

“十二五”国家重点图书出版规划项目

21世纪新能源丛书

# 光电子材料与器件

唐群委 段加龙 段艳艳 著



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目

21 世纪新能源丛书

# 光电子材料与器件

唐群委 段加龙 段艳艳 著

科学出版社

北京



## 内 容 简 介

面对化石燃料的日益消耗以及二氧化碳排放导致的环境问题,新能源的开发与利用已成为实现世界经济可持续发展的迫切需求。太阳能由于无污染、储量大、无地域限制等优点,备受科研人员的青睐,而光伏技术则是将太阳能转换为电能最为有效的方式之一。在太阳能电池迅速发展的背景下,本书围绕染料敏化太阳能电池,讲述了太阳能与太阳能电池的基本知识、染料敏化太阳能电池的组成以及工作原理,并且从光阳极、对电极以及电解质三个方面介绍了改善电池性能的途径,最后对新型的染料敏化太阳能电池结构和量子点敏化太阳能电池进行了相应的总结。

本书可供光电子器件领域的研究人员以及从事太阳能电池行业的技术人员使用,同时也可以作为相关专业高年级本科生或者研究生的教材,对其了解染料敏化太阳能电池的基本知识具有重要的参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

光电子材料与器件/唐群委,段加龙,段艳艳著. —北京:科学出版社,2017.6  
(21世纪新能源丛书)

ISBN 978-7-03-052940-4

I. ①光… II. ①唐… ②段… ③段… III. ①光电材料—研究 ②光电器件—研究 IV. ①TN204 ②TN15

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 116475 号

责任编辑:赵敬伟/责任校对:彭 涛  
责任印制:张 伟/封面设计:耕者工作室

**科学出版社 出版**

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

**北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷**

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017 年 6 月第一次印刷 印张:16 3/4

字数:330 000

**定价:108.00 元**

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《21 世纪新能源丛书》编委会

主 编 徐建中

副主编 陶文铨 匡廷云 欧阳平凯 金红光

编 委 (按姓氏笔画排序)

丁 静 马重芳 王如竹 王志峰

朱锡锋 李小森 吴创之 何雅玲

汪集旸 张明明 张寅平 陈海生

姜胜耀 骆仲泱 郭烈锦 戴松元



## 《21 世纪新能源丛书》序

物质、能量和信息是现代社会赖以存在的三大支柱。很难想象没有能源的世界是什么样子。每一次能源领域的重大变革都带来人类生产、生活方式的革命性变化，甚至影响着世界政治和意识形态的格局。当前，我们又处在能源生产和消费方式发生革命的时代。

从人类利用能源和动力发展的历史看，古代人类几乎完全依靠可再生能源，人工或简单机械已经能够适应农耕社会的需要。近代以来，蒸汽机的发明唤起了第一次工业革命，而能源则是以煤为主的化石能源。这之后，又出现了电和电网，从小规模的发电技术到大规模的电网，支撑了与大工业生产相适应的大规模能源使用。石油、天然气在内燃机、柴油机中的广泛使用，奠定了现代交通基础，也把另一个重要的化石能源引入了人类社会；燃气轮机的技术进步使飞机突破声障，进入了超声速航行的时代，进而开始了航空航天的新纪元。这些能源的利用和能源技术的发展，进一步适应了高度集中生产的需要。

但是化石能源的过度使用，将造成严重环境污染，而且化石能源资源终将枯竭。这就严重地威胁着人类的生存和发展，人类必然再一次使用以可再生能源为主的新能源。这预示着人类必将再次步入可再生能源时代——一个与过去完全不同的建立在当代高新技术基础上创新发展起来的崭新可再生能源时代。一方面，要满足大规模集中使用的需求；另一方面，由于可再生能源的特点，同时为了提高能源利用率，还必须大力发展分布式能源系统。这种能源系统使用的是多种新能源，采用高效、洁净的动力装置，用微电网和智能电网连接。这个时代，按照里夫金《第三次工业革命》的说法，是分布式利用可再生能源的时代，它把能源技术与信息技术紧密结合，甚至可以通过一条管道来同时输送一次能源、电能和各种信息网络。

