

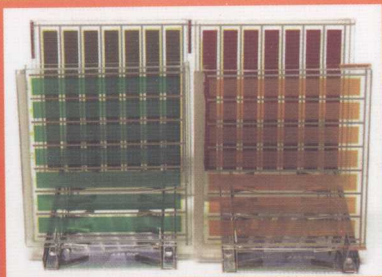
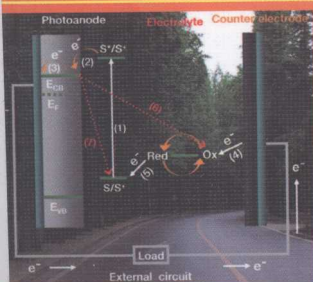
Dye-Sensitized Solar Cells

—Theoretical Basis to Technical Application

染料敏化太阳能电池

——从理论基础到技术应用

马廷丽 云斯宁 主编



化学工业出版社

013062201

TM914.4
24

Dye-Sensitized Solar Cells

—Theoretical Basis to Technical Application

染料敏化太阳能电池 ——从理论基础到技术应用

马廷丽 云斯宁 主编



化学工业出版社



北航

C1670180

TM 914.4
24

图书在版编目 (CIP) 数据

染料敏化太阳能电池——从理论基础到技术应用/马廷丽, 云斯宁主编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 6
ISBN 978-7-122-17175-7

I. ①染… II. ①马…②云… III. ①太阳能电池-研究
IV. ①TM914. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 085764 号



责任编辑: 刘丽宏
责任校对: 边 涛

文字编辑: 向 东
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 478 千字 2013 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主编 马廷丽 云斯宁

编者 (按章节排序)

第1章 马廷丽 大连理工大学, 精细化工国家重点实验室

第2章 匡代彬, 饶华商 中山大学, 化学与化学工程学院

第3章 王鸣魁, 曹 昆, 申 燕 华中科技大学, 武汉光电国家实验室(筹), 格兰泽尔
介观太阳能电池研究中心

第4章 林 原, 解东梅 中国科学院化学研究所

第5章 云斯宁 西安建筑科技大学, 粉体工程研究所

第6章 云斯宁 西安建筑科技大学, 粉体工程研究所

第7章 史彦涛 大连理工大学, 精细化工国家重点实验室

云斯宁 西安建筑科技大学, 粉体工程研究所

魏明灯 福州大学, 新能源材料研究所

高相东 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室

第8章 花建丽, 瞿三寅 华东理工大学, 精细化工研究所

第9章 武明星 河北师范大学, 河北省无机纳米材料重点实验室

云斯宁 西安建筑科技大学, 粉体工程研究所

第10章 林 红, 郝 锋, 姚志博 清华大学, 材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室

第11章 吴季怀, 兰 章 华侨大学, 材料物理化学研究所

严 锋 苏州大学, 应用化学研究所

第12章 林 原, 方艳艳 中国科学院化学研究所

第13章 陈 炜, 熊德华 华中科技大学, 武汉光电国家实验室(筹), 格兰泽尔介观太阳
能电池研究中心

第14章 吴季怀, 兰 章 华侨大学, 材料物理化学研究所

马廷丽 大连理工大学, 精细化工国家重点实验室

第15章 韩宏伟, 李雄, 刘广辉, 荣耀光, 汪 恒 华中科技大学, 武汉光电国家实验室
(筹), 格兰泽尔介观太阳能电池研究中心

第16章 李冬梅, 罗艳红 中国科学院物理研究所, 中科院清洁能源前沿研究重点实验室,
北京市新能源材料与器件重点实验室

第17章 马廷丽 大连理工大学, 精细化工国家重点实验室

营口奥匹维特新能源科技有限公司

人类社会的发展历史与能源开发和利用的水平密切相关，每一次新型能源的开发都使人类经济的发展产生一次飞跃。随着经济的飞速发展，煤、石油、天然气等不可再生资源接近消耗殆尽而不可持续，同时也造成了环境的急剧恶化。能源和环境问题成为目前制约经济社会发展的重要瓶颈。它与我们每一个人都息息相关，是我们国家可持续发展和民族复兴必须解决好的一个重大问题，也是全球关注的一个焦点。因此，在进入 21 世纪的今天，能源结构也正在孕育着重大的转变，即由矿物能源系统向可再生能源为基础的可持续能源系统转变。探索新的、复合型的、多样化的、低成本的可再生能源的问题，已经引起各国政府、科学界乃至企业界的广泛重视，并有大量的经济投入。如何有效地将太阳能转化为电能就是其中一个极其重要的研究方向。

