_{sc} -----	25
3.3.4 白光照射下薄膜 DSCs 的开路电压 V_{oc} -----	25
3.4 讨论 -----	26
3.5 小结 -----	27
第四章 特定结构TiO ₂ 薄膜DSCs的性能 -----	29
4.1 引言 -----	29
4.2 实验部分 -----	29

4.2.1 实验光源-----	29
4.2.2 DSCs 的制备-----	29
4.2.3 TiO ₂ 薄膜的结构-----	30
4.2.4 TiO ₂ 粉末XRD -----	32
4.2.5 电池的测量-----	33
4.3 实验结果-----	33
4.3.1 类型一薄膜 DSCs 的实验结果 -----	33
4.3.2 类型二 DSCs 的实验结果 -----	36
4.3.3 类型三 DSCs 的实验结果 -----	37
4.3.4 实验结果总结-----	39
4.4 DSCs 开路电压的研究-----	40
4.4.1 开路电压与内建电势-----	40
4.4.2 PN 结的形成与单向导电性-----	42
4.5 实验结果讨论-----	43
4.6 小结-----	46
第五章 结 论-----	48
5.1 结论-----	48
5.2 创新与成果-----	49
参考文献 -----	51
附录一 攻读硕士学位期间发表的论文-----	56
致 谢 -----	57

第一章 绪 论

1.1 DSCs 的研究背景及意义

随着煤、石油和天然气等化石能源枯竭，以及使用此类传统能源导致环境日益恶化，所以，寻求清洁可再生能源迫在眉睫。从一定意义来看，太阳能是取之不尽，用之不竭的清洁可再生能源，充分利用太阳能，是解决能源短缺和改善环境的最直接有效方法。

而当今商品化光伏市场主要由多晶硅和单晶硅太阳能电池占据，其转换效率分别达到 13~14% 和 15~16%。经过多年的发展，晶体硅太阳能电池的转换效率进一步提高，制造成本逐年下降，但是与传统能源相比，晶体硅太阳能电池由于成本过高还难以被广大消费者所接受。因而，针对价格低廉的太阳能电池研究日新月异，例如以降低高纯硅消耗为目的的硅薄膜电池、硅带电池或以降低能耗为目的的非晶硅太阳电池等。然而，染料敏化纳米 TiO_2 太阳能电池 (Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells, 简称 DSCs) 则彻底摒弃了传统的硅材料，另辟蹊径成为廉价太阳电池的新宠。DSCs 的优势主要集中在以下几个方面：成本低，仅为硅太阳能电池的 1/10~1/5；制作工艺简单，使用寿命长；既可制成透明电池，又可制成柔性可变形电池；在各种光照下使用，且工作温度范围宽等。

从全世界范围来看，我国是一个能源生产和消耗大国，几乎完全依靠能源的消耗来支撑经济增长，与此同时带来了诸如能源短缺、环境污染、生态破坏等一系列问题。近几年，也发生了由于夏季的用电高峰，而导致相当多的城市出现供电不足的情况，所以，开发清洁和可再生的能源是我国目前亟待解决的问题。

从我国太阳能照射分布来看，开发和利用 DSCs 具有得天独厚的条件，我国 90% 的国土面积每年的太阳照射都超过了 $4500 MJ/m^2$ 。而且，生活用热水是生活水平高低的一个标准，中国有 13 亿人口，家庭热水消耗量以每年 30% 的速度

增长，另外，DSCs还可以用于煮饭、温室能量、工业加热等方面。因此，致力于对廉价DSCs的产业化探索，最终使之应用到国民经济生活之中，变得尤为重要了。

1.2 DSCs 的结构和原理

1.2.1 DSCs 的结构

DSCs主要由透明导电基片、多孔纳米晶 TiO_2 薄膜、染料光敏化剂、电解质溶液和透明对电极组成。其中镀有透明导电膜的玻璃基片与沉积在基片上的 TiO_2 薄膜一起组成了光阴极。

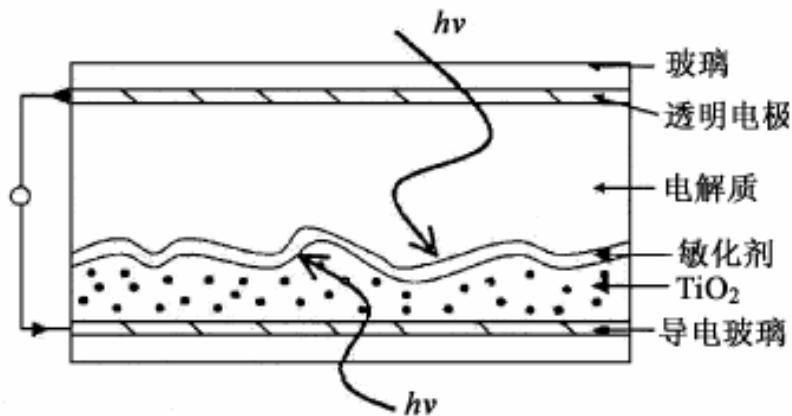


图 1.1 染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池结构示意图

Fig.1.1 Schematic diagram of dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 photovoltaic solar cells

1.2.2 DSCs 的原理

DSCs的工作原理^[1]为：染料分子吸收太阳光能后跃迁到激发态，但激发态不稳定，电子快速注入到紧邻的 TiO_2 导带，染料中失去的电子则很快从电解质中得到补偿(对于 $\text{I}^- + \text{I}_3^-$ ，电解质： $3\text{I}^- - 2\text{e} = \text{I}_3^-$)，同时电解质中的 I_3^- 被来自 TiO_2 导带通过透明电极进入外回路、最终到达阴极的电子所还原($\text{I}_3^- + 2\text{e} = 3\text{I}^-$)，如此完成一个循环，并在外回路形成光电流。

然而, DSCs工作原理并不像上面描述的那么简单, 这其中包含电子在 TiO_2 导带中的传输、电子在导电玻璃上的收集、光生电子和空穴的分离以及电解质内部的氧化还原反应等机理, 相当复杂。而且还有很多机理, 目前仍不是很清楚, 需要在以后的工作中深入的探讨。

由于 TiO_2 导带中的电子可能与 S^+ 、 I_3^- 复合, 处于激发态的染料分子 S^* 也可能通过热辐射回到基态等, 这些过程的产生都不利于电流的输出, 也降低短路电流, 我们称之为暗电流。暗电流产生过程主要包括^[2]: a. TiO_2 导带中的电子与 I_3^- 复合; b. I_3^- 和光阴极导电玻璃中的电子复合; c. 带正电的染料分子与 TiO_2 导带中的电子复合; d. 激发态的染料通过热辐射回到基态, 没有产生电子。所以在今后的工作中, 应该在弄清楚暗电流产生的机理的基础上, 尽可能地减小暗电流, 改善电池的伏安特性曲线, 增大电流输出。

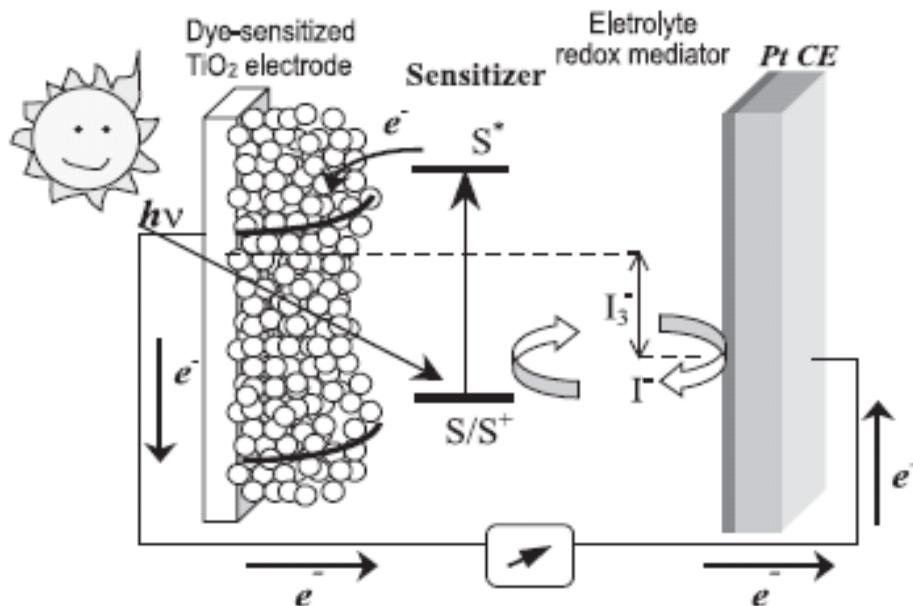


图 1.2 DSCs 的工作原理

Fig.1.2 Work principle of DSCs

1.2.3 性能指标

DSCs的性能指标可用短路电流 I_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、光电转换效率 IPCE 和能

量转换效率 η 表示。短路电流 I_{sc} 的大小主要取决于激发态染料的数目、电子注入 TiO_2 导带的数目、电荷在 TiO_2 多孔膜中的传输和损耗以及在电解质中的传输损耗等。

对于染料，不同波长的光，具有不同的光电转换效率。入射单色光的光电转换效率(IPCE)可表示如下：

$$IPCE(\lambda) = \frac{1.25 \times 10^3 \times \text{光电流密度}}{\text{波长} \times \text{光通量}}$$

或表示为在外回路产生的电子数与入射光子数之比：

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{产生的电子数}}{\text{入射光子数}}$$

开路电压 V_{oc} 可表示为：

$$V_{oc} = \frac{1}{q} \left[(E_{Fermi})_{TiO_2} - E_{R/R^-} \right]$$

填充因子 FF 可表示为：

$$FF = (V_m \times I_m) / (V_{oc} \times I_{sc})$$

其中， V_m 和 I_m 分别表示伏安特性曲线中最大功率点处的电压和电流，填充因子的大小表示电池伏安特性曲线的好坏。

能量转换效率可表示如下：

$$\eta = V_{oc} \times I_{sc} \times FF$$

1.3 DSCs 的发展及现状

1991 年，瑞士洛桑高等工业学院的 M. Grätzel 教授^[3]等人最先创造性的发明了以染料敏化纳米 TiO_2 多孔膜为光阳极的太阳能电池，以有机物羧酸联吡啶钌(II)作敏化染料，光电转换效率可达 7.1%~7.9%。该研究小组，自 20 世纪 80 年代以来致力于开发新型太阳能电池，他们以 TiO_2 纳米多孔膜作为半导体电极，以 Ru 及 Os 等有机金属化合物作为光敏化染料，选用适当的氧化-还原电解质做介

质，组装成染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池(简称DSCs)。他们的研究在1991年取得突破性进展，在太阳光下电池的光电转换效率达到7.1%，引起太阳能电池研究上的一次热潮。1993年，M. Grätzel领导的研究小组再次研制出光电转换效率达到10%的DSCs^[4]；1997年^[5]光电转换效率进一步提高到10%~11%，短路电流为 18mA/cm^2 ，开路电压为720mV。1998年，他们又研制出全固态DSCs^[6]，这种电池采用固体有机空穴传输材料替代液体电解质，单色光光电转换效率达到33%。克服了液态电池稳定性差的缺点，从而为DSCs电池走向产业化奠定良好的基础。

DSCs最大的优势是廉价的成本、简单的制作工艺和高的稳定性，有很好的应用前景，引起了各国研究工作者的广泛关注，国外有来自瑞士、澳大利亚、墨西哥、日本、韩国等国家研究机构的相关报道。我国北京大学、中国科学院等离子物理所、中国科学院感光化学研究所、中国科学院化学研究所和东南大学等研究单位在这方面都有报道。

1.3.1 敏化剂

染料敏化剂的作用就是吸收可见光，将电子注入到 TiO_2 的导带，并从电解质中接受电子，重新还原，整个过程不断循环。采用染料敏化方法制备的光电化学太阳能电池，不但可以克服半导体 TiO_2 本身只吸收紫外光的缺点，使得电池对可见光谱的吸收大大增加，并且可通过改变染料的种类得到理想的光电化学太阳能电池。新型的光敏染料应具有广阔的可见光谱吸收范围，激发态寿命较长，易于和半导体进行界面电荷转移及化学性质稳定等卓越性能。染料性能的好坏直接关系到DSCs的效率高低。一个好的染料敏化剂必须满足下列条件：首先，容易吸附在 TiO_2 表面，对可见光具有强吸收；其次，具有基态和激发态的高稳定性，保证电子传输的高效率；另外还需要具备氧化还原的可逆性；由于染料激发后产生的电子需注入到 TiO_2 导带，氧化态的染料又从电解质中得到电子，因此染料需要有与 TiO_2 及电解质匹配的氧化还原势；在自然光照射下，染料必须可重复再生约 10^8 次，以保证DSCs达到约20年的使用寿命^[7]。

敏化剂性能的优劣将直接影响DSCs的光电转换效率，应用于敏化DSCs的敏化剂包括：钌系列染料（包括羧酸多吡啶钌、磷酸多吡啶钌和多核联吡啶钌染料）、合成的和天然的有机染料以及无机光敏化剂等。另外也有研究机构报道，将两种不同的有机染料拼混到一起，组成“全黑染料”，吸附到 TiO_2 薄膜上，组装的DSCs能量转换效率要高于单独的有机染料。

现在普遍认为过渡金属钌（Ru）的配合物是迄今为止最有效的染料敏化剂，因为它们除了有较宽的可见光吸收带之外，还具有较高的激发态寿命。研究表明（以羧酸联吡啶钌染料为例），染料上的羧基与 TiO_2 薄膜上的羟基结合生成了酯，从而增强了 TiO_2 导带 3d轨道和染料 π 轨道电子的耦合，使电子转移更为容易。

染料分子敏化 TiO_2 薄膜时，染料分子单层紧密的吸附在半导体上才更有利于提高光电转换效率^[8]。染料 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 是目前应用于DSCs中能级与 TiO_2 匹配、吸收光范围宽、氧化态和激发态有较高的稳定性并且激发态寿命足够长的理想敏化剂（目前也有其它性能更优异的钌类染料问世）。但其缺点是成本高和包含稀有的中心金属，不利于DSCs的产业化进程。

一般来说 TiO_2 电极置于染料中着色的过程需要 15~20 小时，这对工业化生产来说显然是很不经济的。因此也有研究者尝试尽量缩短这个染料吸附过程。如Md. K. Nazeeruddin采用双层 TiO_2 薄膜，即先沉积粒径为 16nm，厚度是 12 μm 的 TiO_2 层，150°C 处理 20min 后再沉积晶粒为 400nm 厚度是 4 μm 的 TiO_2 层，将这双层膜于 500°C 烧结 20min，经过 TiCl_4 处理及再次 520°C 烧结 20min 后，待 TiO_2 电极降到 50°C 时浸于染料中 10min，即完成了染料吸附全过程，采用这个方法获得的DSCs最高效率为 9.18%。

现在也有一些科研单位在进行有机染料和无机染料的研究，比如利用有机染料二甲苯酚橙为敏化剂^[9]，得到DSCs的短路电流为 2.2mA/cm²，总的能量转换效率为 1.3%；利用吲哚类有机染料为敏化剂^[10]，能量转换效率为 5.1%，而且具有无数次光还原-氧化的稳定性。同等条件下，N3 染料的能量转换效率为 5.8%。相比于N3 染料，吲哚类染料敏化DSCs的能量转换效率稍低，但是，却

