

文章编号 1000-5013(2003)04-0335-10

染料敏化 TiO_2 纳晶太阳能电池研究进展

吴季怀 郝三存 林建明 黄昀

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 介绍染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳电池的结构及其原理, 对影响其光电转换效率的关键因素如纳米 TiO_2 膜、敏化染料、电解质做了探讨. 同时, 对有机太阳能电池进行讨论并提出今后的研究方向.

关键词 太阳能电池, 染料敏化, TiO_2 , 纳米薄膜

中图分类号 TM 914.4⁺2 TB 383

文献标识码 A

瑞士洛桑高等工业学院 Gratzel 教授所领导的研究小组, 自 20 世纪 80 年代以来致力于开发新型太阳能电池. 该研究小组以 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 DYSC 电池). 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%^[1-3], 引起太阳能电池研究上的一次热潮. 1993 年, Gratzel 等人再次研制出光电转换效率达到 10% 的 DYSC 电池; 1997 年光电转换效率进一步提高到 10% ~ 11%, 短路电流为 $18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开路电压为 720 mV. 1998 年, 他们又研制出全固态 DYSC 电池^[4]. 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%. 克服了先前湿式电池制造不方便, 难以封装以及稳定性不好的缺点, 从而为 DYSC 太阳能电池走向实际应用奠定良好基础. DYSC 太阳能电池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. 我们也开展 DYSC 电池研究, 获得单色光光电转化率达 48% 的 DYSC 电池, 取得较好的研究进展^[5].

1 DYSC 太阳能电池的基本结构及其原理

研究表明, 太阳光谱中紫外光波段占 4%, 可见光波段占 43%^[6]. TiO_2 是宽禁带半导体, 锐钛矿形 TiO_2 的禁带宽度为 3.1 eV, 吸收位于紫外区, 对可见光的吸收较弱. 但当 TiO_2 的表面吸附染料后, 借助于染料对可见光的良好响应, 可将吸收波段拓展到可见光区, 由此构造

收稿日期 2003-04-22

作者简介 吴季怀(1958-), 男, 教授, E-mail: jhwu@hqu.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(50082003); 福建省国际合作基金资助项目(20011006); 福建省自

染料敏化太阳能电池——DYSC^[7]. DYSC 是由透明导电玻璃、TiO₂ 多孔纳米膜、电解质溶液以及镀铂镜对电极构成的“三明治”式结构(图 1). DYSC 的光电转换在几个界面完成:(1) 染料和 TiO₂ 纳晶多孔膜组成的界面;(2) 染料分子和电解质构成的界面;(3) 电解质和对电极构成的界面. 光电转换机理为太阳光照射到电池上, 染料分子吸收太阳光能量, 使染料分子中的电子受激跃迁到激发态. 激发态的电子将会快速注入到 TiO₂ 导带中, 染料分子因失去电子变成氧化态. 注入到 TiO₂ 导带中的电子在 TiO₂ 膜中的传输非常迅速, 可以瞬间到达膜与导电玻璃的接触面, 并在导电基片上富集, 通过外电路流向对电极. 处于氧化态的染料分子, 由电解质(I^-/I_3^-)溶液中的电子供体(I^-)提供电子而回到基态, 染料分子得以再生. 电解质溶液中的电子供体(还原剂)在提供电子(I_3^-)以后, 扩散到对电极, 得到电子而还原. 从而, 完成一个光电化学反应循环, 也使电池各组分都回到初始状态. 这一过程在图 2 中给予了说明. 电子在多孔纳晶 TiO₂ 膜中的输运机理目前还不十分清楚^[8]. 主要有^[9]Weller 等提出的隧穿机理, Grazel 等提出的跳跃机理, Lindquist 等提出的扩散模型和 Konenkamp 发现的电子传输过程等. 各机理在一定范围内能解释某些实验现象, 但并不完善, 有待进一步研究.