太阳能电池中研究最成熟的是无机的单晶硅、多晶硅及非晶硅太阳能电池，它们的性能稳定，转化率高（20% ~ 25%），已经投入了实际应用。但由于高纯硅的制备本身需要耗能，成本居高不下。另一类研究较早的无机太阳能电池原料是以砷化镓、碲化镉为代表的 III-V 或 II-VI 族化合物（包括目前很热的铜铟镓硒类多元化合物），它们也有较高的光电转化效率（最高达 29%），但由于其中一些元素地壳含量较低，如 In、Ga 等，或有环境污染问题，如 As、Cd 等，这类电池的发展也受到一定的限制。

有机无机杂化太阳能电池和有机（包括高分子）太阳能电池，虽然尚未发展到实际应用的水平，但它们取材广泛，性能提升空间较大，是目前学术界广泛研究的热点。染料敏化太阳能电池（DSSC）就是其中的一种，自从 1991 年瑞士科学家 Grätzel 将 TiO_2 纳米颗粒引入染料敏化太阳能电池之后，大大提高了电池的转化效率，从而引起了各国科学界的广泛关注，并形成了研究的热潮，在我国，染料敏

化太阳能电池的科学研究队伍也迅速壮大。

该书在阐述染料敏化太阳能电池基本原理的基础上,从电极材料、有机染料和电解质等研究角度出发,重点介绍了刚性及柔性染料敏化太阳能电池以及液态、准固态、全固态、单基板、叠层复合以及量子点 DSSC 的性能特性和发展现状、主要技术、存在问题、产业化现状及应用前景等。全书文字简洁、易懂、实用,既关注理论基础又涉及技术应用;既有实践指导意义又有前瞻性科学价值。

参加本书编写的诸位作者都是活跃在这个领域的重要学术带头人,因此书中的内容反映了他们自己以及该领域同行们的最新研究成果。本书是一本极具参考价值的好书,也是对该领域科研成果的一个汇编和总结,可供研究院所和企业事业的 DSSC 研究工作者使用,也可作为大学生及研究生学习 DSSC 的教材。

在这本著作即将出版之际,特向参加编写的作者表示衷心的祝贺和感谢,相信这本书的出版定将推动我国清洁可再生能源工作的进一步发展。

中国科学院院士

北京大学教授

黄春辉

2013年2月22日

染料敏化太阳能电池——从理论基础到技术应用

RANLIAO MINHUA TAIYANGNENG DIANCHI
DYE-SENSITIZED SOLAR CELL: FROM BASIC THEORY TO APPLICATION



PREFACE

Perhaps the largest challenge for our global society is to find ways to replace the slowly, but inevitably vanishing fossil fuel supplies by renewable resources and at the same time avoid negative effects from the current energy system on climate, environment and health. The quality of human life depends to a large degree on the availability of clean energy sources. The worldwide power consumption is expected to double in the next three decades due to the increase in world population and the rising demand of energy in the developing countries. This implies enhanced depletion of fossil fuel reserves leading to further aggravation of environmental pollution. As a consequence of dwindling resources, a huge power supply gap of 14 terawatts is expected to open up by year 2050, equalling today's entire consumption and threatening to create a planetary emergency of gigantic dimensions. Solar energy is expected to play a crucial role as a future energy source. The sun provides about 120, 000 terawatts to the earth's surface, which amounts to six thousand times the present rate of the world's energy consumption. Covering 20% of the area of Saudi Arabia—mostly desert—with 15 efficient solar cell arrays would supply all the world's current energy needs. However, achieving this goal with PV systems that can be produced at very low cost and show short energy pay back times while being environmentally compatible and using abundantly available cheap materials remains a huge challenge.