具有显著的优点，比如：价格低廉，染料结构中无稀有的中心金属和制备容易等；利用新颖的有机染料香豆素作为光敏化剂^[11]，组装成DSCs，其短路电流为 $14.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，开路电压为 0.60V ，能量转换效率更高达 6% ，这是目前所有报道中，把有机染料作为光敏剂，所获得的DSCs能量转换效率的最高值。

对于无机敏化剂的研究，有采用 FeS_2 、 RuS_2 （禁带宽度分别为 0.95eV 、 $1.8\sim 1.3\text{eV}$ ）等作敏化剂，这些材料安全无毒、稳定，在自然界储量丰富，光吸收系数高。但研制的DSCs效率均在 1% 以下，需要投入更多的研究力量来提高无机敏化剂的性能。

1.3.2 TiO_2 薄膜

TiO_2 薄膜的制备方法很多，包括：活性纳米 TiO_2 粉末制膜法、基于溶胶-凝胶技术的制备法、化学气相沉积法(CVD法)、物理气相沉积法(PVD法)、电化学制备法等。也有结合醇盐水解反应与丝网印刷工艺制备 $12\mu\text{m}$ 厚的 TiO_2 纳米薄膜^[12]。中科院等离子体研究所采用大面积丝网印刷技术制备 TiO_2 纳米多孔薄膜，然后利用简单浸泡对 TiO_2 纳米薄膜进行染料敏化，使制作工艺大幅度简化，可大面积化生产，表现出了优良的产业化制备 TiO_2 薄膜的潜力^[13]。

在DSCs的研发早期， TiO_2 薄膜电极是致密平整的，研究表明，只有紧密吸附在半导体表面的单层染料分子才能产生有效的敏化效率，而多层染料会阻碍电子的传输。因此平滑的 TiO_2 薄膜电极表面可产生有效敏化效率的染料吸附量较少，严重影响了光电转换效率，此时的DSCs效率不到 1% 。1991年Gräzel报导了将纳米级的 TiO_2 颗粒通过溶胶沉积到导电玻璃上形成 $10\mu\text{m}$ 厚的薄膜电极。此时的 TiO_2 颗粒直径只有 15nm ，因此表面积可增加 2000 倍以上，可供吸附的染料大大增加，这一突破使DSCs的转换效率迅速提升到 7.1% 。

最近有报道称^[14]，应用表面活性剂辅助模板装置，合成了锐钛矿型 TiO_2 薄膜，用于作为DSCs的光阳极。该薄膜具有高的比表面积，透明，且其中含有纳米 TiO_2 管结构。应用厚度为 $8.2\mu\text{m}$ 的该薄膜组装的DSCs，且薄膜中加入 2% 的 TiO_2 纳米颗粒P25(可避免薄膜出现裂痕)，其短路电流为 $18.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，开路电压

为 0.72V，填充因子为 0.642，总的能量转换效率为 8.43%。可见，由该方法合成的 TiO_2 薄膜，应用于 DSCs，表现出突出的性能。

北京大学的 Chunfeng Lao 等^[15]，以 TiCl_4 为前驱物，应用混合溶液热解方法 (MST) 合成了近乎纯净的锐钛矿型 TiO_2 薄膜。 TiO_2 颗粒的平均粒径为 10nm，且粒径分布范围窄。用 MST 方法制备的纳米晶 TiO_2 薄膜被应用到 DSCs 中，短路电流为 21.62mA/cm^2 ，开路电压为 727.9mV，能量转换效率为 9.13%。这是目前所知道的以 TiCl_4 为前驱物，制备的 TiO_2 薄膜应用于 DSCs 中，能量转换效率最高的制备方法，而且，相比于以钛的有机醇盐为前驱物，制备的 TiO_2 薄膜被应用到 DSCs 中，所获得的光电转换效率高 7.5%。

纳米 TiO_2 的晶体大小也会对电子注入及其在膜内的传输造成影响。另外，这些纳米颗粒会产生大量的陷阱，影响电荷的传输或加剧在半导体/电解质的界面发生的复合反应。目前采用的是多孔的纳米 TiO_2 薄膜电极， TiO_2 晶型为锐钛矿型结构，合适的粒径大小为十几纳米，薄膜的厚度为十几微米。对多孔纳米 TiO_2 薄膜来说，合适的孔隙率是非常重要的，它可以保证有足够的染料吸附，并允许电解质渗入使染料还原而重生。总体来讲，纳米 TiO_2 薄膜的形态与结构性能都是需要深入探讨的因素。

1.3.3 电解质

DSCs 中电解质的主要作用就是在光电极与对电极之间运载电荷，并使氧化态染料还原而重生。由于载流子在电解质中主要通过扩散机制进行传输，那么电解质溶液的粘性及 TiO_2 多孔膜电极的结构即成为影响电荷传输的主要因素。

DSCs 所采用的电解质可分为液态、准固态和固态三种类型，目前，液态电解质中广泛使用的氧化还原电对是 I^-/I_3^- ^[16]。众所周知，液态电解质的缺点是由于漏液、有机溶剂挥发和致使吸附的染料于 TiO_2 薄膜上脱附而带来的差的稳定性问题。很多研究机构在氧化还原电对为 I^-/I_3^- 的液态电解质基础上，通过向电解质中掺杂其它组分用以改变或者提高 DSCs 的整体性能。比如：嘧啶衍生物掺杂^[17]，通过嘧啶衍生物的掺杂，显著的提高了 DSCs 开路电压和能量转换效率，

但却降低了短路电流。另外还有氨基噻唑掺杂^[18]、吡唑掺杂^[19]和在液态电解质中掺入阳离子等。

解决液态电解质不足的方法是使用离子液体，或者加入高分子凝胶剂，形成准固态的凝胶高分子，或者直接采用固体空穴传输材料，国内外也对准固态和固态电解质进行了大量的研究，取得了不错的成果。离子液体具有不挥发、不燃烧以及热和化学性质稳定等优点，适用于不同结构的DSCs。Ryuji Kawano等报道^[20]，应用离子液体作为电解质，得到的DSCs能量转换效率为 5.5%。M. Grätzel教授领导的研究小组，利用两性分子钉为敏化剂和聚合物凝胶为电解质，组装了准固态DSCs，其光电转换效率达到 6%。而且，在 80℃的高温测试条件下，几千小时内没有衰减的迹象。Ryoichi Komiya等报道^[21]，利用导电离子聚合物为电解质，组装成准固态DSCs，短路电流为 14.8mA/cm^2 ，开路电压为 0.78V，填充因子为 0.70，能量转换效率为 8.1%。

1.3.4 薄膜衬底

目前，透明导电玻璃 (TCO) 主要选择ITO (氧化铟锡导电玻璃) 和FTO (掺F的SnO₂导电玻璃)，要求导电玻璃在可见光范围内有大于 85%的透过率，而且面电阻在几欧姆到十几欧姆之间。由于ITO在高温处理的过程中，导电薄膜的面电阻会大幅增加，进而增大了DSCs的内电阻，严重影响了电池的功率输出；所以，在TiO₂薄膜热处理过程中，面电阻几乎稳定不变的FTO导电玻璃，自然就成为DSCs薄膜衬底的首选。

为了使DSCs能适应在各种环境下工作，有研究机构将玻璃电极改成可弯曲的塑料电极^[22]，在可塑性的基底上沉积一层薄的TiO₂薄膜，组装成DSCs，并对其进行光电性能的研究，取得了不错的成果。另有H.Lindstrom等人利用高压在塑料衬底上制备TiO₂薄膜，制成柔性DSCs，效率为 4~5%^[23]。但是，对于这种能变形的DSCs，存在着基底电阻高和稳定性不好的缺点。今后，需要在增加稳定性、提高光电转换效率和增大电池面积方面做出努力，来取得在可变形DSCs上的重大突破。

1.3.5 对电极

在DSCs中,对电极的首要条件就是电荷传输电阻低和交换电流密度高,另外还需要稳定的化学及电化学性质。目前公认铂对电极具有最优良的性能,而且铂薄膜的厚度可以薄到2nm仍可表现出良好的性能^[24]。通常制备铂对电极的方法有电沉积^[25]、溅射^[26]和热解等方法,其中热分解法工艺简单,制造成本较磁控溅射低,所制备的铂对电极表现出了良好的性能。中科院化学所利用热解法成功制备了载铂的对电极,具有载铂量低、催化性能高的特性。具体方法是将 H_2PtCl_6 的异丙醇溶液用旋转涂布法涂至60℃的FTO导电面上,室温干燥后放入390℃的马弗炉中烧结, H_2PtCl_6 发生热分解生成铂沉积于FTO导电面上。铂的载量可以通过改变 H_2PtCl_6 溶液的浓度来进行调节^[27]。

1.4 DSCs 的产业化探索

自从 1991 年 M.Grätzel 教授及其合作者报道了 DSCs 以来,引起了各国研究者对 DSCs 的广泛关注, DSCs 在过去的十几年中得到了相当快的发展。虽说在电池的各个组成部分中都存在着这样或那样的不足之处,但是,一些研究机构仍开展了针对 DSCs 走向产业化的初步探索,其中就包含对 DSCs 面积扩大的研究,为 DSCs 的产业化奠定了坚实的基础。

为了扩大DSCs的面积,可以采取三种不同的模块设计形式:平行格子模块;连续相互连接成W或Z图案型模块;单片电路相互连接模块。研究证实,每一种模块设计都有各自的优点和缺点^[28]。无论如何,单个电池的表现对于电池模块来说,甚至对于电池板都是至关重要的。

日本研究机构对大尺寸DSCs的电池模块进行了户外性能测试^[29]。他们采用 64 块面积为 10cm×10cm 的单元电池,连接成电池模块,共制作 8 组电池模块,将它们同具有相同输出功率的单晶硅太阳能电池一同置于户外。通过长达半年的性能测试,在相同额定输出功率的情况下, DSCs 电池模块表现性能高于单晶硅太阳能电池。但是,个别DSCs电池模块出现了稳定性差的情况,所以,在扩

大电池面积的同时，稳定性也有待提高。

中国科学院等离子体物理研究所的戴松元、王孔嘉等报道，制备了面积为 $15 \times 20 \text{ cm}^2$ 的电池模块，其有效面积大于 60%，且该模块电池的能量转换效率大于 5%^[30]。通过以往研究结果来看，当DSCs电池模块面积大于 100 cm^2 时，其能量转换效率低于 7%，虽说最近所报道的欧洲研究小组将DSCs应用到模版上，得到相当高的能量转换效率，但是其有效面积却小于 30%。无效的部分无疑增加了DSCs的生产成本，这样，就使得DSCs同硅太阳能电池和其它薄膜电池相比较，失去了原有的竞争优势。所以，增加电池的有效面积是电池走向产业化之前需要克服的一个障碍。

表1.1 高效电池模块和电池板性能的初试结果

Table.1.1 Initial research for high efficient models and plates of DSCs

	入射光强度 (mW/cm ²)	有效面积(cm ²)	光电转换效率(%)
模块一	104	10.2	7.4
模块二	100	187.2	5.9
模块三	95	187.2	5.7
电池板	78	1497.6	6.2

戴松元，王孔嘉等，在过去的几年中，开展了对电池模块和电池板的研究^[31]，取得了骄人的成绩。面积为 $15 \times 20 \text{ cm}^2$ 的电池模块，能量转换效率进一步提高到 6%，而且，该研究小组用DSCs组装的 500W 电站，所采用的面积为 $40 \times 60 \text{ cm}^2$ 的电池模块，表现出同样的性能。表 1 是他们在室外条件下，对高效电池模块和电池板性能的初级测试结果。与此同时，他们也大胆的预测：通过适宜的设计和获得更好的性能，可以得到高达 7% 的能量转换效率，并且，将来可以用DSCs建立廉价的和可行的发电站。

1.5 主要问题与发展对策

现在DSCs研究是光伏领域的一大热点，今后的研究工作需要围绕突出其廉价的优势来开展。如何优化DSCs的制造工艺，提高能量转换效率，进而降低DSCs单位输出功率的制造成本，应该着重解决以下几个问题：a. 降低钌染料使用量或开发新型的光敏化剂，以降低光敏化剂的成本，改变目前钌系列染料所存在的价格昂贵，原料稀有以及与太阳光光谱不完全匹配的状况，大幅的提高光敏化剂的光吸收，提高DSCs的能量转换效率；b. 在探索 TiO_2 电极微结构与光电性质的基础上，优化纳米晶膜或制备多种 TiO_2 复合膜，使得电子的注入更加高效，且注入后的电子在传输过程中的损失达到最小。c. 为解决目前由于使用液态电解质，而带来的漏液和长时间使用导致染料脱附等问题，开发并利用性能优异的准固态和固态电解质替换液态电解质，将是DSCs产业化应用的研究重点和前提；d. 在阴极修饰方面，铂电极性能优异，但价格高昂，仍需要科研工作者积极地去寻找性能良好，价格低廉的对电极修饰材料；e. 更加深入的研究电池内部作用机理，比如电子的注入和传输，开路电压的决定因素等，这将有助于更好的优化和设计电池结构，提高DSCs的光电转换效率。

总之，DSCs 需要进一步突破自身的瓶颈，在有效降低单电池的制造成本后，加快 DSCs 的系统化集成研发进程，突出其在工业化和商业化上的性价比优势，这样，预计 DSCs 在未来几年内方可太阳能电池领域占有一席之地。

1.6 本论文的选题意义及研究目标

近年来，太阳能电池技术得到迅速发展，并随着能源紧张而日益备受关注。单晶硅、多晶硅和非晶硅薄膜太阳能电池已经实现产业化，但已发展的太阳能电池技术成本过高，到目前为止，人们仍无法用高科技的太阳能电池来取代常规的化石能源。因此研究探索成本低廉、效率高和性能稳定等具有诸多优势，并且绿色环保的新型太阳能电池具有重要的意义。

近十几年来，新近发展起来的染料敏化太阳能电池，以其简单的制造工艺，

低廉的价格和高的能量转换效率等优点，在国内外获得了广泛的研究，也取得了长足的进步。但是，目前电池在封装工艺，能量转换效率和大面积扩大化生产等方面仍需深入研究和优化。提高DSCs的能量转换效率，无疑是最直接的降低DSCs成本的途径，然而，制约DSCs能量转换效率提高的因素很多，包括染料的光吸收效率，电子在TiO₂电极中的传输以及电解质中氧化还原电对的氧化还原反应速率等。

DSCs的多孔纳米晶TiO₂薄膜电极是 DSCs的核心部分，它起到电荷分离和传输的作用，而且，目前对于它在DSCs中的完全作用机理，仍不能被清楚的认识。所以，本论文主要研究目标是通过对TiO₂薄膜电极结构的改进，进而来研究探讨TiO₂薄膜在DSCs中的作用机理。通过对TiO₂薄膜结构的改进，制备出能够大幅度提高DSCs光电性能的TiO₂薄膜电极。