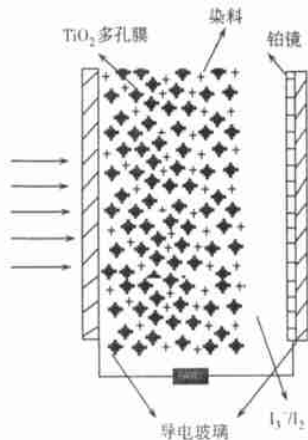


图 1 DYSC 太阳能电池结构

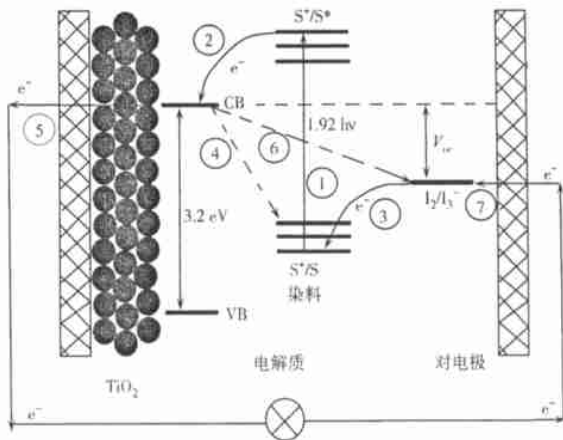


图 2 DYSC 太阳能电池的光转换原理示意图

图 2 表示在光照射 DYSC 后, 电池内的电子直接转移过程^[10]. (1) 染料分子的激发. (2) 染料分子中激发态的电子注入到 TiO₂ 的导带, CB 和 VB 分别表示 TiO₂ 的导带底和价带顶. 从图中可以看出染料分子的能带最好与 TiO₂ 的能带重叠, 这有利于电子的注入. (3) 染料分子通过接受来自电子供体 I^- 的电子, 得以再生. (4) 注入到 TiO₂ 导带中的电子与氧化态染料之间的复合, 此过程会减少流入到外电路中电子的数量, 降低电池的光电流. (5) 注入到 TiO₂ 导带中的电子通过 TiO₂ 网格, 传输到 TiO₂ 膜与导电玻璃的接触面后流入到外电路, 产生光电流. (6) 在 TiO₂ 中传输的电子与 I_3^- 间的复合反应. (7) I_3^- 离子扩散到对电极被还原再生, 完成外电路中电流循环. 其中, 过程(4), (6) 是造成光电流损失的原因. 因此要提高光电流, 须尽可能抑制过程(4), (6) 的发生.

染料有机分子具有分立的能级, 而半导体具有准连续能级. 实验表明, 电子在染料各激发态间的跃迁速率远远小于电子注入 TiO₂ 导带的速率, 因此处于激发态的电子主要注入到 TiO₂ 导带中. 此外, 由于 TiO₂ 纳晶膜特殊的传导性质, 过程(4), (6) 相对于过程(5) 来说, 都

是慢反应, 不处于支配地位. 染料分子激发态寿命越长, 越有利于电子注入到 TiO_2 导带. Γ_3 在对电极上的还原反应越快, 电流产生效率越高. 因此, 改善对电极的表面状况, 提高铂镜的催化性能利于提高电池的短路电流. 从图 2 中还可以看出, 从理论上说, 电池的开路电压 (V_{oc}) 为 TiO_2 费米能级与电解质的氧化还原电势之差.