为了反映我国新能源领域的最高科研水平及最新研究成果，为我国能源科学技术的发展和人才培养提供必要的资源支撑，中国工程热物理学会联合科学出版社共同策划出版了这套《21 世纪新能源丛书》。丛书邀请了一批工作在新能源科研一线的专家及学者，为读者展现国内外相关科研方向的最高水平，并力求在太阳能热利用、光伏、风能、氢能、海洋能、地热、生物质能和核能等新能源领域，反映我国当前的科研成果、产业成就及国家相关政策，展望我国新能源领域未来发展的趋势。

本丛书可以为我国在新能源领域从事科研、教学和学习的学者、教师、研究生提供实用系统的参考资料,也可从事新能源相关行业的企业管理者和技术人员提供有益的帮助。



中国科学院院士

2013 年 6 月



## 序

随着社会的进步，人类对能源的需求也在不断增加。无污染、低能耗、可再生能源的研究和开发已成为国际学术领域研究的重点。丰富、清洁、安全、便宜、随处可见的太阳能已被认为是所有新能源中最有发展前途的一种。

太阳能的利用分为直接利用与间接利用，直接利用是以太阳能电池器件为核心直接将光能转化为电能；而间接利用则是将太阳能首先转化为热能、化学能等，然后进一步加以利用，转化为电能等，如太阳能的热电利用。目前光伏领域中已成功得到产业化的太阳能电池主要是薄膜硅太阳能电池，然而，高效的光电转换效率对半导体硅的要求较高，也增加了电池的成本，目前研究人员也在不断地探索新的制备工艺、新的材料、新的技术以及新的电池结构。

在过去的 20 多年中，基于染料敏化的介孔  $\text{TiO}_2$  薄膜发展起来的染料敏化太阳能电池受到了广泛的研究与关注，相应的理论知识体系以及制备工艺已逐渐成熟，有效地促进了染料敏化太阳能电池的产业化进程。一方面，染料敏化太阳能电池的光电转换效率不断提升，在实验室已达到 14%；另一方面，电池器件的制备技术也在不断地优化与完善，为电池的进一步开发奠定了坚实的基础。

该书从电池关键材料的角度出发，着重介绍了应用于染料敏化太阳能电池的光阳极、对电极以及电解质，还介绍了基于染料敏化太阳能电池的创新型设计以及量子点敏化太阳能电池。从电子复合机理以及电子传输动力学的角度概述了目前染料敏化太阳能电池关键材料的发展近况，内容较为全面。该书可以为从事光伏产业的科研以及技术人员提供理论指导，也可以作为学生的相关教材，是一本具有很好参考价值的资料。

目前，太阳能电池的发展非常迅速，各种新型的太阳能电池应运而生。光伏技术的关键是解决电池效率低、成本高、稳定性差（金三角）的问题，了解染料敏化太阳能电池的工作原理可以更好地指导新型电池结构的研发，例如，新型的钙钛矿太阳能电池就是从固态染料敏化太阳能电池的基础上发展起来的一种光电转换效率较高的电池器件。虽然目前关于染料敏化太阳能电池的专著已有一些，但是专门

从材料的角度讲解提高电池性能途径的专著相对较少。相信该书可以为太阳能电池的研究与发展、人才的培养起到一定的积极作用。



2017 年 1 月 18 日于华侨大学



# 前 言

进入 21 世纪,在工业革命进程中扮演着重要角色的化石能源逐渐无法满足人们日常生活的需要,大量的废气、废液以及粉尘颗粒造成的环境污染严重影响着人类的生命健康。与此同时,绿色能源逐渐发挥其自身的价值,如风能、水能、太阳能、潮汐能、生物能等,而利用这些新能源的有效方式之一则是将其转化为电能,供人们在日常生活中使用。在一系列的能源当中,太阳能具有非常多的优点,是目前国内外科研工作的重点。