1.7 主要研究内容

本文首先根据文献熟悉并固定DSCs的制备工艺，之后对DSCs的纳米TiO₂薄膜电极进行了结构改进。研究的主要内容包括：

1. 采用溶胶凝胶法制备了掺铂量为 0.3at%的Pt不同分布形式的TiO₂溶胶薄膜，包括：纯TiO₂溶胶薄膜TT、Pt底层分布的TiO₂溶胶薄膜PT和Pt均匀分布的TiO₂溶胶薄膜PP，溶胶薄膜厚度为 240nm左右，并对其进行了物理和电化学方面的表征。用制备的溶胶薄膜组装成DSCs，结果表明Pt底层分布的TiO₂溶胶薄膜PT更有利与电子的注入与传输，提高了DSCs的短路电流I_{sc}和开路电压V_{oc}。
2. 用半导体厂纳米TiO₂粉末，采用粉末涂敷法制备厚的纳米TiO₂薄膜，并在制备厚膜之前，先在FTO导电面上，分别拉制一定层数的TiO₂溶胶薄膜和Pt-TiO₂溶胶薄膜。用上述所设计制备的TiO₂薄膜电极，组装成DSCs，虽一定程度的减小了DSCs的开路电压V_{oc}，却能够显著地增大DSCs的短路电流I_{sc}。其中，拉制 2 层TiO₂溶胶薄膜和 4 层Pt-TiO₂溶胶薄膜，能够获得更大的DSCs短路电流I_{sc}，进而获得了更大的电流密度J_{sc}。

3. 将自制的 TiO_2 溶胶于马弗炉中热处理，烧结制备出的纯 TiO_2 纳米粉末制成薄膜电极，组装成DSCs，同样表现出较P25 组装的DSCs更高的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 。

4. 结合文献报道和DSCs工作原理，从FTO/ TiO_2 薄膜界面内建电势、薄膜与FTO导电面结合牢度以及内建电势与PN结原理相类比三个方面，对厚膜DSCs的实验结果进行了综合的解释。

第二章 实验部分

2.1 实验原料与仪器设备

表 2.1 实验材料

Table 2.1 Experimental materials

材料名称	规格	产地
钛酸丁酯 $Ti(OC_4H_9)_4$	化学纯	新华活性材料研究所
无水乙醇 C_2H_5OH	分析纯	安徽特级酒精厂
二乙醇胺 $NH(C_2H_5OH)_2$	分析纯	洛阳市化学试剂厂
二次蒸馏水 H_2O	自制	自制
乙氰	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
碘化钾 KI	分析纯	上海润捷化学试剂有限公司
碘 I_2	分析纯	上海润捷化学试剂有限公司
N719 染料	合成	中科院合肥等离子体所
氯铂酸	分析纯	上海新高化学试剂有限公司
聚乙二醇 600	分析纯	汕头市光华化学厂
聚乙二醇 6000	分析纯	广州市天马精细化工厂
聚乙二醇 20000	分析纯	UNI-CHEM
Triton X-100	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
乙酰丙酮	分析纯	天津市红岩试剂厂
硫酸钠 Na_2SO_4	分析纯	广州化学试剂厂
FTO 导电玻璃	-----	中科院合肥等离子体所提供
P25 粉末	-----	德国 Degussa
半导体厂 TiO_2 粉末	-----	广州半导体材料厂

表 2-2 实验仪器设备

Table 2-2 Apparatus and equipments

名称	型号	生产厂家
二极管	FY393	广州市光晖电子有限公司
高压纳灯	150W	上海亚明灯泡厂
紫外灯管	4W	上海金光灯具厂
紫外可见分光光度计	U3010 型	日本 HITACHI
磁力加热搅拌器	M22/1 型	德国 Framo-Gerratechnik
电热真空干燥箱	101 型	上海沪南科学仪器联荣厂
马弗炉	48000 型	美国 Thermolyne 公司
提拉机	自制	能源所环境材料实验室
电化学工作站	CHI 600A 型	上海辰华仪器公司
超声波清洗器	CQ25-6	上海市音波声电科技公司
电子天平	HANGPIUC FA2004	上海天平仪器厂
X 射线粉末衍射仪	D/max-III A	日本理学 RIGAKU
太阳能测试系统	TRM-2 型	锦州阳光科技发展有限公司

2.2 溶胶的配制

2.2.1 TiO_2 溶胶的配制

于合适湿度下，按照文献^[32]所述方法制备 TiO_2 溶胶，即以钛酸正四丁酯为前驱物，按钛酸正四丁酯：乙醇：二乙醇胺：二次蒸馏水=170:575:41.25:9 的体积比配制溶胶。首先，取 2/3 体积的无水乙醇，全部的二乙醇胺和钛酸正四丁酯混合，并连续均匀搅拌 1h，得溶液 A。然后再逐滴加入余下无水乙醇和二次蒸馏水的混合液，其中应在剧烈搅拌下慢速滴加，滴加完毕后继续搅拌 0.5h，暗处静置 24h，得 TiO_2 溶胶。

2.2.2 Pt-TiO₂溶胶的配制

将 0.9g 氯铂酸 (H₂PtCl₆·6H₂O) 溶解在 15ml 无水乙醇中，取与掺杂 Pt 量相当的氯铂酸的乙醇溶液，与乙醇和二次蒸馏水混合，滴加到上述溶液 A 中，滴加方法相同，滴加完毕同样搅拌 0.5h，并暗处静置 24h，制得 Pt-TiO₂ 溶胶，略带浅黄色。

2.2.3 TiO₂粉末的制备

将上述 2.2.1 和 2.2.2 中所制备的 TiO₂ 溶胶和 Pt-TiO₂ 溶胶在较干燥的天气下，室温自然挥发掉溶剂乙醇，达到粘稠状凝胶状态后，置于马弗炉中，以 2°C/min 升温至 500°C，保温 1h，后自然冷却，即制备了纯 TiO₂ 粉末和掺 Pt 的 TiO₂ 粉末。制备的粉末经研钵长时间研磨，后用 350 目 (0.041μm) 的筛子筛分，备用。

2.3 成膜工艺

2.3.1 溶胶凝胶法成膜

将 FTO 切割成需要大小，经酸洗，碱洗，超声波振荡洗涤，二次蒸馏水冲洗后，烘干，非导电面用透明胶粘住。用自制的拉膜机，采用浸渍提拉法成膜，成膜过程如下：提拉速度为 2mm/sec，每拉膜一次，于 100°C 下烘干；拉制固定层厚的薄膜放于马弗炉中以 2°C/min 升温至 500°C，保温 1h，后自然冷却。

2.3.2 粉末涂敷法成膜

FTO 洗涤方法同 2.3.1，将 3g 半导体厂纳米 TiO₂ 粉末放入研钵中，再加入 1ml 10% 乙酰丙酮的无水乙醇溶液，研磨 30min；之后加入 4.5ml 水，0.1ml Triton X-100 和 30%wt (0.9g) 聚乙二醇 (分子量 20000) 的混合溶液，研磨 30min，调整合适浓度，制备 TiO₂ 薄膜。同样地用 P25 粉末、自制的纯 TiO₂ 纳米粉末和自制的 Pt-TiO₂ 纳米粉末 (掺 Pt 量为 0.3at% 的 TiO₂ 粉末) 代替半导体厂纳米 TiO₂ 粉末，即可制备相应的 TiO₂ 薄膜。

2.4 TiO₂ 物理和化学表征

2.4.1 UV-vis 分光光度计

采用日立 U3010 紫外-可见分光光度计测试样品在紫外-可见光区范围内的物理性能。测光方式为双光束，波长范围 200-800nm，波长精确度 $\pm 0.5\text{nm}$ ，扫描速度 300nm/min。

2.4.2 粉末 XRD 测试

采用日本理学RIGAKU公司生产的D/max-III A型X射线粉末衍射仪，测试了制备DSCs所选用的 TiO_2 粉末的晶型结构。采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$)，工作电压 35KV，电流 25mA。利用连续扫描，范围设定在 $2\theta=20^\circ\text{-}60^\circ$ ，扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ ，其步宽为 0.01° ， θ 精确度为 $\pm 0.002^\circ$ 。

2.4.3 薄膜电化学性能测试

采用具有三电极体系的CHI 660A型电化学工作站测量，电解液为 0.01M 的 Na_2SO_4 溶液，光源为 4W 紫外灯管，波长为 365nm，测量了薄膜的电化学电流。

2.6 Pt 对电极的制备

采用热沉积法制备 Pt 对电极，用微量进样器吸取氯铂酸的无水乙醇溶液 (0.9g 氯铂酸溶于 250ml 无水乙醇中)，60℃下，于洗净的导电玻璃上徐徐拉动涂敷均匀，重复进行三次。热沉积升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温至 390℃，保温半小时后自然冷却。

2.7 电解质和染料溶液配制

- a. 电解质的配制：0.05mol KI +0.01mol I_2 +15ml 乙氰。
- b. 染料溶液的配制：于 45℃下将 30mg N719 染料，搅拌，溶解到 45ml 无水乙醇中。N719 染料的光吸收谱图如下：

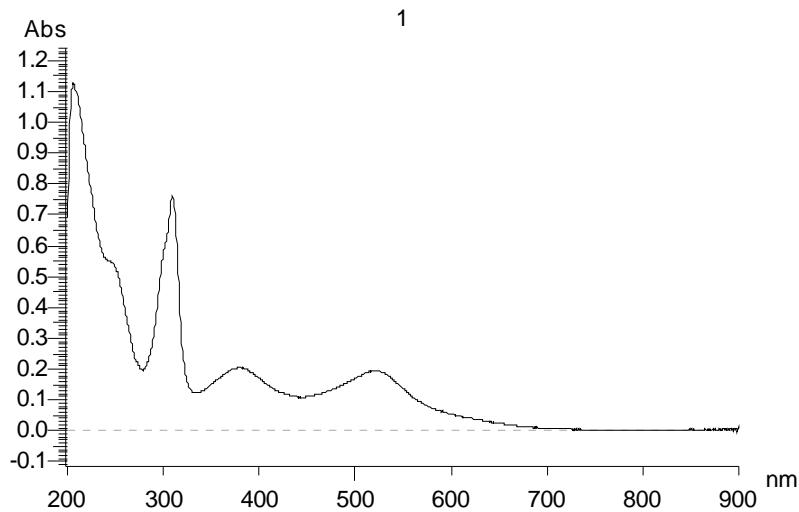


图 2.1 N719 染料光谱图

Fig.2.1 Absorption spectrum of N719 dye

2.8 DSCs 的组装

将热处理制备的 TiO_2 薄膜电极在自然冷却到 80℃时，快速浸入到配制好的 N719 染料中，暗处放置 24h。吸附后的 TiO_2 薄膜电极经无水乙醇洗涤，烘干。烘干后的 TiO_2 薄膜电极与Pt对电极相对错开并叠放在一起，用夹子夹住或用双面胶密封，其间的夹层注入电解质，制备好的DSCs待测。

2.9 DSCs 的性能测试

用可见光光源从 TiO_2 薄膜电极方向照射，并连接到三电极体系的电化学工作站，具体连接方法为：工作电极连接到Pt对电极，参比电极和铂电极同时连接到 TiO_2 电极上，测量了DSCs的开路电压 V_{oc} 和短路电流 I_{sc} 。

第三章 TiO_2 溶胶薄膜DSCs性能

3.1 引言

TiO_2 是良好的光电转换材料，具有性质稳定，无毒，矿藏丰富等特点。研究 TiO_2 半导体的载流子分离，可以更好地提高其作为光催化剂的光催化效率^[33]以及在染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池（DSCs）中的电荷传递效率，促进 TiO_2 在环境治理和太阳能光伏转换等方面的应用技术开发进程。

为了提高 TiO_2 的光催化活性，科研工作者在离子掺杂、半导体复合和非金属元素掺杂等方面做了大量工作^[34, 35, 36]。而在DSCs方面，通过掺杂金属元素对 TiO_2 改性，以此来提高电池的光电转换效率方面的工作却相对较少，只有Kyung^[37]和ZHAO Gao-ling^[38]对 TiO_2 薄膜分别进行了Al+W和V的掺杂研究。其中Al掺杂增加了DSCs的开路电压，却减小了短路电流，反之，W掺杂增加了DSCs的短路电流，减少了开路电压，通过对 TiO_2 薄膜进行均匀的Al+W共同掺杂，DSCs的光电转换效率梯度有一定的改善。V掺杂只有在外加偏压的情况下，电池的光电流随偏压的增加而增加。目前，在DSCs上的研究更多集中在敏化剂、电解质以及系统集成上^[31, 39]。

本章在前期考察Pt在 TiO_2 薄膜中的非均匀分布对于光催化活性提高的基础上^[40]，进一步研究其半导体光生载流子分离而引起的光电化学行为变化。并将该薄膜作为DSCs的电极，考察其对DSCs光电转换性能的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 Pt 不同分布形式薄膜结构

采用文献^[40]的方法制备Pt在底层分布（PT）和均匀分布（PP）的 TiO_2 薄膜（本章所述薄膜均为溶胶薄膜），以钛酸正四丁酯为前驱物，采用Sol-gel法制备Pt含量为0.3at%的Pt- TiO_2 溶胶，通过交替浸渍-提拉法在FTO导电玻璃（由中科

院等离子体所提供) 和普通玻璃上拉制而成膜, 拉膜顺序如表 3.1 所示, 成膜的玻璃基片置于马弗炉中烧结, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 1h 后, 自然冷却, TiO_2 薄膜经 XRD 测得为锐钛矿型结构。

表 3.1 制备过程中 Pt 不同分布形式的 TiO_2 薄膜拉膜顺序Table 3.1 Dip-coating orders of TiO_2 films with different Pt distributions

薄 膜	结 构	
TT	8-layer TiO_2 film	
PT	4-layer Pt- TiO_2 film	4-layer TiO_2 film
PP	8-layer Pt- TiO_2 film	

3.2.2 DSCs 的制备

衬底为 FTO 导电玻璃的薄膜经马弗炉高温烧结后, 自然冷却到 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 从马弗炉中取出并浸入 N719 的无水乙醇溶液中, 暗处放置 24h, 用无水乙醇洗涤, 干燥, 即得 DSCs 的光阳极^[41]。电解质为 0.05M I_2 和 0.5M KI 的乙氰溶液, 对电极采用 $\text{PtClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热解沉积法得到^[42], 所制得的 DSCs 有效面积为 $1 \times 1\text{ cm}^2$ 。制备的电池图片如图 3.1 所示:

3.2.3 实验测量

采用三电极体系表征薄膜的光电化学行为: 测试了薄膜在紫外照射下的光电流和线性扫描伏安曲线 LSV, 其中也测量了电解质中加入乙醇作为空穴捕获剂时薄膜的光电流。光源为 4W 紫外灯, 波长为 365nm。三电极体系的电解液为 0.01M 的 Na_2SO_4 水溶液, 乙醇添加量为乙醇: 电解液 = 1: 500 (V/V), 参比电极为甘汞电极, 对电极为铂电极。

采用 CHI660A 型电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 测定 DSCs 的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 。白光光源为 45mW 的发光二极管 (电压 3V, 电流 15mA)。