There has been tremendous interest and large-scale research and development work on dye-sensitized solar cells (DSSCs) in numerous academic and industrial laboratories. Over eight thousand research publications have appeared in the primary scientific literature on its performance features, and the number of patents being filed in this area is rising exponentially (there were >300 during 2009 in the DSSC area alone). Overall solar-to-electrical conversion efficiency has reached 13% for lab-sized cells (<1cm² area) and over 9.9% for modules (25—100cm² area). Many features of DSSC are unique and advantageous over the solar cells based on crystalline or amorphous Si. Nearly all the components

of DSSC are “tunable” -semiconducting oxide substrates, dyes, electrolytes, redox mediators and counter electrodes. This has opened great opportunities for chemists and material scientists. Transparency and multi-color design alone offer opportunities for the integration of DSSCs into building architecture. Light-weight flexible versions of DSSC are now being produced commercially on a large scale to power portable electronic devices. In ambient or indoor light the conversion efficiency of DSSCs has reached 26%, outperforming all PV competitors.

China has become a leader in research and development of DSSCs on a global scale. Combining scientific creativity with judicious molecular engineering, rapid materials development and practical implementations, our Chinese colleagues have made amazing and impressive contributions to this vibrant field of third generation mesoscopic solar cells.

This book is a monograph that captures the momentum of current research addressing salient features of DSSC technology as well as the rapid pace of its deployment in Asia and the rest of the world. It has been put together with the help of an excellent team of authors, all experts with extensive hands-on experience in various aspects of DSSC technology who have made seminal contributions to our understanding of how these solar cells operate. In view of the inter-disciplinary nature of the DSSC, this compilation of expert perspectives should be of interest to researchers in the field of chemistry, physics, material science and electronic engineering.

I would like to thank the editor and the authors for their excellent work, which sets a new landmark in this rapidly evolving and fascinating field.

Lausanne, February 2013, M. Grätzel



能源是国民经济发展和人民生活水平提高的重要物质基础。传统的化石能源正持续地消耗殆尽,而现有的能源结构对气候、环境、人类健康等产生诸多负面影响。改变现有的能源结构,发展可持续清洁能源成为世界各国关注的主题。

太阳能作为资源最丰富的可再生能源,具有独特的优势和巨大的开发利用潜力。太阳能发电是太阳能利用的有效方式。作为第三代新型有机太阳能电池的染料敏化太阳能电池(DSSC),由于具有理论光电转换效率高、成本低、环境友好、多色透明等特点,受到了全世界的关注。近年来中国对于DSSC的研究也日益增多,并取得了可喜的成果。但是,目前国内还没有一本比较全面系统地介绍DSSC的书籍。在这一背景下,编者邀请了国内活跃在该研究领域并卓有成效的科研人员编写了《染料敏化太阳能电池——从理论基础到技术应用》一书。

本书重点介绍了刚性、柔性、液态、拟固态、全固态、单基板、双基板、叠层、复合结构DSSC及量子点DSSC的工作原理、性能参数、结构特点、制备技术、研究现状及应用前景。从器件各个部分(如光阳极、对电极、染料、电解液等)的制备、表征到器件的构建和性能评价以及优化;从理论基础到技术关键进行了详细论述。本书既关注理论基础又涉及技术应用,内容涉及光伏原理、DSSC工作机理、光电化学测试与评价、界面工程、纳米结构光阳极、非铂对电极、离子液体、固态电解质、有机光敏染料、模组设计及产业化应用等。除了对DSSC广泛的调研与深入的分析之外,也有各位作者自身的研究成果介绍。因此,本书是对这些年国内外DSSC取得重要成果的高度凝练,对于发展我国新型第三代太阳能利用技术,推动DSSC产业化进程尤为重要。

我们邀请国内外的20余名专家进行了本书的撰写工作。其中,第1章由马廷丽编写,该章详细介绍了光伏效应、光伏发电、光伏电池以及太阳能电池的研究背景和研究意义等。第2章由匡代彬和饶华商编写,主要介绍光伏原理,内容包