2 影响 DYSC 太阳能电池转换效率的因素

2.1 敏化染料

敏化染料的研究是 DYSC 太阳能电池研究最重要的方面^[1,12]. 染料一般要符合以下条件. (1) 与 TiO_2 纳米晶半导体电极表面有良好的结合性能, 能够快速达到吸附平衡, 而且不易脱落. 这要求其分子中含有能与 TiO_2 结合的官能团, 如 $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 等. 羧基能与纳米 TiO_2 表面的羟基结合生成酯, 从而增强 TiO_2 导带 3d 轨道和染料 π 轨道电子的耦合, 电子云扩展到了 TiO_2 表面, 使电子转移更为容易. (2) 在可见光区有较强的、尽可能宽的吸收带, 以吸收更多的太阳光, 捕获更多的能量, 提高光电转换效率. (3) 染料的氧化态和激发态的稳定性较高, 且具有尽可能高的可逆转换能力, 即经过上百万次的可逆转换而不会分解. (4) 激发态寿命足够长, 且具有很高的电荷传输效率. 这将延长电子空穴分离时间, 对电子的注入效率有决定作用. (5) 有适当的氧化还原电势, 以保证染料激发态电子注入到 TiO_2 导带中, 即敏化染料能级与 TiO_2 能级匹配. (6) 敏化染料分子应含有大 π 键、高度共轭、并且有强的给电子基团^[3]. 这样染料分子的能级轨道, 才能与纳米 TiO_2 薄膜表面的 O^- 离子形成大的共轭体系, 使电子从染料转移到 TiO_2 薄膜更容易, 电池的量子产率更高. 目前使用的染料可分为 4 类. (1) 第一类为钌吡啶有机金属配合物^[4-18]. 这类染料在可见光区有较强的吸收, 氧化还原性能可逆, 氧化态稳定性高, 是性能优越的光敏化染料. 用这类染料敏化的 DYSC 太阳能电池保持着目前最高的转换效率. 其中就包括被称为“明星染料”的 $\text{cis-Ru}(\text{NCS})_2(\text{dcbpy})_2$ 染料, 结构式如图 3 所示, X 代表 SCN^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- 等基团, 但以 NCS^- 最好. 苯环上的 4 个羧基使它与 TiO_2 表面有很好的结合能力. 这使得光生电荷快速注入 TiO_2 导带, 达到有效的电荷分离. 在钌吡啶有机金属配合物中, 近几年来开发出一种新的“全黑染料”, 吸收带边扩展至 900 nm 左右. 因此, 该染料在整个可见光谱范围内有很好的吸收性能, 但它的光敏化性能并没有顺- $\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dcbpy})_2$ 高. 可见, 决定染料敏化性能不仅与染料对光谱的响应能力有关, 还有其它更重要、有待进一步深入研究的因素. (2) 第二类为酞菁和菁类系列染料^[9]. 酞菁是由 4 个异吡咯结合而成的十六环共轭体. 金属原子位于环中间, 与相邻的 4 个异吡咯相连. 在分子中引入磺酸基、羧酸基等能与 TiO_2 表面结合的基团后, 可用做敏化染料. 分子中的金属原子可为 Zn, Cu, Fe, Ti 和 Co 等, 图 4 是金属原子为 Zn 时酞菁分子的结构, 可表示为 ZnPc . 酞菁类染料很早就被用做光敏化剂. 它的化学性质稳定, 对太阳光有很高的吸收效率, 自身也表现出很好的半导体性质. 而且通过改变不同的金属可获得不同能级的染料分子, 这些都有利于光电转换. 近期研究表明, 其光电转换效率约为 4% 左右. (2) 第三类为天然染料^[20-22]. 自然界经过长期的进化, 演化出了许多性能优异的染料, 广泛分布于各种植物中, 提取它们的方法很简单. 因此近几年来, 很多研究者都在探索从天然染料或色素中筛选出适合于光电转换的染料. 植物的叶子具有光化学能转换的功能, 因此, 从绿叶中提取的叶绿素应有一定的光敏活性.

研究表明, Cu 叶绿素敏化纳米晶 TiO_2 膜在 630nm 处, 能达到 10% 的光电转换效率. 用它制得的太阳能电池总的光电转换效率为 2.6%. 从植物的花中提取的花青素也有较好的光电性能, 有望成为高效的敏化染料. 天然染料突出的特点是成本低, 所需的设备简单. 这提供了一种便

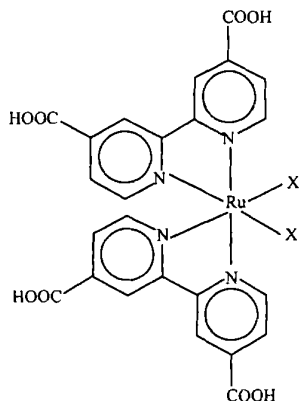


图3 cis- $\text{Ru}(\text{X})_2(\text{dcbpy})_2$ 结构式

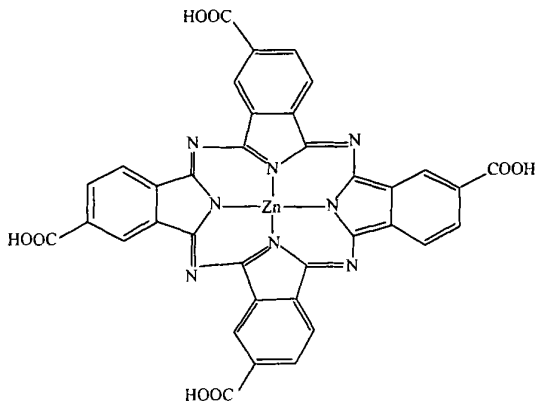


图4 ZnPc 结构式

捷的染料获取方法. (4) 第四类为固体染料. 利用窄禁带半导体对可见光良好的吸收^[23, 24], 可在 TiO_2 纳米多孔膜表面镀上一层窄禁带半导体膜. 例如 InAs 和 PbS , 利用其半导体性质和 TiO_2 纳米多孔膜的电荷传输性能, 组成多结太阳能电池. 窄禁带半导体充当敏化染料的作用, 再利用固体电解质组成全固态电池. 但窄禁带半导体严重的光腐蚀阻碍了进一步的应用, 有待进一步开发新的化合物半导体. 此种染料, 正处在理论设计阶段.