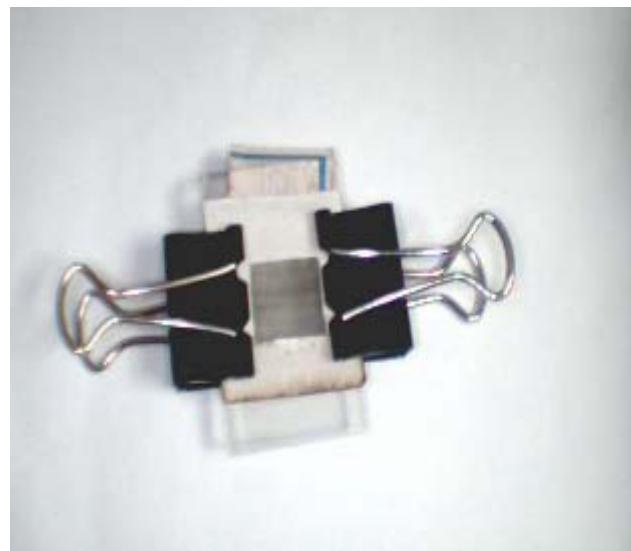


图 3.1 特定结构 DSCs 实物图

Fig.3.1 Picture of prepared DSCs with a certain TiO_2 film

3.3 实验结果

3.3.1 TiO_2 薄膜的线性伏安曲线

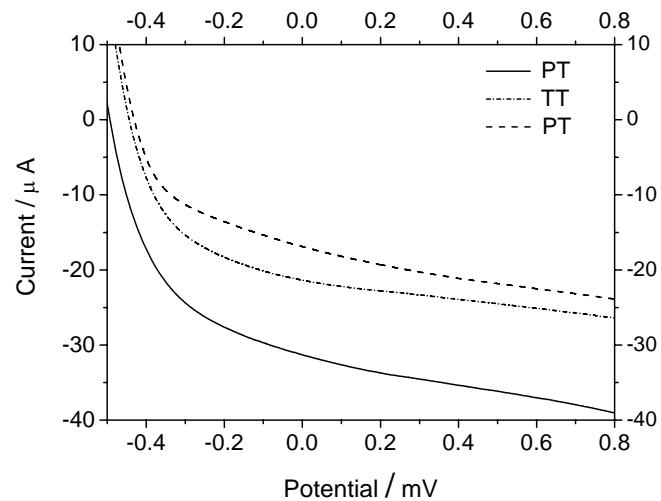


图 3.2 三种薄膜 TT, PT, PP 的线性伏安曲线

Fig.3.2 LSV curves of TT, PT and PP films

图 3.2 是 Pt 不同分布形式 TiO_2 薄膜的线性伏安曲线。其中在零电流以下, LSV 曲线所包围的面积代表半导体内少子的多少, TiO_2 属于 N 型半导体, 其少子为空穴。从三种薄膜的 LSV 曲线所包围的面积可以看出, PT 相比于纯 TiO_2 薄膜具有更多的少子, 即: 存在相当多的已分离的自由空穴在薄膜中。

3.3.2 TiO_2 薄膜的光电流

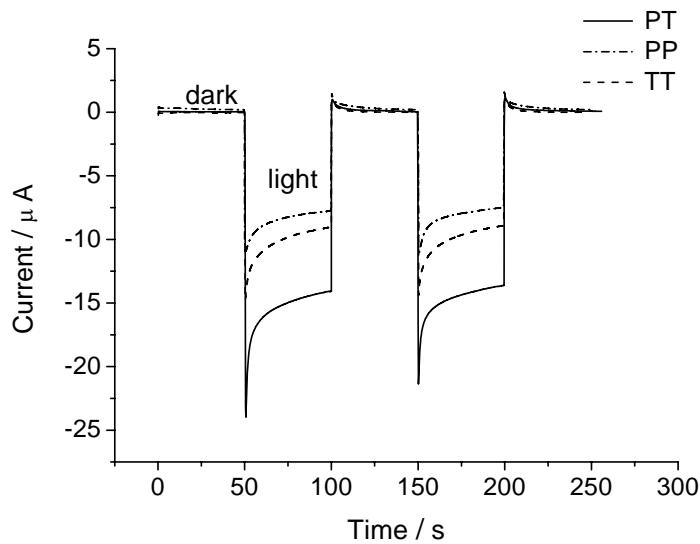


图 3.3 三种薄膜 TT, PT, PP 的光电流

Fig.3.3 Photocurrent of TT, PT and PP films

图 3.3 为采用 Pt 不同分布形式的 TiO_2 薄膜作为工作电极所测得的光电流。从图 3.3 中可以看出, 三电极体系测量得到的薄膜光电流大小顺序为: PT>TT>PP, 其中 PT 薄膜光电流为 $1.369 \times 10^{-5} \text{ A}$, 相比于纯 TiO_2 薄膜 TT 的 $0.893 \times 10^{-5} \text{ A}$, 增加了 53.3%, 而 PP 薄膜为 $0.751 \times 10^{-5} \text{ A}$, 小于纯 TiO_2 薄膜的光电流。从 PT 薄膜在紫外光激发下, 三电极体系光电流大于 TT 薄膜的光电流来看, 光激发产生的电子-空穴对在薄膜内部得到了很好的分离, 有大量的光生电子流向外回路, 进而形成了大的三电极体系光电流。

在三电极体系的电解液中加入 0.2ml 乙醇 (乙醇: 电解液=1: 500 (V/V)) 作为空穴捕获剂, 测得的 TiO_2 薄膜光电流见图 3.4:

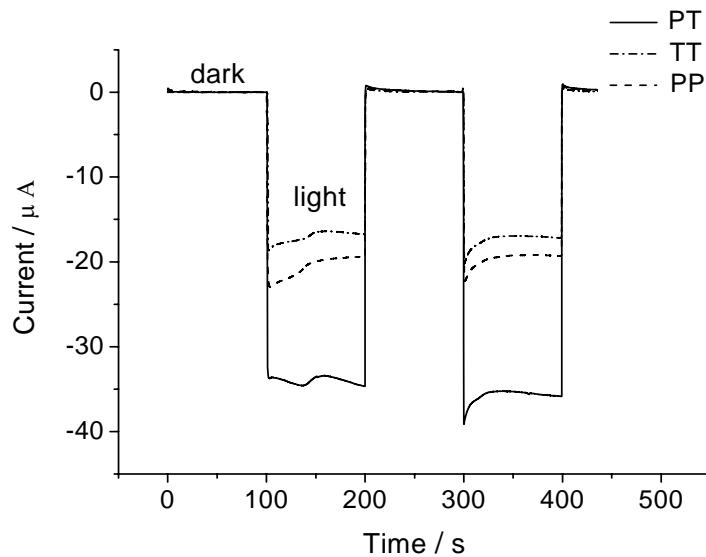


图 3.4 添加乙醇后三种薄膜 TT, PT, PP 的光电流比较

Fig.3.4 Photocurrent of TT, PT and PP films while ethanol as holes' capture agent

图 3.4 是添加空穴捕获剂乙醇后, Pt 不同分布形式 TiO_2 薄膜的光电流。当电解液中加入乙醇后, 三种 TiO_2 薄膜的光电流均增加, 其增加的原因可归结为在薄膜表面发生了光催化氧化反应, 吸附的乙醇和薄膜表面的载流子发生传递, 进而提高了流过外电路的法拉第电流。TT 薄膜光电流从未加乙醇时的 $0.893 \times 10^{-5} \text{ A}$ 增加到 $1.705 \times 10^{-5} \text{ A}$, 增加了 $0.812 \times 10^{-5} \text{ A}$; PP 薄膜光电流从 $0.751 \times 10^{-5} \text{ A}$ 增加到 $1.902 \times 10^{-5} \text{ A}$, 增加了 $1.151 \times 10^{-5} \text{ A}$, 增加幅度大于 TT 薄膜的原因可能是由于 PP 薄膜表面存在“铂岛效应”的缘故^[43], 使得在薄膜表面局部有一定的电荷分离效率的提高; PT 薄膜光电流从 $1.369 \times 10^{-5} \text{ A}$ 增加到 $3.549 \times 10^{-5} \text{ A}$, 增加的幅度最大。这说明 PT 薄膜在激发状态下, 薄膜表面存在表面反应, 空穴具有强氧化性, 光生空穴能够将薄膜表面吸附的空穴捕获剂乙醇光催化氧化降解, 因此, 更大量的表面自由载流子-空穴与吸附的乙醇发生传递, 回路中的光电流信号显著增强, 这也进一步说明 PT 薄膜的特定结构能够使光生电子和空穴得到有效的分离, 而且大量的光生空穴富集在薄膜的表面。

3.3.3 白光照射下三种薄膜 DSCs 的短路电流 I_{sc}

图 3.5 是白光照射下三种薄膜DSCs的短路电流Isc比较。白光照射下，PT薄膜电极相比于TT薄膜电极，所组成的DSCs短路电流Isc从 $2.61 \times 10^{-5} \text{ A}$ 增加到 $4.30 \times 10^{-5} \text{ A}$ ，增加了 64.8%，而PP薄膜作为光阳极，其DSCs短路电流 Isc为 $0.65 \times 10^{-5} \text{ A}$ ，效果最差。

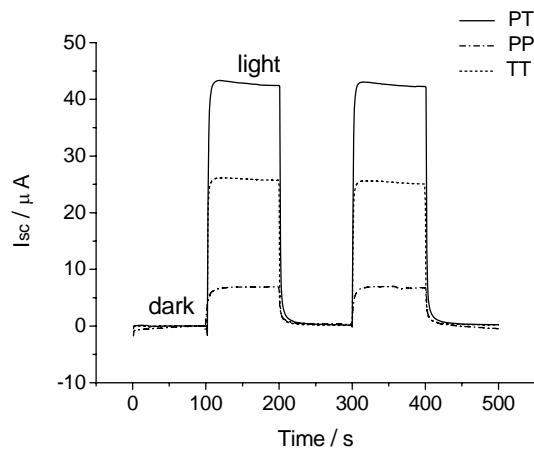


图 3.5 白光照射下三种薄膜 DSCs 的短路电流 I_{sc}

Fig.3.5 Short current I_{sc} of DSCs with wihte light irradiation

3.3.4 白光照射下薄膜 DSCs 的开路电压 V_{oc}

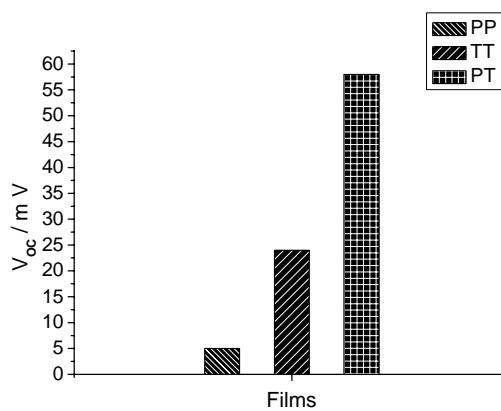


图 3.6 白光照射下薄膜 DSCs 的开路电压 V_{oc}

Fig.3.6 Open potential of DSCs with wihte light irradiation

图 3.6 是白光照射下薄膜DSCs的开路电压 Voc 。从DSCs的开路电压 Voc 数值可见, PP薄膜电极DSCs的开路电压 Voc 小于纯 TiO_2 薄膜电极, 而PT薄膜恰恰相反。PT薄膜电极DSCs的开路电压 Voc 相比于纯 TiO_2 薄膜电极, 白光照射时, 开路电压 Voc 从 24mV 增加到 58mV, 增加了 141.7%;

3.4 讨论

本实验所制得的 TiO_2 为锐钛矿型晶体结构, 属于N型半导体, 而且, 朱永法^[34]等经XPS证明, 500℃热处理后, Pt在 TiO_2 膜中主要以高度分散的金属状态-团簇的形式存在。

对于Pt底层分布的 TiO_2 改性薄膜PT, 在靠近玻璃衬底一侧, 薄膜内部均匀地分布有Pt的团簇, 而表面一侧的薄膜内部则没有Pt团簇存在。又由于Pt具有相当大的功函数 (大于Ti的功函数), 在 TiO_2 受紫外光激发后, 激发产生的电子会源源不断的定向向底层薄膜内部的Pt团簇迁移, 并被束缚在每个团簇的四周, 一直到Pt金属和 TiO_2 的费米能级相等为止。Pt底层分布的 TiO_2 薄膜PT电荷分离过程如图 3.7 所示:

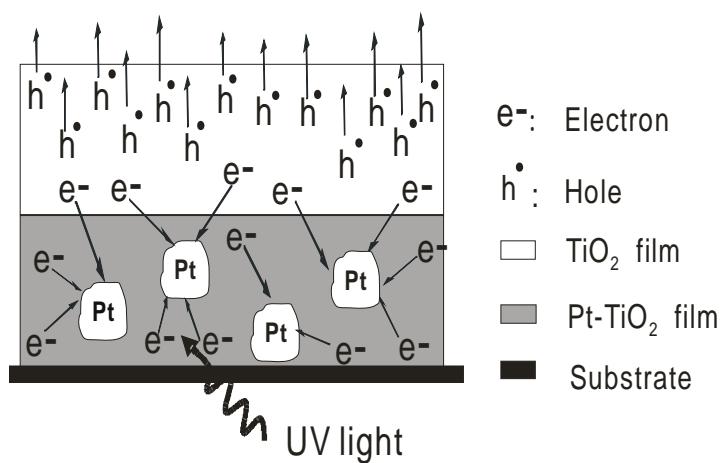


图 3.7 Pt底层分布的 TiO_2 薄膜在光照下的电荷分离示意图

Fig.3.7 Schematic diagram of PT film's charge separation and photo-catalysis

图 3.7 是 Pt 底层分布的 TiO_2 薄膜 PT 在光照下电荷分离过程示意图。在电子定向向 Pt 团簇迁移并被束缚的同时，光生空穴则向表层的 TiO_2 薄膜自由扩散，这种扩散的结果就是使得 TiO_2 薄膜表面有高浓度的自由空穴富集，进而光生电子和空穴在薄膜体相得到了良好的分离。

对于光催化氧化降解甲基橙而言，空穴具有强氧化性，PT 薄膜表面有大量的光生空穴富集在薄膜的表面，能够更加高效和快速的将甲基橙氧化降解。

Pt 薄膜在没有紫外光照射下，激发类型属于由温度引起的热激发，即在高于 0K 以上时，半导体体相也存在由于热激发所产生的电子-空穴对。热激发产生的电子-空穴对在 PT 薄膜内同样会分别的定向向 Pt 的团簇和薄膜表面迁移，使得光生电子-空穴得到很好的分离，并且，仍存在有自由空穴富集在 PT 薄膜表面。

在 DSCs 中，当白光照射 DSCs 时，敏化染料 N719 受到激发，激发状态下产生的电子能够注入到 TiO_2 的导带，并以扩散机理在 TiO_2 体相中传输。PT 薄膜替换纯 TiO_2 薄膜后，由于 Pt 薄膜表面有高浓度的自由空穴存在，与激发态染料产生的电子之间由于库仑力而相互吸引，提高了激发染料电子的注入效率，减少电子回传，进而显著地提高了 DSCs 的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 。