括半导体基础和太阳能电池基础。第3章由王鸣魁、曹昆和申燕编写,详细介绍了DSSC的发展历史、基本原理及表征技术,并给出了光伏电池最新的光电能量转换效率数据。第4章由林原和解东梅编写,该章介绍DSSC的机理研究,侧重于光诱导电子的转移、运输、复合、再生过程以及机理研究,并提出了提高DSSC效率的研究方向。第5章由云斯宁编写,该章主要介绍DSSC光电性能、电化学性能及光电化学性能的测试与评价。第6章由云斯宁编写,从界面工程的角度出发,详细介绍了界面调控的技术措施。第7章由史彦涛、云斯宁、魏明灯和高相东合作编写,该章重点介绍DSSC光阳极。其中,7.1、7.2.1和7.2.2节由史彦涛编写,侧重介绍纳米晶光阳极;7.2.3节由云斯宁编写,侧重介绍不同金属离子掺杂ZnO光阳极;7.2.4节由魏明灯编写,侧重介绍多元氧化物基电极材料,7.3~7.5节由高相东编写,主要介绍了各种纳米结构(纳米线、纳米管、三维多级、介孔、光子晶体等)光阳极及复合结构光阳极(核-壳结构、表面等离子激元、新概念等)。第8章由花建丽和瞿三寅编写,该章主要介绍了DSSC所用的钌系染料、纯有机染料及近红外光敏染料。第9章由武明星和云斯宁编写,其中,9.6和9.7节由云斯宁编写。该章全面系统地介绍了DSSC对电极材料,内容涉及贵金属材料、碳基对电极材料、导电聚合物对电极材料、复合对电极材料(包括负载铂、碳基、聚合物基)及其他多元化合物对电极材料。第10章由林红、郝锋和姚志博编写,主要介绍DSSC液态电解质,包括非碘体系氧化-还原电对和离子液体电解质。第11章由吴季怀、兰章和严锋编写,主要介绍DSSC准固态电解质。其中,11.2节含离子液体凝胶电解质的准固态DSSC由严锋编写。第12章由林原和方艳艳编写,主要介绍DSSC全固态电解质。第13章由陈炜和熊德华编写,该章全面介绍叠层结构的DSSC。第14章由吴季怀、兰章和马廷丽编写,侧重介绍柔性DSSC。其中,聚合物导电基板部分由马廷丽编写;金属导电基板部分由吴季怀和兰章编写。第15章由韩宏伟、李雄、刘广辉、荣耀光和汪恒编写,主要介绍单基板DSSC,特别是全固态DSSC所用对电极、间隔层、电解质及模组。第16章由李冬梅和罗艳红编写,该章介绍量子点敏化QDSSC的结构、工作原理、关键材料及界面处理。此外,该章作者感谢孟庆波研究员对编著工作的支持和对手稿的审阅。第17章由马廷丽编写,侧重于DSSC产业化应用方面的介绍,并对产业化前景进行了展望。

编者特别感谢 M. Gratzel 教授以及中国科学院院士黄春辉教授为本书撰写序言。另外,中国科学院田禾院士、中国科学院等离子体所戴松元教授、格兰泽尔介观太阳能电池研究中心程一兵教授、大连理工大学精细化工国家重点实验室彭孝军教授等对本书编写给予了多方面支持,在此一并致谢。

该书受到大连市政府学术专著基金以及营口奥匹维特新能源科技有限公司资助,特此表示感谢。

在本书的编写过程中,编者力求图表表述清晰,文字叙述简洁,数据提供准确,参考文献权威。希望本书能够成为一本第三代有机太阳能电池研究者的参考用书以及研究生、大学生的教材。主编对全书内容进行了合理安排,并经过主编和编者的仔细评阅和校对。由于编者知识水平有限,时间紧迫,难免存在不妥之处。衷心希望得到广大读者和同行的批评与指正,欢迎大家对本书提出合理建议,以便我们在后续再版中不断完善。

编 者

	第1章 太阳能电池概述	1
1.1	太阳能发电研究的背景	1
1.2	太阳能电池研究的历史与现状	1
1.3	太阳能电池研究的重要意义	3
	参考文献	3
	第2章 光伏原理	4
2.1	光伏电池种类	4
2.1.1	硅基太阳能电池	4
2.1.2	多元化合物薄膜太阳能电池	4
2.1.3	有机太阳能电池	5
2.1.4	染料敏化太阳能电池	5
2.2	半导体基础	5
2.2.1	材料的结构与表征	5
2.2.2	能带结构	7
2.2.3	掺杂与缺陷	8
2.2.4	载流子分布与费米能级	9
2.2.5	光吸收	10
2.3	PN结基础	12
2.3.1	平衡PN结	12
2.3.2	异质结	13
2.4	太阳能电池基础	14
2.4.1	光伏效应	14
2.4.2	性能表征	15
2.4.3	量子效率	16
2.4.4	电池效率及其损失	16
	参考文献	18