2.2 TiO_2 纳米多孔膜

TiO_2 纳米多孔膜具有孔隙率高, 比表面积大的优点. 应用于 DYSC, 一方面可吸收更多的染料分子; 另一方面薄膜内部晶粒间的互相多次反射, 使太阳光的吸收加强. 因此, 染料敏化 TiO_2 纳米晶半导体电极既可以保证高的光电转化量子效率, 又可以保证高的光捕获效率^[25]. 纳米 TiO_2 电极是太阳能电池的关键, 其性能直接关系到太阳能电池的效率^[26, 27]. 纳米 TiO_2 薄膜电极的制备方法很多, 包括溶胶凝胶法、水热反应法、溅射法、醇盐水解法、溅射沉积法、等离子喷涂法和丝网印刷法等. 纳米 TiO_2 的微观结构, 如粒径、气孔率对太阳能电池的光电转换效率有非常大的影响. 粒径太大, 染料的吸附率低, 不利于光电转换; 粒径太小, 界面太多, 晶界势垒阻碍载流子传输, 载流子迁移率低, 同样不利于光电转换. 对于目前所使用的纳米 TiO_2 , 其粒径多数在 100 nm 以下. 通过对不同膜厚的 TiO_2 薄膜电极的光电性质研究表明, 500 nm 左右的薄膜电极的光电性质最好. 但也有学者指出, TiO_2 薄膜的厚度与太阳能电池中所用的敏化染料及电解质有关. 对于特定的体系, 应通过实验确定最佳的膜厚度. 对 TiO_2 薄膜电极做一些化学处理, 可提高光电性能^[28, 29]. 例如通过用 TiCl_4 , HCl , H_2O_2 和异丙氧醇钛等处理, 可显著提高其光电性能. (1) 化学的处理改变了电极表面状况, 改善了纳米多孔网络微结构的电子扩散传输性能. (2) 改善了薄膜表面状态, 使表面能带更适合于电子的注入和传输. (3) 提高了表面态密度, 使 TiO_2 电极表面与染料分子之间结合力增大, 提高了电子的注入效率. (4) 使 TiO_2 表面得以活化, 表面粗糙度增大, 吸附的染料分子增多. (5) 改变了表面钛离子的浓度和状态, 与染料的结合更好, 利于电子的注入. 通过对 TiO_2 掺杂, 改变 TiO_2 的能级结构^[30-32].