参照图 3.7，可见 Pt 均匀分布的 TiO_2 薄膜 PP，Pt 团簇均匀的分布在 TiO_2 薄膜中，激发产生的电子和空穴不能得到很好的分离，在薄膜表面没有大量的空穴富集。Pt 团簇充当了杂质的角色，束缚在四周的电子很容易和空穴复合，成为电子和空穴的复合中心，增加了电子和空穴的复合几率，降低了 TiO_2 薄膜的光催化氧化性能，也降低了以其所组装的 DSCs 的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 。

3.5 小结

本文采用溶胶凝胶法，通过交替浸渍提拉工艺制备了三种 Pt 以不同形式分布的 TiO_2 薄膜（纯 TiO_2 薄膜 TT、Pt 底层分布的 TiO_2 薄膜 PT 和 Pt 均匀分布的 TiO_2 薄膜 PP）。采用三电极体系研究了三种薄膜的光电化学行为，表明 PT 薄膜更有利于使电子空穴对得到有效分离，并且由于 Pt 团簇对电子的束缚作用，使得分离

的空穴向薄膜表面富集。用制备的 TiO_2 薄膜组装成DSCs。发现Pt底层分布的 TiO_2 薄膜PT能够显著地增大DSCs的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 。

第四章 特定结构 TiO_2 薄膜 DSCs 的性能

4.1 引言

通过第三章对特定结构 TiO_2 溶胶薄膜的初期探索研究, 发现: Pt底层分布的 TiO_2 溶胶薄膜能够显著的提高DSCs的光电转换性能。但是, 所研究的 TiO_2 溶胶薄膜为通过溶胶凝胶法制备, 薄膜比较薄, 而且为致密薄膜, 导致光电信号小, 总体的光电转换效率不高。

本章在保留近似的 TiO_2 溶胶薄膜结构的基础上, 采取粉末涂敷法提高 TiO_2 薄膜的厚度和多孔性, 进而提高电池的光电信号和光电转换效率, 更进一步地探索如何制备出能够显著提高DSCs光电转换性能的 TiO_2 薄膜。粉末涂敷法所选用的 TiO_2 粉末包括自制的纯 TiO_2 粉末 (ZZ)、自制掺Pt量为 0.3at%的 TiO_2 粉末 (Pt-ZZ)、P25 和半导体厂 TiO_2 粉末 (BDT)。

4.2 实验部分

4.2.1 实验光源

本实验选用高压纳灯作为DSCs测试的可见光光源, 除去光源中的紫外和红外光, 该高压纳灯在可见光区辐射波峰与N719 的强吸收峰有一定的重叠。采用太阳能测试系统, 测得光源的辐照强度为 41mW/cm^2 , 光源谱图如图 4.1:

4.2.2 DSCs 的制备

将FTO导电玻璃洗净, 烘干, 首先浸渍-提拉所需不同层数的溶胶薄膜, 拉膜及热处理步骤同 2.3.1; 涂膜: 用透明胶带 (约 $40\mu\text{m}$ 厚) 纵向贴在FTO导电玻璃 ($1.5 \times 2.5\text{cm}$) 或已经拉膜的FTO导电玻璃两侧, 加入一定量的采用 2.3.2 制备方法制备的 TiO_2 浆料, 用玻璃棒滚涂成膜, 同方向一次成膜效果最好, 待稍干燥后, 用玻璃片刮掉多余部分, 剩余膜面积约为 $0.35 \times 0.35\text{cm}^2$ 。热处理步骤同 2.3.1, 且自然降温到 80°C 时将薄膜置于染料溶液中, 放置 24h; 取出用无

水乙醇洗涤，烘干，沿薄膜边缘贴上双面胶（约 80~90 μm 厚），留一侧用于电解质注入，电吹风加热双面胶并立即将对电极贴上，制备的电池待测。电池实物如图 4.2 所示：

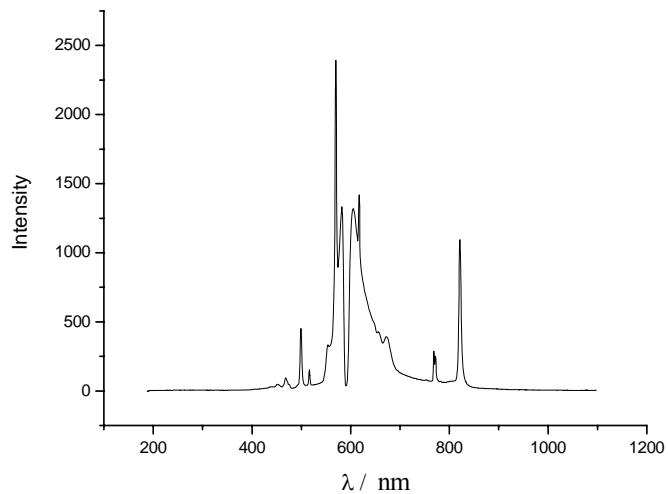


图 4.1 高压钠灯光源谱图

Fig.4.1 Light spectrum of high pressure sodium lamp

4.2.3 TiO_2 薄膜的结构

所设计的DSCs中， TiO_2 薄膜结构可分为三种类型，类型一：靠近FTO导电玻璃一侧采用了浸渍-提拉法于 TiO_2 溶胶中，分别先拉制 0、2、4、8 层 TiO_2 溶胶薄膜（溶胶拉制而成，以Thin film表示），其中每层薄膜厚度约 20nm，成膜及热处理过程见 2.3.1。之后选用半导体厂生产的 TiO_2 纳米粉末（BDT），采用粉末涂敷法，再涂敷一层厚的 TiO_2 薄膜（厚膜，以Thick film表示）；类型二：将类型一中的 TiO_2 溶胶改为掺Pt量为 0.3at%的Pt- TiO_2 溶胶，分别先拉制 0、2、4、8 层Pt- TiO_2 溶胶薄膜，其它同类型一；类型三：直接选用自制的纯 TiO_2 纳米粉末（ZZ）、Pt- TiO_2 纳米粉末（掺Pt量为 0.3at%的 TiO_2 粉末，Pt-ZZ）和购买的P25纳米粉，采用粉末涂敷法成膜；具体制备方法见 2.3.2，自制 TiO_2 纳米粉末制备方法见 2.2.3，三种类型 TiO_2 薄膜结构如表 4.1、表 4.2、表 4.3 所示，所制备的

DSCs实物图如下图所示：



图 4.2 制备厚膜电池实物图

Fig.4.2 Picture of DSCs with TiO_2 thick film

表 4.1 TiO_2 薄膜结构类型一

Table 4.1 Constructions of the type one TiO_2 films

DSCs No.	Thin film	Thick film
1	0-layer TiO_2 Thin film	
2	2-layer TiO_2 Thin film	
3	4-layer TiO_2 Thin film	BDT Thick film
4	8-layer TiO_2 Thin film	

表 4.2 TiO_2 薄膜结构类型二

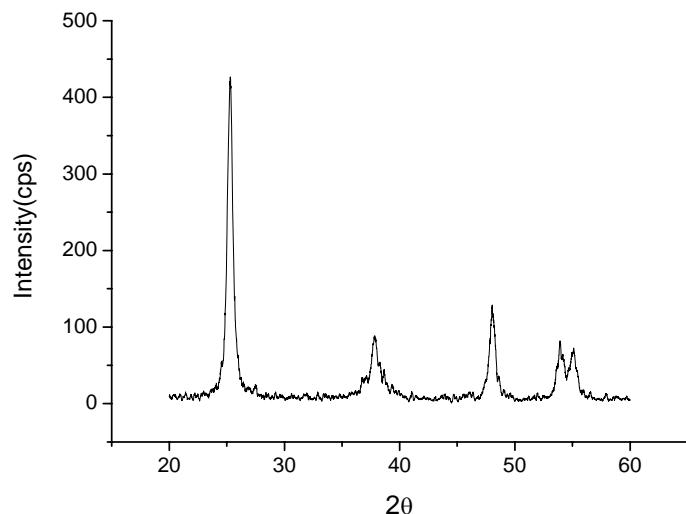
Table 4.2 Constructions of the type two TiO_2 films

DSCs No.	Thin film	Thick film
1	0-layer Pt- TiO_2 Thin film	
5	2-layer Pt- TiO_2 Thin film	
6	4-layer Pt- TiO_2 Thin film	BDT Thick film
7	8-layer Pt- TiO_2 Thin film	

表 4.3 TiO_2 薄膜结构类型三Table 4.3 Constructions of the type three TiO_2 films

DSCs No.	Thick film
8	Pt-ZZ Thick film
9	P25 Thick film
10	ZZ Thick film

4.2.4 TiO_2 粉末XRD

图 4.3 自制 TiO_2 纳米粉末 XRD 图Fig.4.3 XRD picture of the prepared TiO_2 powders

从图 4.3 和图 4.4 来看，自制的 TiO_2 纳米粉末和半导体厂 TiO_2 纳米粉末均具有锐钛矿型的特征峰（特征峰所处的 2θ 分别为 25.31° 、 37.79° 和 48.05° ），可确定晶型为锐钛矿型。并且利用谢乐(Scherrer)公式（式 4-1）可以大致估计不同相的平均微晶尺寸，自制的 TiO_2 纳米粉末粒径约为 17nm ，半导体厂 TiO_2 纳米粉末粒径约为 36nm 。

$$L = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (4-1)$$

其中, L 是平均微晶尺寸, λ 是 X 射线的波长, K 是常数 0.89, β 是 XRD 衍射峰的半高宽。

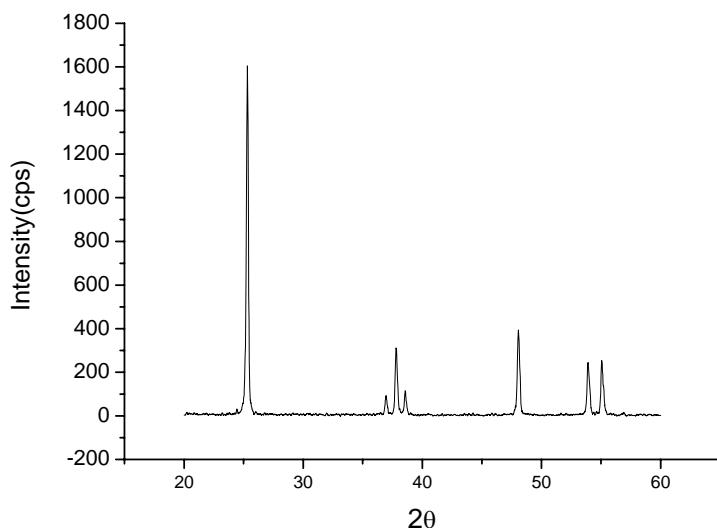


图 4.4 半导体厂 TiO_2 纳米粉末 XRD 图

Fig.4.4 XRD picture of the BDT TiO_2 powders

4.2.5 电池的测量

以 150W 高压纳灯（去除紫外线和红外光）为可见光光源，采用 CHI660A 型电化学工作站测量了电池的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 。

4.3 实验结果

4.3.1 类型一薄膜 DSCs 的实验结果

所制备的三种类型 TiO_2 薄膜 DSCs 的大小均控制在 $0.35\text{cm} \times 0.35\text{cm}$, 面积为 0.1225cm^2 , 以高压钠灯为模拟太阳光的可见光光源, 通过电化学工作站所测得的类型一薄膜 DSCs 的开路电压 V_{oc} 和短路电流 I_{sc} 结果如下:

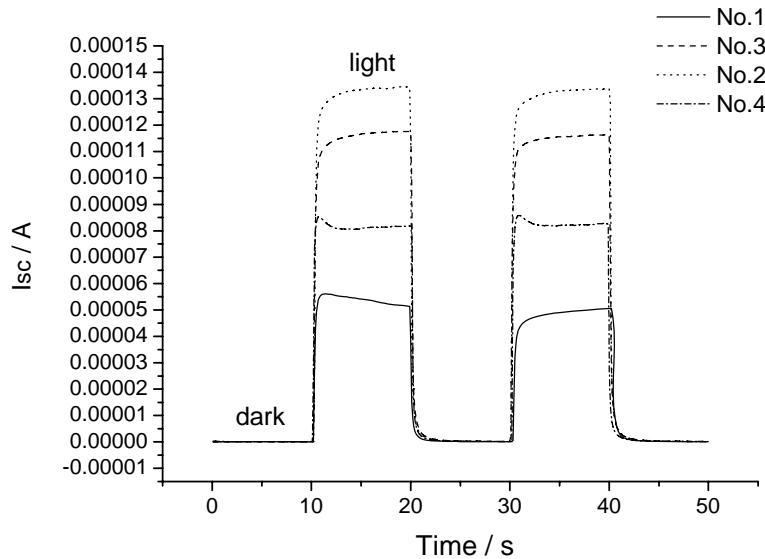


图 4.5 类型一薄膜 DSCs 的短路电流 I_{sc}

Fig.4.5 Short-current of the type one DSCs

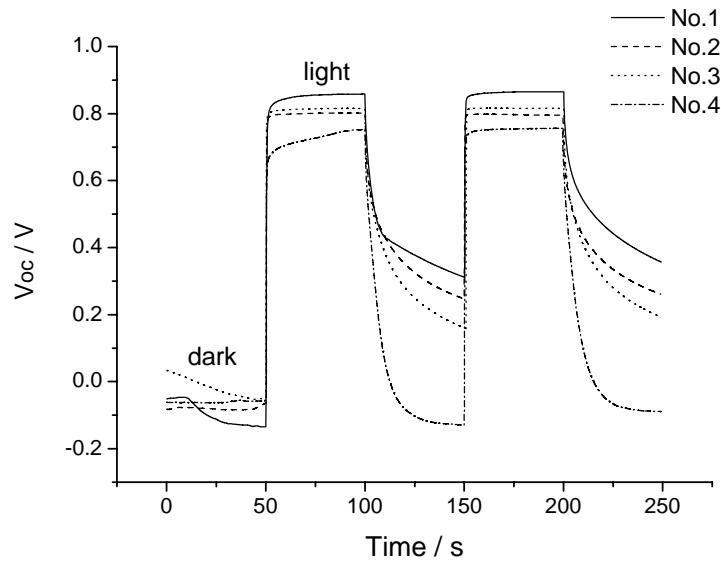


图 4.6 类型一薄膜 DSCs 的来路电压 V_{oc}

Fig.4.6 Open-potential of the type one DSCs

表 4.4 类型一薄膜 DSCs 的开路电压 Voc 和短路电流 Isc

Table 4.4 Open-potential and short-current of the type one DSCs

DSCs No.	$\text{Voc}(\text{mV})$	$\text{Isc}(\text{mA})$	$\text{Jsc}(\text{mA/cm}^2)$
1	993	0.05	0.41
2	867	0.13	1.06
3	888	0.12	0.98
4	886	0.08	0.65