将太阳能直接转化为电能的器件称为太阳能电池,自 1954 年美国贝尔实验室成功研发了实用型的单晶硅太阳能电池以来,太阳能电池的研究和应用取得了许多重大进展,开发了多种太阳能电池,包括铜铟镓硒太阳能电池、聚合物太阳电池、量子点太阳能电池、染料敏化太阳能电池、钙钛矿太阳能电池等,并表现出了非常优异的光电转换效率。目前,国内外太阳能电池行业的发展势头较好,据统计,我国 2015 年上半年多晶硅产量  $7.4 \times 10^4 \text{ t}$ ,同比增长 15.6%,进口量约  $6 \times 10^4 \text{ t}$ ;硅片产量 45 亿片,同比略有增长;电池组件产量 19.6 GW,同比增长 26.4%;硅片、电池、组件等主要光伏产品出口额 77 亿美元,光伏制造业总产值超过 2000 亿元。

在光伏行业如此景气的背景下,高效率、低成本的太阳能电池的研究也呈现出蓬勃发展的趋势,大量新材料的开发以及电池结构的创新设计如雨后春笋般涌现。无论是电池效率的提高还是结构的创新,都离不开理论的支持,到目前为止,关于太阳能电池的专著已经有很多种,包括电池的制备工艺、关键材料的概述、太阳能电池并网关键技术等,几乎涉及目前绝大多数种类的太阳能电池。然而,关于染料敏化太阳能电池的专著还较少,尤其从电池的基本材料出发,讲解提高电池性能途径的专著较为匮乏。本书从染料敏化太阳能电池的基本工作原理以及电池的材料出发,重点介绍了敏化太阳能电池的组成、优化方式、创新设计等知识。第 1 章介绍太阳能电池的基本知识,主要包括太阳能电池的优点以及发展现状;第 2 章介绍染料敏化太阳能电池的基本结构以及工作原理;第 3 章~5 章分别介绍染料敏化太阳能电池中光阳极、对电极以及电解质的发展状况,同时阐述了如何优化三者的性能进而改善电池的光电转换效率,从光生电子的复合、电子的界面传输等过程介绍了影响染料敏化太阳能电池性能的关键因素;由于传统染料敏化太阳能电池在应用方面受到结构的限制,因此第 6 章主要总结目前基于染料敏化太阳能电池传统结构的



创新性设计,包括P型、平面柔性、纤维状、可拉伸、凹槽型、圆筒式等染料敏化太阳能电池以及多功能染料敏化太阳能电池,对新型结构电池器件的发展具有较好的参考价值;第7章介绍基于染料敏化太阳能电池发展起来的量子点敏化太阳能电池,从半导体量子点、电解质和对电极等角度阐明了染料敏化太阳能电池与量子点敏化太阳能电池之间的区别与联系,并对目前的发展进程进行了总结。本书的整体思路就是以染料敏化太阳能电池为主线,形成一个完整的知识体系,从而使读者对染料敏化太阳能电池有一个整体的把握。

在本书的编写过程中,获得了国家自然科学基金、青岛海洋科学与技术国家实验室鳌山科技创新计划的支持,中国海洋大学材料科学与工程研究院贺本林副教授、陈海燕讲师在文献调研方面,以及作者的研究生赵媛媛、王英丽、孟园园、朱婉路、张悦以及庞志彬等在编写过程中都给予了大力帮助,在这里表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中不妥之处在所难免,殷切希望广大读者给予批评和指正。