使之更有利于电子转移,抑制电子-空穴复合,提高 DYSC 电池的光电性能.图 5 表示掺杂离

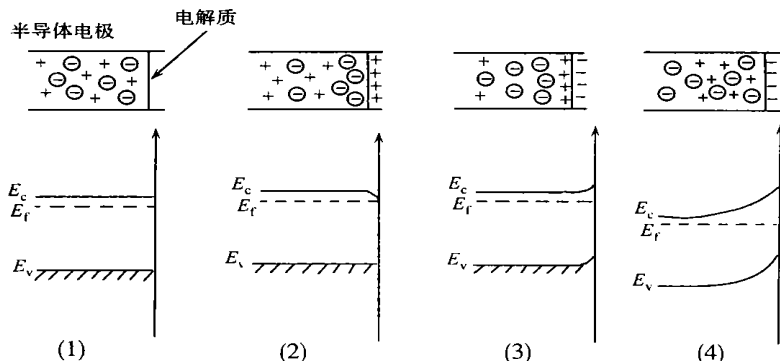


图5 TiO_2 薄膜-电解质溶液界面空间电荷层对 TiO_2 能带影响

子对空间电荷的影响.图 5(1) 未掺杂时, TiO_2 能级处于平带状态;图 5(2), (3) 为掺杂不同元素时,空间电荷层内电子与空穴分别移向半导体-溶液界面,使 TiO_2 能级发生不同程度的弯曲;图 5(4) 表示掺杂也会影响费米能级.目前,所掺杂的金属多为有催化性能的过渡金属元素和稀土元素,例如在 TiO_2 膜中掺杂 Zn 会明显提高电池的光电转换效率.但对于一些金属例如 Fe ,即使掺杂量很少,也会大大抑制电子的传输,显著降低电池的光电性能.复合膜也是当前半导体电极研究的一个重要方向^[63].将 TiO_2 与其它半导体化合物复合制成复合半导体膜^[63],以此来改善电池的性能.常用的半导体化合物有 CdS , ZnO , PbS 等.复合膜的形成改变 TiO_2 膜中电子的分布,抑制载流子在传导过程中的复合,提高电子传输效率,复合膜可能成为今后研究的一个重点.此外, TiO_2 膜晶粒的大小和有序程度,对电池的性能也有很大影响.研究发现,有序排列的晶粒有助于提高电池的光电转换效率和光电流.另 TiO_2 晶粒太大,由染料注入的电子的复合增大,电流产生效率变小.晶粒太小,由小尺寸效应产生的 TiO_2 导带能级变化,对电子的注入效率产生负面的影响,同时太小的晶粒也增加了电池的制作成本.

2.3 电解质

长期以来, DYSC 太阳能电池一直使用液态电解质^[64~36].液态电解质种类繁多,电极电势易于控制,但也存在一些缺点.(1) 液态电解质的存在易导致吸附在 TiO_2 薄膜表面的染料解吸,影响电池的稳定性.(2) 溶剂会挥发,可能与敏化染料作用导致染料发生光降解.(3) 密封工艺复杂,密封剂也可能与电解质反应,因此所制得的太阳能电池不能存放很久,一般不超过 7 d.(4) 电解质本身不稳定,易发生化学变化,从而导致太阳能电池失效.要使 DYSC 走向实用,须首先解决电解质问题.固体电解质是解决上述问题的有效途径之一^[67].1995 年, Tennakone^[63]等人以 P-CuI 为电解质制备全固态电池,在太阳光照射下得到了 $1.5 \sim 2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流.图 6 为 1998 年 Gratzel 等人用 OMeTAD 作的固体电解质,得到单色光电转换

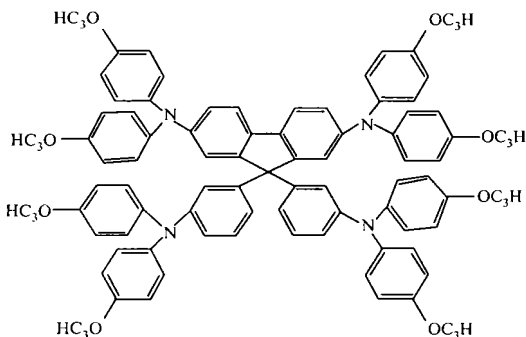


图6 OMeTAD 结构式

效率高达 33% 的电池. 有报道说, 芳香苯胺化合物等也可用做固体电解质. 现在所使用的固体电解质多为 p 型半导体材料. 其所要满足的一般条件是在可见光区(染料吸收范围)内必须是透明的, 不会使所吸附的染料发生溶解或降解, 能级与 TiO_2 能级以及染料能级相匹配. 与液体电解质相比, 固体电解传输效率要低很多, 这是由固体本身的物理性质所决定的. 因此对于电解质, 要有新的观点. 探索全新的 DYSC 电池的结构, 从本质上克服液体电解质和固体电解质所带来的问题.

3 有机太阳能电池

与 DYSC 同时进行的还有一类很重要的太阳能电池——有机太阳能电池. 它始于 80 年代初期, 具有成本低、重量轻、光谱响应宽、便于大面积工业化生产, 以及可进行分子水平设计等优点, 20 多年的研究, 已取得了很大进展. 目前, 此类太阳能电池的最高光电转换效率达到 3.5%^[68~40]. 有机太阳能电池一般是由电子供体/电子受体(D/A)组成的单层或多层结构. 电子供体为有机导电高分子聚合物或敏化染料, 如 PPV 及其改性衍生物; 电子受体为非金属, 如 C_{60} ; 载流子传输介质为金属或半导体化合物, 如 Al, Ca 等. 光电转换是在 D/A 界面完成的, 因此电池可以做的很薄. 有机太阳能电池的研究主要集中在设计具有高光电转换效率的 D/A 结构上, 这是提高整个电池效率的关键. 由于可用做电子供体和受体的物质有很多种, 所以有机太阳能电池的种类很多. 从电池的结构分类, 主要有以下 3 种.