从图 4.5、图 4.6 和表 4.4 可以看出，相比于 1 号厚膜 DSCs 电池，通过在粉末涂敷厚膜之前，在导电玻璃上先拉制 2、4、8 层 TiO_2 溶胶薄膜，均能够显著的增加 DSCs 的短路电流 Isc ，进而显著增加了电流密度 Jsc 。随着层数由 8 层减至 2 层，短路电流依次增大，2 号 DSCs 的电流密度最大，相比于未拉制溶胶薄膜的 1 号 DSCs，电流密度 Jsc 从 0.41 mA/cm^2 增加到 1.09 mA/cm^2 ，增加了 166%；然而，通过先拉制 TiO_2 溶胶薄膜，均不同程度的降低了 DSCs 的开路电压 Voc ；另外从图 4.6 中还可以观察到一个现象，就是未拉制薄膜的 1 号 DSCs 在未开灯的状态下，具有与 DSCs 开路电压方向相反的暗电压，数值为 136mV，并且在开灯照射后获得了最大的开路电压。另外，在开灯照射之后关掉光源，电压复原的速度非常慢。此外，拉制溶胶薄膜的 DSCs，暗电压则不同程度减小。

4.3.2 类型二 DSCs 的实验结果

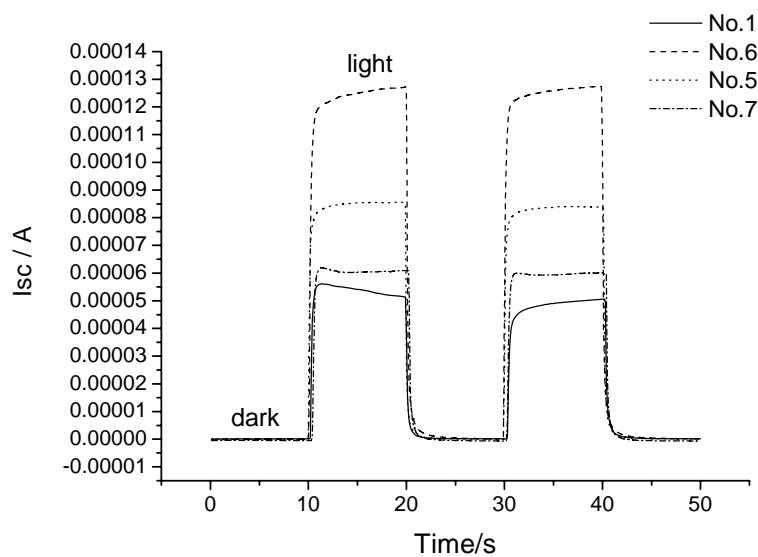


图 4.7 类型二薄膜 DSCs 的短路电流 I_{sc}

Fig.4.7 Short-current of the type two DSCs

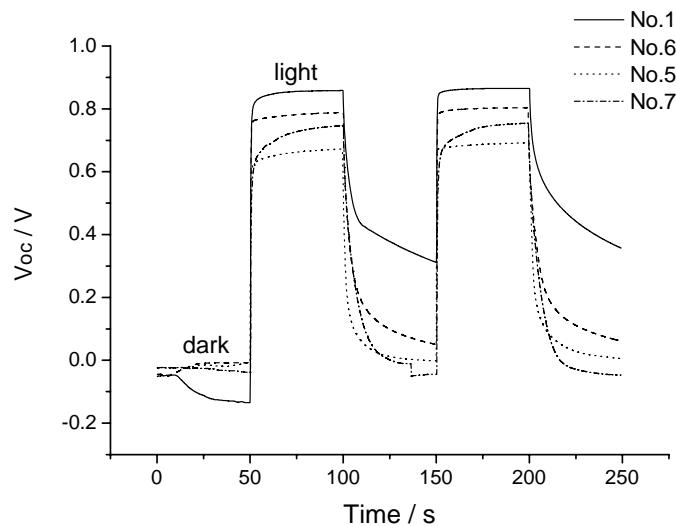


图 4.8 类型二薄膜 DSCs 的开路电压 V_{oc}

Fig.4.8 Open-potential of the type two DSCs

表 4.5 类型二薄膜 DSCs 的开路电压 Voc 和短路电流 Isc

Table 4.5 Open-potential and short-current of the type two DSCs

DSCs No.	$\text{Voc}(\text{mV})$	$\text{Isc}(\text{mA})$	$\text{Jsc}(\text{mA/cm}^2)$
1	993	0.05	0.41
5	691	0.08	0.65
6	791	0.13	1.06
7	789	0.06	0.49

从图 4.7、图 4.8 和表 4.5 可以看出，先拉制 Pt-TiO_2 溶胶薄膜具有与先拉制 TiO_2 溶胶薄膜相似的实验结果：相比于 1 号厚膜 DSCs 电池，通过在粉末涂敷厚膜之前，先在导电玻璃上拉制 2、4、8 层 Pt-TiO_2 溶胶薄膜，也均能够显著的增加 DSCs 的短路电流 Isc ，进而显著增加了电流密度 Jsc 。随着层数由 2 层减至 8 层，短路电流先增大后减小。6 号 DSCs 的电流密度最大（拉制 4 层 Pt-TiO_2 溶胶薄膜），相比于未拉制溶胶薄膜的 1 号 DSCs，电流密度 Jsc 从 0.41 mA/cm^2 增加到 1.06 mA/cm^2 ，增加了 159%。而且，拉制 8 层 Pt-TiO_2 溶胶薄膜，DSCs 的电流密度则与 1 号电池相当；通过先拉制 Pt-TiO_2 溶胶薄膜，则很大程度的降低了 DSCs 开路电压 Voc ；与拉制 TiO_2 溶胶薄膜不同的是，在未开灯的状态下，从拉制 2 层到拉制 8 层的 Pt-TiO_2 溶胶薄膜类型 DSCs，暗电压产生逐步减小，直到消失。

4.3.3 类型三 DSCs 的实验结果

类型三薄膜 DSCs 则是采取粉末涂敷法，直接涂厚膜于 FTO 导电面上，结构与 1 号电池相同，只是用自制的纯 TiO_2 纳米粉、 Pt-TiO_2 纳米粉和购买的 P25 粉末来代替半导体厂的纳米粉，主要目的是比较三种纳米粉所制备 TiO_2 薄膜电极 DSCs 的性能。类型三 TiO_2 薄膜 DSCs 实验结果如下：

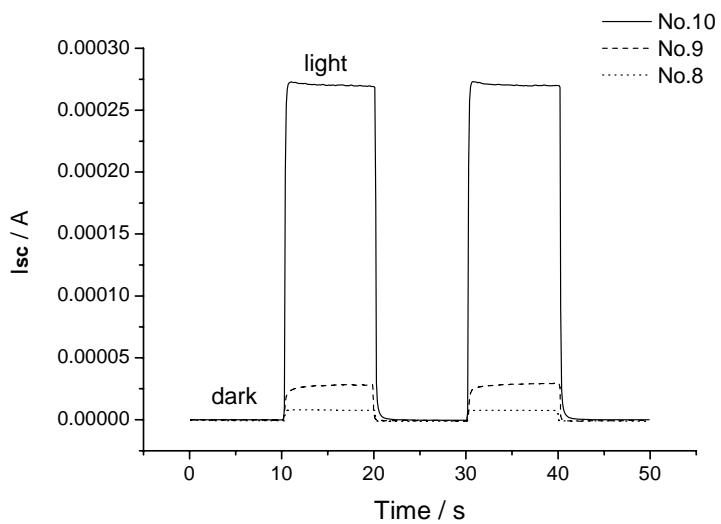


图 4.9 类型三薄膜 DSCs 的短路电流 I_{sc}

Fig.4.9 Short-current of the type three DSCs

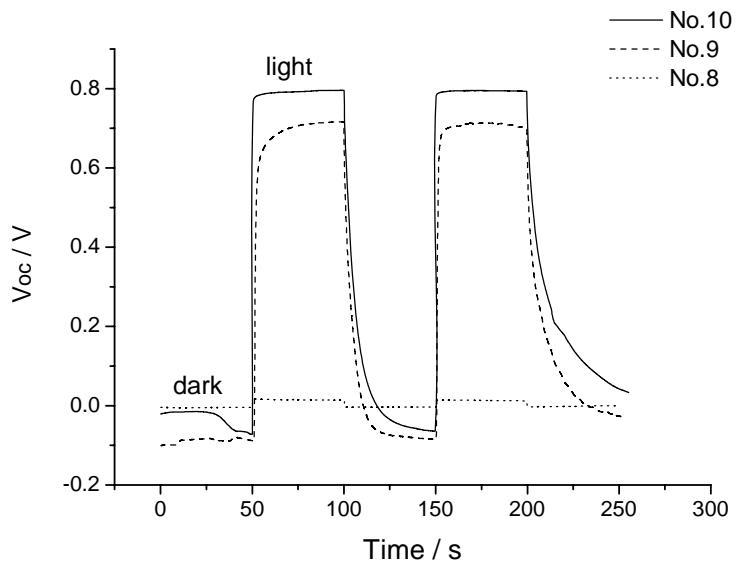


图 4.10 类型三薄膜 DSCs 的开路电压 V_{oc}

Fig.4.10 Open-potential of the type three DSCs

表 4.6 类型三薄膜 DSCs 的开路电压 Voc 和短路电流 Isc

Table 4.6 Open-potential and short-current of the type three DSCs

DSCs No.	$\text{Voc}(\text{mV})$	$\text{Isc}(\text{mA})$	$\text{Jsc}(\text{mA/cm}^2)$
8	18	0.008	0.07
9	799	0.029	0.24
10	864	0.270	2.20

从图 4.9、图 4.10 和表 4.6 可以看出，自制的 TiO_2 纳米粉末所制备的 DSCs，性能优于 P25 制备的 DSCs，具体表现在短路电流 Isc 和开路电压 Voc 均大幅增大。开路电压 Voc 从 799 mV 增大到 864 mV，增大了 65 mV，短路电流 Isc 从 0.029 mA 增大到 0.27 mA，增加了 8.3 倍。而用自制的 Pt-TiO₂ 纳米粉末所制备的 8 号 DSCs，性能最差，与 9 号和 10 号 DSCs 性能相差甚远。也可以从中得出结论，在 Pt 均匀分布 TiO_2 薄膜电极 DSCs 中，Pt-TiO₂ 薄膜电子传输性能差，过多的 Pt 团簇强烈的束缚了注入的电子，这与第三章中 8 层 Pt 均匀分布的 TiO_2 溶胶薄膜降低了纯 TiO_2 溶胶薄膜 DSCs 性能的结果相符。另外就是自制 TiO_2 纳米粉末薄膜 DSCs (10 号) 和 P25 纳米粉末薄膜 DSCs (9 号) 在关灯情况下，也具有大的反向暗电流，而 Pt-TiO₂ 薄膜 DSCs (10 号) 则没有暗电压产生。

4.3.4 实验结果总结

综合三种类型薄膜 DSCs 的实验结果，可以推得出以下结论：

- 通过在 FTO 导电玻璃上先拉制一定层数的 TiO_2 溶胶薄膜和 Pt-TiO₂ 溶胶薄膜虽减小了开路电压 Voc ，却能够显著地增大 DSCs 的短路电流 Isc 。
- 用半导体厂的纳米 TiO_2 粉末、P25 纳米粉和自制的 TiO_2 纳米粉直接涂敷到 FTO 导电玻璃上，纳米厚膜与导电玻璃直接接触，所制备的薄膜电极 DSCs 在未开灯的状态下，具有较大的反向暗电压。
- 在 FTO 导电玻璃上先拉制一定层数的 TiO_2 溶胶薄膜，虽能够减小暗电压，

但是，仍然有几十毫伏的反向暗电压存在。

d. 先拉制一定层数的Pt- TiO_2 溶胶薄膜，从2层到8层，所制备的DSCs反向暗电压逐步缩小，直到消失。并且，自制的Pt- TiO_2 纳米粉所制备的DSCs(8号)，则没有暗电压产生。也就是说，由于有更多量的Pt团簇分布于薄膜电极中，可以消除DSCs的反向暗电压，而且也更加不利于注入电子的传输。

4.4 DSCs 开路电压的研究

4.4.1 开路电压与内建电势

针对上述由于改变DSCs中的 TiO_2 薄膜电极结构而产生的变化，包括开路电压 V_{oc} 的减小、短路电流 I_{sc} 的增大和暗电压的变化，以及暗电压的产生和方向问题，结合文献报道和DSCs工作原理，从FTO/ TiO_2 薄膜界面处内建电势、薄膜与FTO导电面结合牢度以及内建电势与PN结原理相类比，综合地对它们之间的内在联系进行如下阐述：

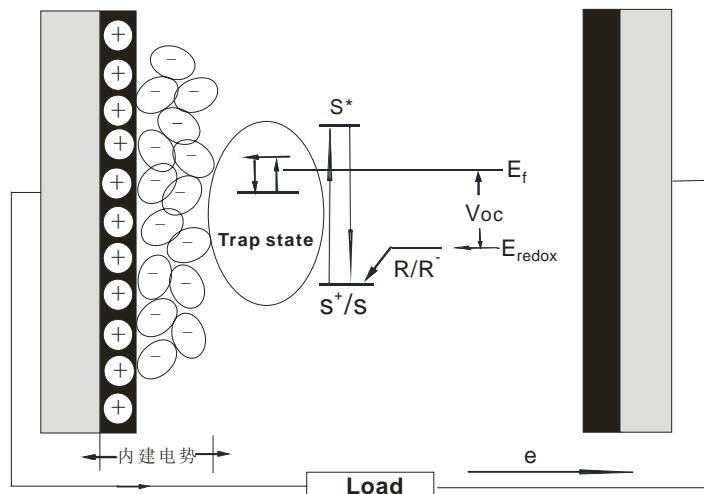


图 4.11 DSCs 内建电势及工作原理示意图

Fig.4.11 Schematic diagram of internal potential and work principle of DSCs

对于DSCs的开路电压产生主要有两种观点：传统观点认为^[44]光电压取决于

TiO_2 的费米能级与电解质的氧化-还原电势之差, 按此计算, 开路电压约为 0.7V。这一观点在很长的一段时间里没有受到质疑, 虽然它存在着较明显的缺陷, 即无法解释开路电压的变化, 也就是从实验表明开路电压并非为 0.7V^[45,46,47], 目前文献报道的最大开路电压为 780mV, 而且, 本论文中所得到的开路电压 V_{oc} 最高为 993mV。

在 1999 年, 这一传统观点受到挑战, J.van de Lagemaat 和 N.G.Park 最先提出^[48], 在 TCO (透明导电玻璃) / TiO_2 薄膜界面处存在内建电势, 通过分析 EIS 和 IMPS 的测试结果, 他们指出: 在 TCO 与 TiO_2 的交界处一到几个 TiO_2 层的地方存在着势垒 V_b 。这一观点得到了 K.Schwarzburg 和 F.Willig^[49] 的有力支持, 他们也指出: TCO/ TiO_2 薄膜界面和 TiO_2 薄膜/电解液界面都存在着内建电势差。由于纳米颗粒太小, 无法形成空间电荷层, TiO_2 薄膜/电解液界面的内建电势差可以忽略, 电势降落主要存在于 TCO 与 TiO_2 的交界处一到几个 TiO_2 层的地方, 这一内建电势差就是开路电压。而且, 最近 M.Turrian 和 J.Bisquert 利用改进的反射干涉谱 (Interference Reflection Spectroscopy) 进一步证实了这一势垒的存在, 并测出它的最小值为 $V_{b\min}=0.3\text{V}$ 。然而对于电子如何通过这一势垒现在还不清楚, 美国再生能源实验室的 F.Pichot 和 B.A.Gregg 提供了两种可能的解释: 一是界面势垒非常薄, 以致于电子可以依靠隧穿效应轻易地通过这个界面; 二是在这个界面上的强电场 (约 106V/cm) 诱发了表面再构或类似的化学表面修饰使得势垒高度降低。DSCs 的内建电势及工作原理见图 4.11。