作者



# 目 录

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 第 1 章 太阳能电池概况 .....         | 1  |
| 1.1 太阳能 .....               | 1  |
| 1.1.1 太阳常数 .....            | 2  |
| 1.1.2 太阳光谱 .....            | 3  |
| 1.1.3 光伏发电 .....            | 5  |
| 1.2 太阳能电池的基本原理 .....        | 6  |
| 1.2.1 半导体基本知识 .....         | 6  |
| 1.2.2 能带结构 .....            | 7  |
| 1.2.3 载流子 .....             | 9  |
| 1.3 太阳能电池的发展历史及分类 .....     | 10 |
| 1.3.1 太阳能电池的发展简史 .....      | 10 |
| 1.3.2 太阳能电池的分类 .....        | 11 |
| 1.4 太阳能电池的发展前景 .....        | 13 |
| 参考文献 .....                  | 13 |
| 第 2 章 染料敏化太阳能电池 .....       | 15 |
| 2.1 染料敏化太阳能电池的发展历史 .....    | 15 |
| 2.2 染料敏化太阳能电池的基本结构 .....    | 17 |
| 2.3 染料敏化太阳能电池的基本原理 .....    | 18 |
| 2.3.1 电子-空穴对的分离 .....       | 19 |
| 2.3.2 光生电子的复合 .....         | 20 |
| 2.4 染料敏化太阳能电池的评价与表征测试 ..... | 21 |
| 2.4.1 光伏性能测试 .....          | 21 |
| 2.4.2 形貌分析 .....            | 23 |
| 2.4.3 成分分析 .....            | 27 |
| 2.4.4 电池的量子效率 .....         | 29 |
| 2.5 染料敏化太阳能电池的工作模型 .....    | 30 |
| 参考文献 .....                  | 33 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 第3章 染料敏化太阳能电池半导体光阳极 ..... | 35  |
| 3.1 染料分子的选择标准以及研究现状 ..... | 35  |
| 3.2 光阳极半导体材料的选择与种类 .....  | 39  |
| 3.3 形貌控制纳米晶光阳极 .....      | 43  |
| 3.3.1 高比表面积光阳极 .....      | 44  |
| 3.3.2 纳米线结构光阳极 .....      | 45  |
| 3.3.3 纳米管结构光阳极 .....      | 53  |
| 3.3.4 多级结构光阳极 .....       | 58  |
| 3.3.5 其他结构光阳极 .....       | 62  |
| 3.4 掺杂纳米晶光阳极 .....        | 65  |
| 3.4.1 金属元素掺杂 .....        | 66  |
| 3.4.2 非金属元素掺杂 .....       | 69  |
| 3.4.3 复合元素掺杂 .....        | 70  |
| 3.5 复合纳米晶光阳极 .....        | 73  |
| 3.5.1 同质复合光阳极 .....       | 74  |
| 3.5.2 异质复合光阳极 .....       | 79  |
| 3.6 改善光阳极的途径 .....        | 86  |
| 3.7 光阳极材料的发展前景 .....      | 87  |
| 参考文献 .....                | 88  |
| 第4章 染料敏化太阳能电池的对电极 .....   | 97  |
| 4.1 对电极催化剂的选择标准 .....     | 97  |
| 4.2 对电极催化剂的种类 .....       | 101 |
| 4.2.1 铂材料 .....           | 101 |
| 4.2.2 合金材料 .....          | 102 |
| 4.2.3 碳材料 .....           | 103 |
| 4.2.4 过渡金属化合物 .....       | 104 |
| 4.2.5 导电聚合物 .....         | 105 |
| 4.2.6 复合材料 .....          | 106 |
| 4.3 对电极的催化机理 .....        | 108 |
| 4.4 对电极的合金效应 .....        | 111 |
| 4.5 透明对电极 .....           | 117 |
| 4.6 对电极的制备方法 .....        | 121 |
| 4.6.1 磁控溅射法 .....         | 121 |