3.1 单层结构电池^[61~43]

单层结构电池也称为肖脱基势垒(Schottky-Barrier)电池, 这是有机太阳能电池的雏形. 主要由导电高聚物、有机金属酞菁化合物和钌吡啶做电子供体, 半导体或金属作为电子受体及电子传输或收集材料. 如 $\text{Al}/\text{PPAF}/\text{ITO}$, $\text{Ag}/\text{CdS-EBBB}/\text{ITO}$ 等. 这种电池的结构简单, 易于制作. 但其光的吸收效率不高, 光电转换效率很低, 通常不会超过 0.1%. 由于它本身存在的设计缺陷, 没有有效地抑制电子-空穴复合的结构, 以及低的光能利用效率, 因此它的光电转换效率很难有大的提高. 它不代表太阳能电池的研究方向.

3.2 双层结构电池^[63~47]

双层结构电池是由电子供体/电子受体组成的 p-n 异质结太阳能电池. 它在单层有机太阳能电池的基础之上引入抑制电子-空穴复合的结构, 大幅度地提高了电池的量子产率, 使有机太阳能电池的转换效率有质的飞跃. 目前, 此种结构有机太阳能电池的光电转换效率超过了 1%, 结构如图 7 所示. 导电高聚物作为电子供体, C_{60} 作为电子受体, 由 Al 或 Ca 形成的内建电场促使电子-空穴对有效的分离. 目前所研究的有机太阳能电池多基于此. PPV 及其衍生物是性能优良的半导体高聚物, 已在电致发光方面得到了广泛的应用, 具有许多优异的性能; C_{60} 具有奇妙结构和性能. 这两种物质的引入促进了有机太阳能电池的发展, 成为有机太阳能电池的研究热点. 光电效率较高的有机太阳能电池中经常使用 PPV 和 C_{60} , 例如 $\text{ITO}/\text{MD-MO-PPV}/\text{PCBM}/\text{Al}(0.8\%)$, $\text{ITO}/\text{MEH-PPV}+\text{C}_{60}/\text{Al}(\text{Ca})(1.2\%)$. 但双层结构电池也存在缺陷, 由于单层 D/A 结构, 光吸收和利用效率很低, 光电转换率进一步提高难. 如何增大 D/A 结的厚度同时又不会引起电子-空穴的复合将是今后研究的重点. 此外, 合成新的高分子半导体材料也是今后研究方向.

3.3 多层结构电池^[48]

多层结构电池近年来研究比较多, 转换效率较高, 是目前有机太阳能电池研究的前沿. 这类电池是对双层结构电池的优化, 充分利用了有机分子能级可设计的特点, 合成了能级相匹配的有机导电高分子化合物, 再依电子传输与电荷分离的需要组成 D/A 结(图 8). 在双层电池间多加入了一层有机半导体物质, 相当于增厚了 D/A 结, 增大了光吸收系数, 因此转换效率有

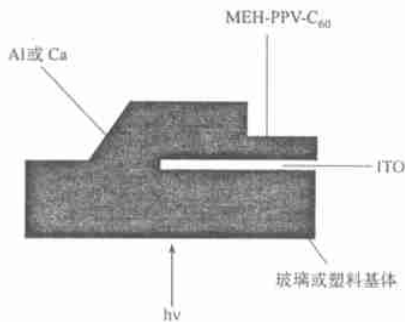


图7 双层有机太阳能电池

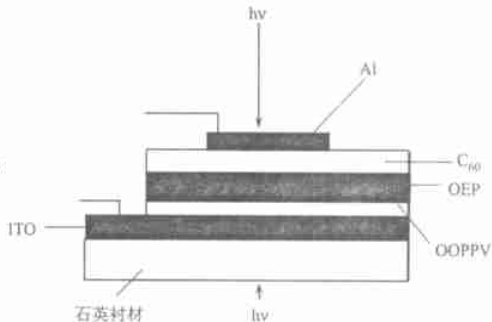


图8 多层有机体异质结太阳能电池

很大提高. 目前此种结构的电池最高光电转换效率达 3.5%, 这种电池中采用了多达 5 层的结构. 近年来, 主要研究的有 Al/PV/HD/MC/Au, ITO/MDMO-PPV-PCBM (质量比 0.25)/C₆₀/Al, ITO/Ooct-OPV5-C₆₀/Al 等. 这类电池制作过程复杂, 影响因素很多. 虽增大了光吸收系数, 但组成电池层数的增多也会增大电子传输时与空穴复合的机率. 如何进一步优化电池的结构, 将是今后的主要研究任务. 有机太阳能电池虽具有许多半导体硅太阳能电池不可比拟的优点, 例如易成膜、柔韧性好等. 但有机高分子物质应用到太阳能电池后其固有的低电导率, 极化率小的缺陷是难以克服的, 也是对太阳能电池极为不利的. 因此, 如何对有机高分子半导体改性将是有机太阳能电池研究的主要任务.