然而, 没有一个理论可以完全解释开路电压, 戴松元等认为^[50], 传统观点或 K.Schwarzburg 和 F.Willig 等人的观点均有它的成功之处, 开路电压的最后解决也许是这些观点的统一。

4.4.2 PN 结的形成与单向导电性

4.4.2.1 PN 结的形成

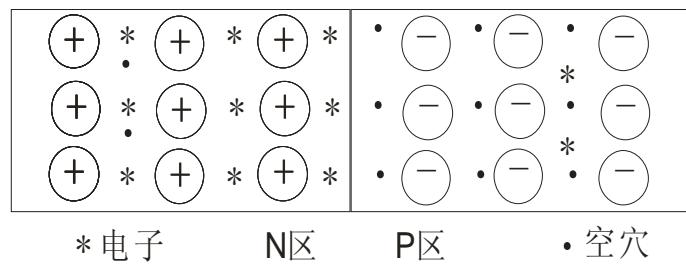


图 4.12 浓度差使载流子发生扩散运动

Fig.4.12 Diffusional movement of the carriers driven by concentration grads

A. 当 P 型半导体和 N 型半导体结合在一起时, 由于交界面处存在载流子浓度的差异, 这样电子和空穴都要从浓度高的地方向浓度低的地方扩散, 见图 4.12。但是, 电子和空穴都是带电的, 它们扩散的结果就使 P 区和 N 区中原来的电中性条件破坏了。P 区一侧因失去空穴而留下不能移动的负离子, N 区一侧因失去电子而留下不能移动的正离子。这些不能移动的带电粒子通常称为空间电荷, 它们集中在 P 区和 N 区交界面附近, 形成了一个很薄的空间电荷区, 这就是我们所说的 PN 结。

B. 在这个区域内, 多数载流子已扩散到对方并复合掉了, 或者说消耗殆尽了, 因此, 空间电荷区又称为耗尽层。

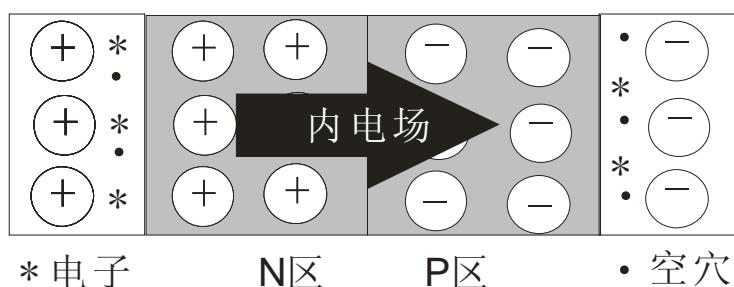


图 4.13 内电场形成

Fig.4.13 Formation of the internal electric field

C. 在 P 区一侧呈现负电荷, N 区一侧呈现正电荷, 因此空间电荷区出现了方向由 N 区指向 P 区的电场, 由于这个电场是载流子扩散运动形成的, 而不是外加电压形成的, 故称为内电场, 见图 4.13。

D. 内电场是由多子的扩散运动引起的, 伴随着它的建立将带来两种影响: 一是内电场将阻碍多子的扩散, 二是 P 区和 N 区的少子一旦靠近 PN 结, 便在内电场的作用下漂移到对方, 使空间电荷区变窄。

E. 因此, 扩散运动使空间电荷区加宽, 内电场增强, 有利于少子的漂移而不利于多子的扩散; 而漂移运动使空间电荷区变窄, 内电场减弱, 有利于多子的扩散而不利于少子的漂移。

当扩散运动和漂移运动达到动态平衡时, 交界面形成稳定的空间电荷区, 即 PN 结处于动态平衡。

4.4.2.2 PN 结的单向导电性

(1) 外加正向电压 (正偏)

在外电场作用下, 多子将向 PN 结移动, 结果使空间电荷区变窄, 内电场被削弱, 有利于多子的扩散而不利于少子的漂移, 扩散运动起主要作用。结果, P 区的多子空穴将源源不断的流向 N 区, 而 N 区的多子自由电子亦不断流向 P 区, 这两股载流子的流动就形成了 PN 结的正向电流。

(2) 外加反向电压 (反偏)

在外电场作用下, 多子将背离 PN 结移动, 结果使空间电荷区变宽, 内电场被增强, 有利于少子的漂移而不利于多子的扩散, 漂移运动起主要作用。漂移运动产生的漂移电流的方向与正向电流相反, 称为反向电流。因少子浓度很低, 反向电流远小于正向电流。

当温度一定时, 少子浓度一定, 反向电流几乎不随外加电压而变化, 故称为反向饱和电流。

4.5 实验结果讨论

首先, 对于电池类型一和类型二, 在 FTO 导电玻璃和粉末涂膜前, 先拉制一

定层数的 TiO_2 溶胶薄膜，相比于将 TiO_2 薄膜直接涂敷到 FTO 导电面上，增加了薄膜与 FTO 导电面的结合牢度。另外，纳米颗粒的 TiO_2 薄膜为多孔膜，这样导致电解质溶液直接与部分区域的导电面（用来收集注入的电子）相接触，导致部分电子回传给电解质（暗电流），而没有流向外部回路。一定层数的 TiO_2 溶胶薄膜为致密薄膜，不但可以增加薄膜与 FTO 导电面的结合牢度，加快电子的传输速度，又可以避免电解质和 FTO 导电面直接接触，减少暗电流损失，进而表现在电池类型一和类型二短路电流的显著增大上。

随着拉制的纯 TiO_2 溶胶薄膜随着层数的增加，由 2 层增加至 8 层，DSCs 的短路电流 I_{sc} 逐渐减小，越来越接近未拉制 TiO_2 溶胶薄膜的情况（0 层）。短路电流 I_{sc} 增加幅度越来越小，说明通过增加结合牢度来增加短路电流 I_{sc} ，需要溶胶薄膜有一个最佳厚度。DSCs 的短路电流 I_{sc} 的大小与很多因素有关，在 TiO_2 薄膜方面，薄膜孔隙率、厚度和吸附染料的多少三者之间要相互权衡和优化，才能制得具有高的短路电流的电池。致密的纯 TiO_2 溶胶薄膜在增加了薄膜与 FTO 结合牢度的同时，一味的增加溶胶薄膜的厚度，即增加了整个 DSCs 薄膜电极中 TiO_2 薄膜的厚度。这无疑增加了电子的传输路程，也就不可避免的增加了电子损失的数量，而且致密的 TiO_2 溶胶薄膜吸附的染料量相当少，这也就降低了单位厚度 TiO_2 薄膜吸附染料的量。

而先拉制 $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 溶胶薄膜，对 DSCs 短路电流 I_{sc} 的增加与拉制纯 TiO_2 溶胶薄膜略有不同，即拉制 4 层 $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 溶胶薄膜要好于拉制 2 层和 8 层的情况。对于拉制 $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 溶胶薄膜如何增加 DSCs 的短路电流 I_{sc} ，将在下面结合 DSCs 内建电势与开路电压 V_{oc} 的关系中来讨论。

从 DSCs 内建电势及工作原理示意图（图 4.11）中可以看出，由于薄膜与 FTO 导电面（掺 F 的 SnO_2 ）直接接触，在两者的界面上产生一个内建电势 V_b ，此内建电势和 PN 结的内建电势相似。结合 PN 结的形成过程和 DSCs 电子的运输路径和方向，可见该内建电势与 DSCs 在光照下所形成的开路电压方向相反。所以，在 DSCs 测试过程中，在未开灯状态下则产生与 DSCs 开灯时的开路电压相反的暗电压。从类型一 DSCs 的开路电压图（图 4.6）中，先拉制纯 TiO_2 溶胶薄膜，

在一定程度上削弱了暗电压的强度，但却大幅度提高了DSCs的短路电流 I_{sc} ，整体DSCs性能得到大幅的提高。

当存在有强的内建电势时，在开灯的状态下，敏化染料被激发，大量的电子注入到 TiO_2 的导带，形成的DSCs开路电压与内建电势的方向相反。此种情况则相当于在PN结两端加反向偏压，更多的多数载流子相互流向另一侧的半导体，这样就使得内建电势增强。内建电势增强的结果就是使得注入电子很难越过这层势垒而滞留在 TiO_2 的导带，因此，短路电流大幅减小，与此同时更多量的电子存在于 TiO_2 的导带，增加了导带中电子的密度，抬高了 TiO_2 的费米能级，进而增加了DSCs的开路电压。

另外，由于先拉制了 TiO_2 溶胶薄膜（纯 TiO_2 和Pt- TiO_2 溶胶薄膜）于FTO导电面上，致使DSCs的暗电压逐步减小或消失，相应地DSCs的开路电压也逐渐减小或消失，而短路电流却得到了大幅度地增加。

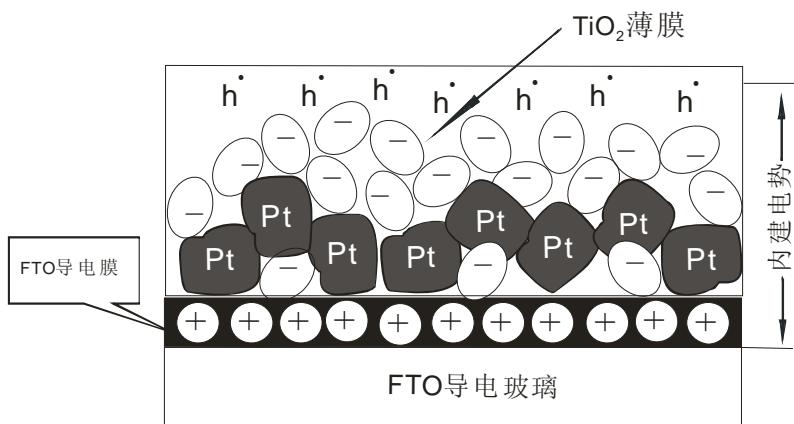


图 4.14 有 Pt 团簇存在的薄膜 DSCs 的内建电势示意图

Fig.4.14 Schematic diagram of internal potential while Pt groups existing in the TiO_2 film

以先拉制Pt- TiO_2 溶胶薄膜为例，内建电势示意图见图 4.14，从拉制 2 层到 8

层Pt-TiO₂溶胶薄膜，DSCs的暗电压逐渐减小直到消失。具体原因可归结为（见第三章讨论部分）：Pt团簇具有强烈的吸电子作用，随着Pt团簇的增加，所吸附在其四周的电子逐渐增加，则逐渐增加了TiO₂薄膜表面空穴的浓度。如图 4.14 所示，整个TiO₂薄膜内部电势相互削弱或抵消，暗电压减小或消失。

因此，类型二DSCs，随着拉制的Pt-TiO₂溶胶薄膜厚度的增加，暗电压减小或消失。短路电流I_{sc}先增加后减少，增加的主要原因是随着内建电势被削弱，注入电子更易于在TiO₂薄膜中传输；而短路电流I_{sc}随薄膜的层数增加而减小，则是因为厚的Pt-TiO₂溶胶薄膜中存在有更多量的Pt的团簇，影响电子传输的缘故（第三章 8 层均匀分布的Pt-TiO₂溶胶薄膜降低DSCs的短路电流I_{sc}和开路电压V_{oc}）。

类型三薄膜DSCs，自制TiO₂纳米粉和P25 纳米粉DSCs均具有高的暗电压产生，且自制TiO₂纳米粉薄膜电池短路电流I_{sc}最大，这与其自身良好的电子传输性能有关。又如前面的讨论，自制Pt-TiO₂纳米粉没有暗电压，短路电流和开路电压都非常小，这些结果与均匀分布Pt-TiO₂溶胶薄膜不利于电子传输，从而降低短路电流I_{sc}和开路电压的推论相一致。

4.6 小结

综合三种类型薄膜 DSCs 的实验结果，可以得出这样的结论：

- a. 通过在FTO导电玻璃上先拉制一定层数的TiO₂溶胶薄膜和Pt-TiO₂溶胶薄膜虽减小了DSCs的开路电压V_{oc}，却能够显著地增大DSCs的短路电流I_{sc}，这必将使得DSCs的整体性能得到大幅度提高。
- b. 用半导体厂的纳米TiO₂粉末、P25 纳米粉和自制的TiO₂纳米粉直接涂敷到FTO导电玻璃上，纳米粉末与导电玻直接接触，所制备的薄膜电极DSCs在未开灯的状态下，具有较大的反向暗电压。反向暗电压的产生主要归结为：在FTO/TiO₂薄膜界面处存在内建电势V_b所致，而且与DSCs在开灯照射时产生的开路电压方向相反。

c. 拉制一定层数的 TiO_2 溶胶薄膜，虽减小了 DSCs 的暗电压，但仍然有几十毫伏的反向暗电压存在。而先拉制一定层数的 $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 溶胶薄膜，从 2 层到 8 层，所制备的 DSCs 反向暗电压逐步缩小，直到消失。并且，自制的 $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 纳米粉所制备的 DSCs (8 号)，则没有暗电压产生。也就是说，由于有更多量的 Pt 团簇分布于薄膜电极中，可以消除 DSCs 的反向暗电压，而且，也会更加不利于注入电子的传输，从而减小 DSCs 的短路电流 I_{sc} 。

第五章 结 论

5.1 结论

首先，制备了Pt不同分布的 TiO_2 溶胶薄膜（Thin film）：纯溶胶薄膜（TT，无Pt分布）、底层分布（PT）和均匀分布（PP）。以4W紫外灯（波长365nm）为光源，用CHI660A型电化学工作站对所制备的薄膜的电化学性能进行了表征。通过测量薄膜的线性伏安曲线和在有无乙醇作为空穴捕获剂存在时的光电流，得出如下结论：相比于TT薄膜，底层分布的 TiO_2 薄膜PT，由于Pt团簇的大的功函数，将电子束缚在其四周，这样使得PT薄膜更容易将热激发产生的电子和空穴有效分离，并且，空穴向表面富集，并存在有大量的空穴富集在 TiO_2 溶胶薄膜表面。而Pt均匀分布的 TiO_2 溶胶薄膜则不利于电子和空穴的分离，Pt团簇成为电子和空穴的复合中心，光电流最小。