第3章 染料敏化太阳能电池基础 19

3.1 染料敏化太阳能电池的发展历史	19
3.2 染料敏化太阳能电池的结构	20
3.2.1 电解质	20
3.2.2 阴极	22
3.3 染料敏化太阳能电池基本原理	23
3.4 DSSC 的工作模型	24
3.5 染料敏化太阳能电池表征技术	24
3.5.1 入射单色光子-电子转化效率	24
3.5.2 I-V 曲线	25
3.5.3 电化学阻抗谱	27
3.5.4 瞬态衰减测试技术	31
3.6 太阳能电池效率表	33
参考文献	34

第4章 染料敏化太阳能电池机理研究 36

4.1 光诱导电子转移过程	36
4.2 电极中的电子输运过程	39
4.3 界面的复合反应	41
4.4 染料的再生过程	43
4.5 提高 DSSC 光电转换效率的方向	45
参考文献	46

第5章 染料敏化太阳能电池的测试与评价 49

5.1 光电性能评价	49
5.1.1 光伏性能测试	49
5.1.2 光谱响应测试	51
5.1.3 温度系数和稳定性测试	53
5.2 电化学性能评价	54
5.2.1 伏安法	54
5.2.2 电化学阻抗谱	56
5.2.3 塔菲尔极化	60
5.2.4 光谱电化学	62
5.3 光电化学性能评价	63
5.3.1 扩散系数和电子寿命	63
5.3.2 收集效率和扩散长度	65
5.3.3 电子浓度	65

参考文献	66
------------	----

第6章 染料敏化太阳能电池界面调控 69

6.1 DSSC 中的界面	69
6.2 异质结界面电子复合	70
6.3 光阳极界面调控	71
6.3.1 核-壳双层结构	71
6.3.2 离子取代与掺杂	73
6.3.3 表面修饰	74
6.4 导电基板界面调控	75
6.4.1 导电基板-光阳极界面	75
6.4.2 导电基板-对电极界面	77
6.5 固态或拟固态 DSSC 界面	79
参考文献	79

第7章 染料敏化太阳能电池光阳极材料 82

7.1 光阳极材料种类及特点	82
7.2 纳米晶光阳极	85
7.2.1 氧化钛纳米晶光阳极	85
7.2.2 氮掺杂氧化钛光阳极	87
7.2.3 金属离子掺杂氧化锌光阳极	88
7.2.4 多元氧化物基电极材料	89
7.3 纳米结构光阳极	95
7.3.1 纳米线光阳极	96
7.3.2 纳米管光阳极	97
7.3.3 三维多级纳米结构光阳极	100
7.3.4 介孔光阳极	101
7.3.5 光子晶体光阳极	103
7.4 复合光阳极	105
7.4.1 核-壳结构光阳极	105
7.4.2 基于 TiO_2 纳米颗粒的复合光阳极	106
7.4.3 表面等离激元光阳极	108
7.4.4 新概念光阳极	109
7.5 光阳极材料的发展前景	110
参考文献	110

第8章 染料敏化太阳能电池敏化剂 117

8.1 染料敏化剂的现状	117
--------------------	-----

8.2 金属配合物染料	118
8.2.1 钌系染料	118
8.2.2 金属卟啉染料	120
8.2.3 金属铂染料	121
8.2.4 金属钨配合物染料	122
8.3 纯有机染料	122
8.3.1 基于三芳胺的 D- π -A 的有机光敏染料	123
8.3.2 基于三芳胺的 D-D- π -A 的有机光敏染料	125
8.3.3 基于三芳胺的 D-A- π -A 的有机光敏染料	126
8.3.4 基于吲哚啉的有机光敏染料	129
8.3.5 近红外光敏染料	132
8.4 光敏染料发展前景	134
参考文献	135