4 今后的工作

染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池(DYSC), 作为一种高效价廉的太阳能电池, 受到了各国科学家的广泛关注. 综观其研究发展的现状, 今后有 5 个方面工作需进一步研究. (1) 纳米 TiO_2 膜的制备. 电子在纳米晶 TiO_2 网格中的传输过程中与电子受体的复合会引起电流损失, 这个问题在电极面积放大时尤为严重. 因此, 需要在探索电极微结构与光电性质的基础上, 优化纳米晶膜, 使注入电子在传输过程中的损失达到最小. 探索多种半导体的复合膜是今后的主要研究内容. (2) 提高电池的开路光电压. 到目前为止, 有关光电压的本质及主要影响因素的研究报道较少, 仍不知内在机理. 现在所制得 DYSC 的开路电压较低, 一般都小于 1 V. 这限制了在实际中应用. 如何提高开路电压将是今后研究的一个方向. 提高开路电压将会大幅度的提高光电转换效率. (3) 敏化染料. 这将是今后的研究重点. 由于单一染料不可能在整个可见光区都有强吸收, 因此今后可以利用几种染料的共敏化作用, 设计合成全光谱吸收的黑染料. 这可以使电池充分利用太阳光, 提高总的效率. (4) 固体空穴传输材料的研究. 利用固体空穴传输材料代替液体电解质将是今后的研究重点, 也是 DYSC 太阳能电池实用化的前提. (5) 对电子注入和传输的内在机理进行更为深入的研究, 建立数学模型. 这将有助于更好的优化电池.

设计出更有利于光吸收、电子注入和传输的 DYSC 太阳能电池,也为 DYSC 太阳能电池走向实用化奠定坚实的基础。总之, DYSC 具有低的成本,简单的制作工艺。这是其它种类的太阳能电池无法比拟的。虽然目前还存在一些问题,但随着技术的不断进步,其良好的应用前景必将凸现出来,必将走向实用化。这将有助于解决人类的能源需求。

参 考 文 献

- Regan O, Grazel M. A low cost and high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353: 737~740
- Nazeetuddin M K, Grazel M. Conversion of light to electricity by *cis*- $\text{X}_2\text{Bis}(2, 2'\text{-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate})$ ruthenium charge-transfer sensitizers ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 6 382~6 390
- Cherepy N J, Smestad G P, Grazel M. Calculation of the photocurrent-potential characteristic for regenerative, sensitized semiconductor electrodes [J]. *Phys. Chem. (B)*, 1997, 101: 342~351
- Bach U, Lupo D, Grazel M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cell with high photon-to-electron conversion efficiencies [J]. *Nature*, 1998, 395: 583~585
- 范乐庆, 吴季怀, 黄昀 等. 染料敏化太阳能电池的二氧化钛膜性能研究 [J]. *感光科学与光化学*, 2003, (5): 231~237
- Zhu Zhigang, Yang Jinhua, Kazuhiro S, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst [J]. *Nature*, 2001, 414: 625~627
- Smestad G P, Grazel M. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter [J]. *Journal Chemical Education*, 1998, 75: 752~756
- Svetlana L, Joseph T H. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on glass substrates [J]. *Chemical Physical Letter*, 2000, 10: 91~101
- Solbrand A, Lindstrom H, Rensmo H, et al. Dye-based donor/acceptor solar cells [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 2 514~2 522
- Guo Zhao, Kazuka H. Dye-sensitized photoelectrochemical solar cells with polyacrylonitrile based solid polymer electrolytes [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 340: 125~131
- 张 莉, 任焱杰. 菁类染料敏化的固态纳米 TiO_2 光电化学电池 [J]. *高等化学学报*, 2001, (7): 1 105~1 107
- 张东社. 纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极的化学处理 [J]. *科学通报*, 2000, (5): 929~932
- Tennakone K. A dye-sensitized nano-porous solid state photovoltaic cell [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1995, (10): 1 689~1 693
- Grazel M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells [J]. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2000, (8): 171~185
- Ishiwaki T, Inoue H, Makishima A. Transport and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 1 669~1 674
- Hinsch A, Kroon J M. New photoelectrochromic device [J]. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2001, (9): 425~438
- Pivovarov A P, Kaplunov M G, Yakushchenko I K. Nanostructure ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2002, 51: 67~71
- Ma T, Inoue K, Noma H, et al. Observation of photoinduced electron transfer in dye/semiconductor