用上述制备的三种溶胶薄膜组装成DSCs，以白光二极管为可见光光源（ $\Phi=10\text{mm}$ ，功率为45mW），测试了DSCs的短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 。试验结果表明：Pt底层分布的 TiO_2 溶胶薄膜，所组装的DSCs具有更好的电池性能，主要表现在短路电流和开路电压显著增大上。相比于TT溶胶薄膜，PT溶胶薄膜组装的DSCs，短路电流 I_{sc} 从 $2.61 \times 10^{-5}\text{A}$ 增加到 $4.30 \times 10^{-5}\text{A}$ ，增加了64.8%，而PP薄膜作为光阳极，其DSCs短路电流 I_{sc} 为 $0.65 \times 10^{-5}\text{A}$ ，效果最差；PT薄膜电极DSCs的开路电压 V_{oc} 相比于纯 TiO_2 薄膜电极，白光照射时，开路电压 V_{oc} 从24mV增加到58mV，增加了141.7%；PP薄膜电极DSCs的开路电压 V_{oc} 则小于纯 TiO_2 薄膜电极。

由于 TiO_2 溶胶薄膜为致密薄膜，而且非常薄（240nm左右），这样吸附的敏化染料少，DSCs的光电压和光电流信号小。因此，用自制的溶胶于马弗炉中烧结，制备了纯 TiO_2 纳米粉末（ZZ）和掺铂量为0.3at%的 TiO_2 纳米粉末（Pt-ZZ），外加购买的半导体厂 TiO_2 纳米粉末（BDT）和P25纳米粉末，采用粉末涂敷法制备厚的纳米 TiO_2 薄膜（Thick film）。对半导体厂纳米粉末制备的DSCs薄膜电

极进行了结构探索，具体的结构为：在采用粉末涂敷法制备TiO₂薄膜时，优先在FTO导电面上，分别拉制2层、4层、8层的纯TiO₂和Pt-TiO₂溶胶薄膜。

用上述制备的不同结构和不同原料的TiO₂薄膜，制备成DSCs，以高压钠灯做为可见光光源（辐照强度为41mW/cm²），采用CHI660A型电化学工作站测量了DSCs的短路电流I_{sc}和开路电压V_{oc}。

通过在FTO导电玻璃上优先拉制一定层数的TiO₂溶胶薄膜和Pt-TiO₂溶胶薄膜虽减小了DSCs的开路电压V_{oc}，却显著地增大了DSCs的短路电流I_{sc}，势必将整体的大幅度提高DSCs的光电转换性能。其中，拉制2层TiO₂溶胶薄膜和4层Pt-TiO₂溶胶薄膜，能够大幅度的增加DSCs的短路电流I_{sc}，进而获得了更大的电流密度J_{sc}。

用半导体厂纳米TiO₂粉末、P25纳米粉和自制的TiO₂纳米粉直接涂敷到FTO导电玻璃上，纳米粉末与导电玻直接接触，所制备的薄膜电极DSCs在未开灯的状态下，具有较大的反向暗电压。反向暗电压的产生主要归结为：在FTO/TiO₂薄膜存在内建电势V_b，而且与DSCs的开路电压方向相反。

先拉制一定层数的TiO₂溶胶薄膜，虽能够减小暗电压，但是，仍然有几十毫伏得反向暗电压存在。优先拉制一定层数的Pt-TiO₂溶胶薄膜，从2层到8层，所制备的DSCs反向暗电压逐步缩小，直到消失。并且，自制的Pt-TiO₂纳米粉所制备的DSCs（8号），则没有暗电压产生。也就是说，由于有更多量的Pt团簇分布于薄膜电极中，可以消除DSCs的反向暗电压，与此同时，大量的Pt团簇更加不利于注入电子的传输。

并且，结合文献报道和DSCs工作原理，从FTO/TiO₂薄膜界面内建电势、薄膜与FTO导电面结合牢度以及内建电势与PN结原理相类比三个方面，对厚膜DSCs的实验结果进行了综合的解释。

5.2 创新与成果

1. 创造性地将Pt不同分布形式的TiO₂溶胶薄膜组装成DSCs，发现Pt底层分

布的 TiO_2 溶胶薄膜所制备的DSCs性能最好，并从溶胶薄膜光生空穴的分离效率与空穴的表面富集角度，分析了Pt不同分布形式 TiO_2 溶胶薄膜在DSCs中的作用机理。

2. 采用粉末涂敷法涂敷半导体厂纳米 TiO_2 薄膜前，先在FTO导电玻璃上拉制一定层数的纯 TiO_2 溶胶薄膜和掺Pt的Pt- TiO_2 溶胶薄膜，虽一定程度地降低了DSCs的开路电压 V_{oc} ，却显著地增大了DSCs的短路电流 I_{sc} ，这也必将显著增大DSCs的整体性能。

3. 用自制的纯 TiO_2 纳米粉末制备出DSCs所用的薄膜电极，获得了较P25性能更好的DSCs。

4. 结合文献报道和DSCs工作原理，从FTO/ TiO_2 薄膜界面处存在的内建电势、薄膜与FTO导电面结合牢度以及内建电势与PN结原理相类比三个方面，对厚膜DSCs的实验结果进行了综合的解释。

参 考 文 献

- [1] 苏树兵, 宋世庚, 郑应智等. NPC 电池染料敏化剂的研究进展[J]. 电子元件与材料, Vol.21, No.1: 23~26.
- [2] 戴松元. 染料敏化纳米薄膜太阳能电池的研究. 博士学位论文, 2000 年 12 月.
- [3] O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353: 737~739.
- [4] Nazeetuddin M K., Grätzel M., et al. Conversion of light to electricity by cis - X_2 bis(2,2-bipyridyl-4,4-dicarboxylate) Ruthenium charge transfer sensitizes ($X=Cl^-$, Br^- , I^- , CN^- and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes[J]. J Am Getarn Soc, 1993, 115: 6382~6390.
- [5] Cherepy N J., Smesad G P., Grätzel M., et al. Calculation of the photocurrent-potential characteristic for regenerative, sensitized semiconductor electrodes [J]. Phys Chem B, 1997, 101: 342~351.
- [6] Bach U., Lupo D., Grätzel M., et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cell with high photo-to-electron conversion efficiencies [J]. Nature, 1998, 395: 583~585.
- [7] Grätzel M. Dye-sensitized solar cells[J]. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev, 2003, 4: 145~153.
- [8] Nelson R C. Minority carrier trapping and dye sensitization[J]. J. Phys. Chem., 1965, 69: 714~718.
- [9] T Matsubara, Y Ichikawa, K Aramaki, et al. The use of xylanol orange in a dye-sensitized solar cell[J]. Sol. Ener. Material Sol. Cells, 85 (2005): 269~275.
- [10] Tamotsu Horiuchi, Hidetoshi Miura, Satoshi Uchida. J. Photochem. Highly efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells [J]. Photobiol. A:

Chemistry, 164 (2004): 29~32.

[11] Kohjiro Haraa, Yasuhiro Tachibanaa, Yasuyo Ohgab, et al. dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells based on novel coumarin dyes[J]. Sol. Ener. Material Sol. Cells, 77 (2003): 89~103.

[12] Md K Nazeeruddin, R Splivallo, P Liska. A swift dye uptake procedure for dye sensitized solar cells[J]. J. Chem. Commun., 2003, 1456~1457.

[13] 戴松元, 王孔嘉, 隋毅峰, 等. 产业化 DSCs 电池的研究. 第八届全国光伏会议暨中日光伏论坛, 深圳, 2004.

[14] Supachai Ngamsinlapasathian, Singto Sakulkhaemaruethai, et al. Highly efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure [J]. J. Photochem Photobiol. A: Chemistry, 164 (2004): 145~151.

[15] Chunfeng Lao, Yutao Chuai, Li Su, et al. Mix-solvent-thermal method for the synthesis of anatase nanocrystalline titanium dioxide used in dye-sensitized solar cell[J]. Sol. Ener. Material Sol. Cells, 85(2005): 457~465.

[16] 孟庆波, 林原, 戴松元. 染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池. 物理, Vol.33, No.3: 177~181.

[17] Hitoshi Kusama, Hironori Arakawa. Influence of pyrimidine additives in electrolytic solution on dye-sensitized solar cell performance[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 160 (2003): 171~179.

[18] Hitoshi Kusama, Hironori Arakawa. Influence of aminothiazole additives in I^-/I_3^- redox electrolyte solution on Ru(II)-dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell performance[J]. Sol. Ener. Material Sol. Cells, 82 (2004): 457~465.

[19] Hitoshi Kusama, Hironori Arakawa. Influence of pyrazole derivatives in I^-/I_3^- redox electrolyte solution on Ru(II)-dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell performance[J]. Sol. Ener. Material Sol. Cells, 85 (2005): 333~344.

[20] Ryuji Kawano, Hiroshi Matsui. High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry,

164 (2004): 87~92.

[21] Ryoichi Komiya, Liyuan Han, et al. Highly efficient quasi-solid state dye-sensitized solar cell with ion conducting polymer electrolyte[J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 164 (2004): 123~127.

[22] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, et al. A system approach to molecular solar cells[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (2004): 1501~1509.

[23] H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, et al. A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature[J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 2001, 145: 107~112.

[24] Xiaoming Fang, Tingli Ma, Guoqing Guan, et al. effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell[J]. *J Electroanalytical Chemistry*, 570(2004): 257~263.

[25] Stoychev D., Papoutsis A., Kelaidopoulou A., et al. Electrodeposition of platinum on metallic and nonmetallic substrates-selection of experimental conditions [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 72: 360~365.

[26] Yan S L, Moriyama T, Uchida H, et al. In situ SIM observation with atomic resolution on platinum film electrodes formed by a sputtering method[J]. *Chem commun*, 2000, 2279~2280.

[27] 陈今茂, 马玉涛, 王桂强, 等. 纳晶敏化太阳能电池中铂修饰对电极的一种新制法[J]. *科学通报*, 2005, 50(1): 28~31.

[28] G E Tulloch. Light and energy-dye solar cells for the 21st century[J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 164 (2004): 209~219.

[29] Tatsuo Toyoda, Toshiyuki Sano, et al. Outdoor performance of a large scale DSC modules[J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 164(2004): 203~207.

[30] Dai Songyuan, Jian Weng, et al. Dye-sensitized solar cells, from cell to module [J]. *Sol. Ener. Material Sol. Cells*, 84(2004): 125~133.

[31] Dai Songyuan, Kongjia Wang, Jian Weng, et al. Design of DSC panel with

- efficiency more than 6% [J]. *Sol. Ener. Material Sol. Cells*, 85(2005): 447~455.
- [32] 李新军, 李芳柏, 古国榜, 等. 磁性纳米光催化剂的制备及其光催化性能. *中国有色金属学报*, 2001, 11(6): 971~976.
- [33] Sopyan I., Watanabe M., Fujishima A., et al. An efficient TiO_2 thin film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1996, 98: 79~86.
- [34] 朱永法, 张利, 姚文清, 等. 溶胶-凝胶法制备薄膜型 TiO_2 光催化剂. *催化学报*, 1999, 20(3): 362~364.
- [35] Tsukasa T., Jocelyn P R., Kentaro L., et al. Preparation of Novel Silica-Cadmium Sulfide Composite Nanoparticles Having Adjustable Void Space by Size-Selective Photoetching[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 316~317.
- [36] Asahi R., Ohwaki T., Aoki k., et al. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269~271.
- [37] Kyung H K., Young C L., Young J J., et al. Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO_2 solar cells(DSSC) by doping of metalions[J]. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2005, 283: 482~487.
- [38] ZHAO G L., Hiromitsu K., LIN H., et al. Preparation and photoelectrochemical properties of $Ti_{1-x}V_xO_2$ solid solution thin film photoelectrodes with gradient bandgap[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 340: 125~131.
- [39] WANG H X, LI H, MENG Q B, et al. Solid-State Composite Electrolyte $LiI/3$ -Hydroxypropionitrile/ SiO_2 for Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 6394~6401.
- [40] 王俊刚, 李新军, 郑少健, 等. 铂非均匀掺杂二氧化钛薄膜的光催化性能. *化学学报*, 2005, 63(7): 592~596.
- [41] 戴松元. 一项展示电子转移和纳米科学的技术——天然染料敏化纳晶薄膜太阳能电池[J]. *物理*, 1999, 28(4): 231~235.
- [42] Papageorgiou N., Maier W. F., Grätzel M., et al. An Iodine/Triiodide Reduction

- Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(3): 876~884.
- [43] 刘鸿, 吴鸣, 吴合进, 等. 氢处理二氧化钛的光催化性能及电化学阻抗谱. *物理化学学报*, 2001, 17(3): 286~288.
- [44] Lagemaat J van de, Park N. G., Frank A. J. Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell; a study by electrical impedance and optical modulation techniques [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 2044~2052.
- [45] Hagfeldtt A, grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems[J]. *J Chem rev*, 1995, 95: 49~68.
- [46] Turrion M., bisquert J., Salvador P. Flatband potential of F: SnO_2 in a TiO_2 dye-sensitized solar cell: an interference reflection study[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 9397~9403.
- [47] Pichot Francois, Gregg brian A. The photovoltage-determining mechanism in dye-sensitized solar cells[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 6~14.
- [48] Dai Songyuan, Wang Kongjia. Optimum nanoporous TiO_2 films and its application to dye-sensitized solar cell[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2003(6): 953~955.
- [49] Schwarzburg K., Willig F. Origin of photovoltage and photocurrent in the nanoporous dye-sensitized electrochemical solar cell[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 5743~5746.
- [50] 曾隆月, 戴松元, 王孔嘉等. 染料敏化纳米薄膜太阳能电池 TiO_2 薄膜的研究进展. *太阳能学报*, 2005, 26(4): 589~596.

附录一 攻读硕士学位期间发表的论文

王彦明, 李新军, 郑少健. 铂分布形式对TiO₂薄膜光电化学行为的影响. 无机材料学报 (SCI), 2007, 22(4): 729-732。

致 谢

本论文是在导师李新军研究员的悉心指导下完成的，首先我要衷心感谢李老师给我的关心和指导。在这三年的学习生活中，您给了我无私的关怀与帮助。您严谨的科学态度、执着的事业心、渊博的学识和友善而平易近人的性格，不仅带领我进入更高层次的研究领域，指引我循着正确的科研道路前进，而且，也使我懂得了许多做人和处事的道理。三年的学习生活中，从您那里所获得的知识和领悟的人生真谛，是我一生最宝贵的财富，对我将受益匪浅，在此请接受我最诚挚的谢意！

感谢郑少健高级工程师和冯满枝工程师的热情指导和帮助，感谢刘良军、樊俊林、于华师兄和郑金玉、田玉华、张玉媛的对我的帮助与支持，是你们营造了开心、积极乐观的科研环境和学习氛围！

很高兴能和你们一起度过这三年的学习和生活时光，这也将成为我一生最美好的回忆。在此，也接受我对你们的深深祝福，祝愿大家天天开心，一生平安！也祝愿我们的环境材料实验室科研硕果频出，明天更美好！

感谢中国科学院广州能源研究所的各位领导、各位老师和各职能部门，是你们的关心、帮助为我们营造了良好的学习、生活和科研环境！

感谢中国科学院广州能源研究所主管研究生工作的余颖琳老师和张韵老师，感谢你们给与我在日常学习、生活中的关心和帮助！