第9章 染料敏化太阳能电池对电极材料 138

9.1 概述	138
9.2 贵金属对电极材料	139
9.3 碳对电极材料	139
9.4 类铂对电极材料	141
9.4.1 碳化物对电极材料	141
9.4.2 氮化物对电极材料	142
9.4.3 氧化物对电极材料	142
9.4.4 硫化物、硒化物及磷化物对电极材料	144
9.5 高分子导电聚合物对电极材料	144
9.6 复合对电极材料	146
9.6.1 载铂复合对电极	147
9.6.2 碳基复合对电极	149
9.6.3 聚合物基复合对电极	151
9.7 其他类型对电极	156
9.8 对电极发展前景展望	157
参考文献	157

第10章 染料敏化太阳能电池液态电解质 161

10.1 液态电解质概述	161
10.2 非碘体系氧化还原电对	162
10.2.1 无机氧化还原电对	162
10.2.2 金属络合物氧化还原电对	163
10.2.3 有机氧化还原电对	165

10.3	离子液体电解质	166
10.3.1	二元离子液体电解质流动性对电荷传输的影响	168
10.3.2	二元离子液体电解质中阴离子的影响和电荷转移动力学	169
10.3.3	二元离子液体电解质中阳离子的影响和电荷转移动力学	169
10.3.4	非碘体系氧化还原电对在离子液体中的应用	170
10.4	液态电解质发展与展望	171
	参考文献	172

第11章 准固态染料敏化太阳能电池 174

11.1	含有机溶剂凝胶电解质的准固态 DSSC	174
11.1.1	热塑性凝胶电解质	175
11.1.2	热固性凝胶电解质	176
11.2	含离子液体凝胶电解质的准固态 DSSC	178
11.2.1	离子液体/小分子胶凝剂凝胶电解质	178
11.2.2	离子液体/无机纳米填料凝胶电解质	179
11.2.3	离子液体/聚合物凝胶电解质	179
11.3	存在的问题	180
11.4	前景展望	181
	参考文献	181

第12章 全固态染料敏化太阳能电池 183

12.1	全固态电解质	183
12.2	全固态电解质研究进展	183
12.2.1	无机 P 型半导体固态电解质	183
12.2.2	空穴导电聚合物材料电解质	185
12.2.3	有机小分子空穴传输材料电解质	188
12.2.4	离子导电聚合物固态电解质	191
12.2.5	离子液体聚合物固态电解质	192
12.2.6	其他类型固态电解质	194
12.3	展望	194
	参考文献	195

第13章 叠层结构染料敏化太阳能电池 200

13.1	发展叠层染料敏化太阳能电池的历史背景与理论依据	200
------	-------------------------	-----

13.1.1	为什么要发展叠层染料敏化太阳能电池	200
13.1.2	设计叠层染料敏化太阳能电池的理论依据	202
13.2	N-N 叠层染料敏化太阳能电池	204
13.2.1	四电极叠层方案	205
13.2.2	三电极叠层方案	206
13.2.3	两电极叠层方案	207
13.3	N-P 叠层染料敏化太阳能电池	209
13.3.1	P 型纳米半导体材料	211
13.3.2	P 型 DSSC 用染料	212
13.3.3	P 型 DSSC 用电解液	214
13.3.4	N-P 叠层 DSSC	215
13.4	染料敏化太阳能电池与其他类型光电转换器件的叠层	216
13.4.1	染料敏化太阳能电池与其他类型太阳能电池的叠层	216
13.4.2	染料敏化太阳能电池与温差电池叠层	218
13.4.3	染料敏化太阳能电池与光解水叠层制氢系统	219
13.5	叠层染料敏化太阳能电池的前景展望	220
	参考文献	221

第14章 柔性染料敏化太阳能电池 225

14.1	聚合物导电基板柔性 DSSC	226
14.1.1	柔性光阳极	226
14.1.2	柔性对电极	227
14.2	金属导电基板柔性 DSSC	228
14.2.1	柔性光阳极	228
14.2.2	柔性对电极	230
14.3	存在的问题	231
14.4	前景展望	231
	参考文献	232

第15章 单基板染料敏化太阳能电池 234

15.1	概述	234
15.2	研究进展	236
15.2.1	对电极	236
15.2.2	间隔层	239
15.2.3	全固态染料敏化太阳能电池	240
15.2.4	单基板染料敏化太阳能电池模组	245