|       |                 |     |
|-------|-----------------|-----|
| 4.6.2 | 电化学沉积法          | 121 |
| 4.6.3 | 热分解法            | 122 |
| 4.6.4 | 化学还原法           | 122 |
| 4.6.5 | 气相沉积法           | 123 |
| 4.6.6 | 置换法             | 124 |
| 4.6.7 | 水热法             | 125 |
| 4.6.8 | 原位聚合法           | 126 |
| 4.7   | 对电极存在的问题        | 126 |
| 4.8   | 对电极材料的发展前景      | 127 |
|       | 参考文献            | 128 |
| 第 5 章 | 染料敏化太阳能电池的电解质概况 | 134 |
| 5.1   | 电解质的概述          | 134 |
| 5.2   | 液体电解质           | 135 |
| 5.2.1 | 多碘体系电解质         | 135 |
| 5.2.2 | 非碘体系电解质         | 136 |
| 5.3   | 液体电解质存在的问题      | 149 |
| 5.4   | 离子液体电解质         | 149 |
| 5.5   | 准固体电解质          | 153 |
| 5.5.1 | 基于凝胶剂准固态电解质     | 154 |
| 5.5.2 | 基于三维网络聚合物准固态电解质 | 158 |
| 5.5.3 | 基于离子液体准固态电解质    | 162 |
| 5.6   | 固体电解质           | 163 |
| 5.6.1 | 加速离子的传输         | 165 |
| 5.6.2 | 改善电解质的渗透能力      | 167 |
| 5.6.3 | 减小界面间的复合反应      | 169 |
| 5.7   | 添加剂对电解质的影响      | 169 |
| 5.8   | 电解质的发展前景        | 170 |
|       | 参考文献            | 171 |
| 第 6 章 | 染料敏化太阳能电池的创新性设计 | 177 |
| 6.1   | P 型染料敏化太阳能电池    | 177 |
| 6.2   | 平面柔性染料敏化太阳能电池   | 181 |
| 6.2.1 | 柔性光阳极           | 183 |
| 6.2.2 | 柔性对电极           | 185 |

|       |                               |     |
|-------|-------------------------------|-----|
| 6.3   | 纤维状染料敏化太阳能电池 .....            | 186 |
| 6.4   | 可拉伸染料敏化太阳能电池 .....            | 190 |
| 6.5   | 凹槽型染料敏化太阳能电池 .....            | 193 |
| 6.6   | 圆筒式染料敏化太阳能电池 .....            | 194 |
| 6.7   | 多功能染料敏化太阳能电池 .....            | 195 |
|       | 参考文献 .....                    | 201 |
| 第 7 章 | 量子点敏化太阳能电池 .....              | 205 |
| 7.1   | 量子点概述 .....                   | 205 |
| 7.1.1 | 量子效应 .....                    | 205 |
| 7.1.2 | 量子点的应用 .....                  | 207 |
| 7.1.3 | 量子点的优势 .....                  | 210 |
| 7.2   | 量子点敏化太阳能电池与染料敏化太阳能电池的区别 ..... | 212 |
| 7.3   | 量子点敏化太阳能电池的关键材料 .....         | 213 |
| 7.3.1 | 量子点敏化剂 .....                  | 215 |
| 7.3.2 | 宽禁带半导体 .....                  | 229 |
| 7.3.3 | 电解质 .....                     | 235 |
| 7.3.4 | 对电极 .....                     | 242 |
| 7.4   | 量子点敏化太阳能电池的发展前景 .....         | 246 |
|       | 参考文献 .....                    | 246 |



# 第 1 章 太阳能电池概况

从石器时代到铁器时代,甚至到目前的信息时代,人类经历了不可思议的重大变化,学会了使用火种,创造了蒸汽机,发明了电器。每一次的变革都代表着新一代能源技术的革新,推动着人类社会的进步。但是,扮演主要角色的化石能源(煤、石油、天然气)却在提供发展动力的同时,对人类的生存环境造成了毁灭性的污染。化石燃料的日益消耗以及二氧化碳排放导致的环境问题,已成为全世界、全人类共同关注的问题。根据世界能源机构分析数据,已探明的石油、天然气、煤的剩余可开采年限仅为 45 年、61 年和 230 年,因此,新能源的开发与利用已成为实现世界经济可持续发展的迫切需求。

“2015 全球新能源企业 500 强发布会暨新能源发展高峰论坛”在北京举行,并对新能源的消费结构进行了分析,“十二五”期间,我国非化石能源占一次能源的消费比重从 2010 年的 8.6%提高到了 2015 年的 12%。“十三五”期间的目标是,到 2020 年,我国非化石能源占一次能源的消费比重达到 15%,并提出到 2030 年达到 20%,在此过程中,各种新能源将在未来扮演越来越重要的角色。太阳能,从某种形式上说,是地球上几乎所有能源的源头。而人类,像所有其他的动物和植物一样,因为温暖和食物而依赖于太阳。然而,人类同时还以许多不同的方式利用太阳的能量。比如化石燃料,一种来自以前地质时代的植物材料,就被用在交通运输和发电上,它本质上就是储存了无数年以前的太阳能。类似地,生物把太阳能转换成可以用来加热、运输和发电的燃料。风能,几百年来被人们用来提供机械能以及用于运输的能源,利用的是被太阳光加热的空气和地球转动产生的空气流动。如今,风力涡轮机把风能转换成电能,甚至水电也是源之太阳能。水力发电依赖于太阳光蒸发的水蒸气,水蒸气以雨水的形式回到地球并流向水坝。

## 1.1 太 阳 能

太阳能是由太阳内部连续不断的核聚变反应过程产生的能量,与风能、水能、潮汐能、地热能等能源一样,是一种可持续的清洁能源,并且由于资源丰富、节能环保、无地域限制等优势成为了理想的开发能源。据粗略计算,太阳向宇宙全方位的辐射总能量大约为  $4 \times 10^{26} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ ,而地球接收的能量可高达  $2.5 \times 10^{18} \text{ J} \cdot \text{min}^{-1}$ ,相



当于地球同期全部能量总和的上万倍，因此如何高效地利用太阳能将对未来的能源转变起到举足轻重的作用。

### 1.1.1 太阳常数

太阳常数 (solar constant,  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 是指在大气层之外，太阳到地球的平均距离  $D = 1.496 \times 10^8 \text{ km}$  处，垂直于太阳光线的单位面积上单位时间内接收的太阳辐射能量流密度。由于不同的测试方法以及测试环境都会对该数值造成一定的差异，因此，为统一起见，目前公认的数值为  $1353 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ，此辐射被称为大气质量为零的辐射<sup>[1]</sup>。图 1-1 为大气质量示意图。

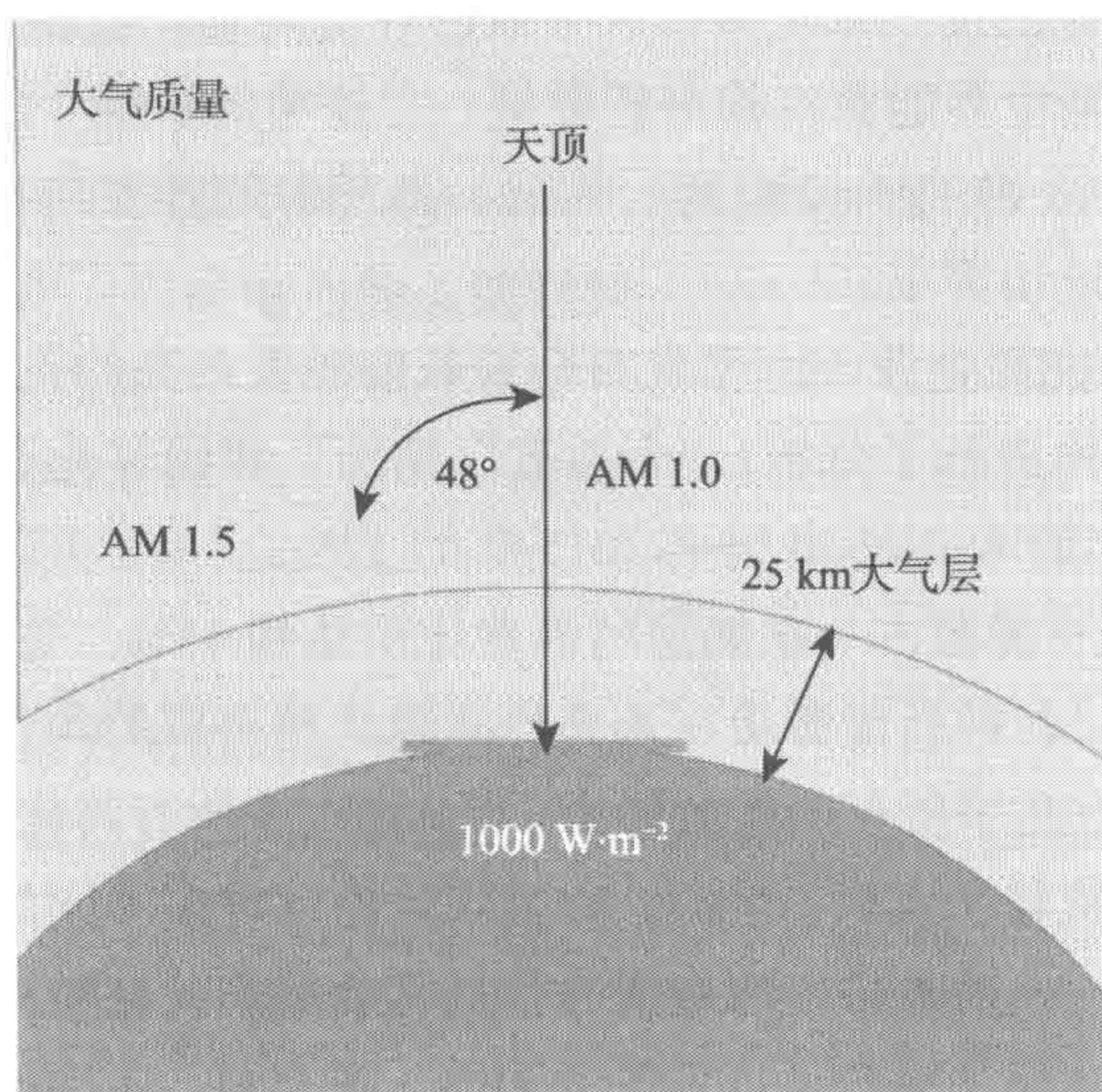


图 1-1 大气质量示意图 (彩图请见封底二维码)

决定地球表面太阳能辐射能量的重要参数是太阳光实际经过的路程与太阳光直射到地球表面的路程的比值，称为大气质量 (AM)，即

$$AM = \frac{1}{\cos \theta}$$

其中， $\theta$  为太阳与天顶方向所成的角度。当太阳在天顶的正上方时，大气质量为 1，此时的太阳辐射称为 AM1；在外层空间不通过大气的情况下，大气质量为 0，此时的太阳辐射称为 AM0。而在太阳能电池的实际测试中，不同时间、不同地点以及不同天气等条件下，太阳能的辐射将会有很大的差异。因此，为了方便统一标准，国际标准化组织常用 AM1.5 作为地球表面的太阳辐射，此时太阳高度角约为  $48^\circ$ ，太阳辐射的数值为  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ，比 AM0 要小得多，降低了 27% 左右。



1.1.2 太阳光谱

太阳实际是处于宇宙空间中的一个燃烧着的能量体，并每时每刻释放着电磁辐射，不同的波长具有不同的能量，主要包括紫外线 (< 400 nm)、可见光 (400 ~ 760 nm) 以及近红外线 (> 760 nm)，其中可见光占太阳辐射总能量的 50%，红外光区约占 43%，紫外光区约占 7%。通过对比 AM0 处和温度 6000 K 的黑体辐射的光谱曲线，如图 1-2 所示，可以看出两者非常类似，表明可以将太阳看成一个温度为 6000 K 的绝对黑体<sup>[2]</sup>。然而，AM0 处辐射的光谱曲线明显不同于地球表面的太阳辐射光谱曲线，主要是由于大气中的分子、悬浮微粒、灰尘以及大气中的氧气、臭氧、二氧化碳、水蒸气等分子的存在，经过各种散射作用，太阳辐射能到达地球表面的能量会大幅度下降，并在可见光区的能量衰减最为严重。经数据显示，光要到达地面，需要经过大气层以及云层，在此过程中，太阳能还会受到吸收、反射的作用，其中，反射主要包括云层反射以及地面反射，吸收主要包括大气吸收和云层吸收，因此到达地面的太阳能量不足 50%。

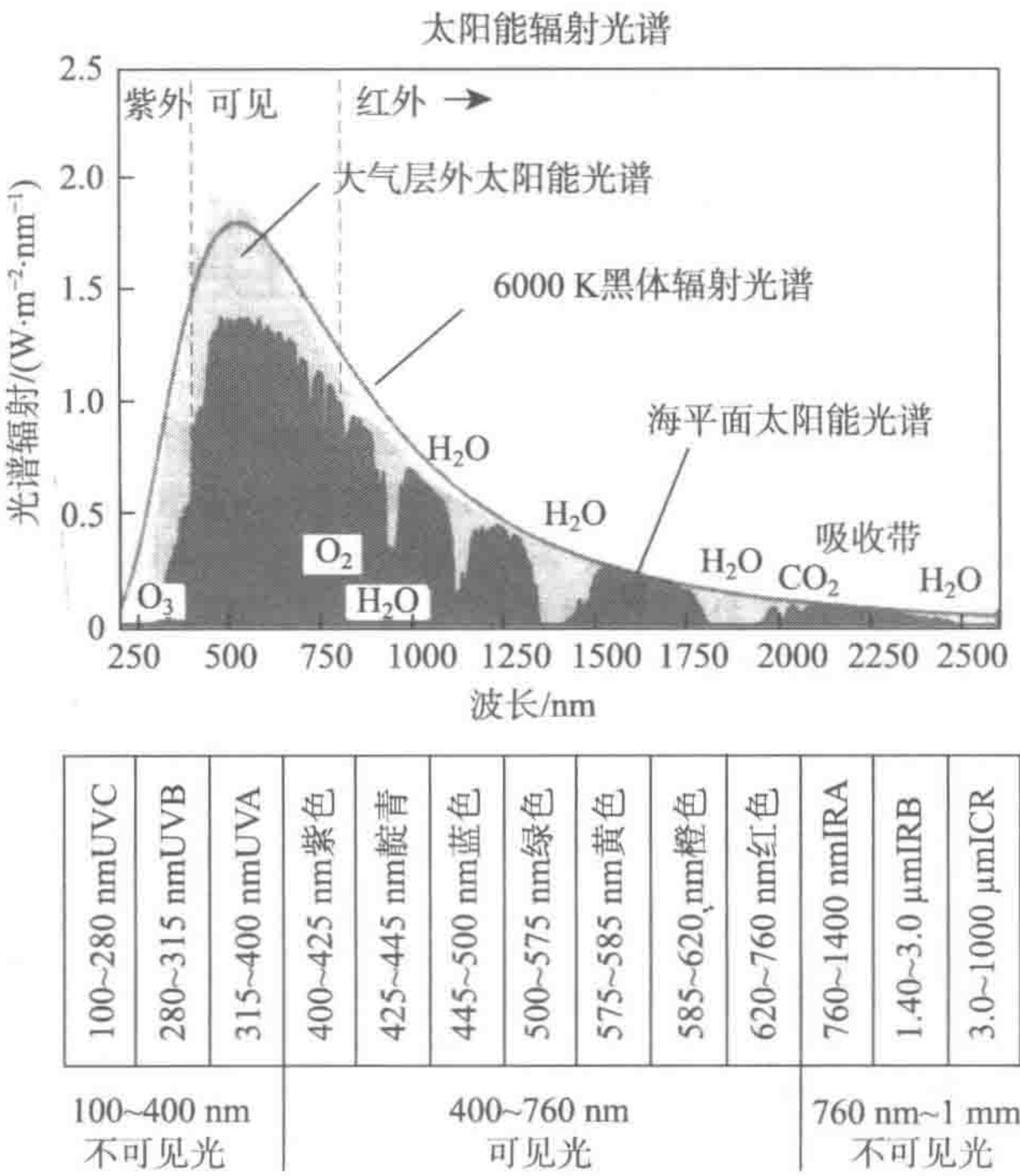


图 1-2 太阳辐射光谱曲线

同时，世界上不同地区由于太阳入射角度的不同，太阳能的辐射也会有很大的差别。就我国而言，太阳能总辐射资源非常丰富，并且呈现出“高原大于平原、西