- colloidal systems with different coupling strengths [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21: 1 013 ~ 1 014
- 19 James C, Hideo T. Fabrication of solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells combined with polypyrrole [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2000, (12): 207 ~ 218
 - 20 Moon I S, Kim D S, Lee S H. Electron transfer via organic dyes for solar conversion [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2001, (12): 137 ~ 143
 - 21 Srikanth K, Marathe V R, Manoj K. Role of electronic structure of ruthenium polypyridyl dyes in the photoconversion efficiency of dye-sensitized solar cells: Semiempirical investigation [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2002, 89: 535 ~ 549
 - 22 Grazel M. Sol-gel processed TiO₂ films for photovoltaic applications [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001, 22: 7 ~ 13
 - 23 Wang Yanqin, Huang Yanzhong, Cao Humin. The photoelectrochemistry of transition metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes and higher solar cell conversion efficiency based on Zn²⁺-doped TiO₂ electrode [J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34: 2 773 ~ 2 779
 - 24 Labuhn D, Kabelac S. The spectral directional emissive of photovoltaic surfaces [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2001, 22 (5): 1 577 ~ 1 592
 - 25 Ana F, Nogueira M, Paoli D. A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an electrometric electrolyte [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, (61): 135 ~ 141
 - 26 McConnell R D. Assessment of the dye-sensitized solar cell [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, (6): 273 ~ 295
 - 27 Fernando C A N, Kumarawadu I. Crystal violet dye-sensitized photocurrent by participation of surface states on p-CuSCN photocathode [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, 58: 337 ~ 347
 - 28 Ferber J, Luther J. Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 54: 265 ~ 275
 - 29 范乐庆, 吴季怀, 黄昀 等. 阴极修饰对染料敏化 TiO₂ 太阳能电池性能的影响 [J]. *电子元件与材料*, 2003, (5): 1 ~ 4
 - 30 Dai Huihua, Zhang Hong. Dye-sensitized anatase titanium dioxide nanocrystalline with (0 0 1) preferred orientation induced by longmuir-blodgett monolayer [J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 363: 509 ~ 514
 - 31 Wu Jihuai, Lin Jianming, Tsugio S. Synthesis and photocatalytic properties of layered HNbWO₆/ (Pt, CdO. 8ZnO. 2S) nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, (12): 3 343 ~ 3 347
 - 32 Wu Jihuai, Satoshi U, Tsugio S. Synthesis and photocatalytic properties of HNbWO₆/ TiO₂ and HNbWO₆/Fe₂O₃ nanocomposites [J]. *J. of Photochem. and Photobio. (A): Chem.*, 1999, 128: 129 ~ 133
 - 33 Tennakone K, Bandaranayake P K M, Jayaweera P V V. Dye-sensitized composite semiconductor nanostructures [J]. *Physica (E)*, 2002, 14: 190 ~ 196
 - 34 Hu Jianjun, Lindstro H, Hagfeldt A. Dye-sensitized nanostructure tandem cell-first demonstrated cell with a dye-sensitized photocathode [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 62: 265 ~ 273
 - 35 Tennakone K, Bandara J. Photocatalytic activity of dye-sensitized tin (IV) oxide nanocrystalline particles attached to zinc oxide particles: Long distance electron transfer via ballistic transport of electrons across nanocrystalline [J]. *Applied Catalysis (A): General*, 2001, 208, 335 ~ 341
 - 36 Eichberger R, Wiling F. Optoelectronic studies in nanocrystalline silicon schottky diodes obtained by hot-wire CVD [J]. *Chem. Phys.*, 1990, 141: 159 ~ 167
 - 37 Winder C, Matt G, J. Hummelen C. Sensitization of low bandgap polymer bulk heterojunction solar

cells [J]. Thin Solid Films, 2002, 403: 373 ~ 379

- 38 Gebeyehu D, Maennig B, Drechsel J. Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, (9): 262 ~ 274
- 39 Pawel W, Pierre H A, Laurence L. Conjugated polymers based on new thienylene-PPV derivatives for solar cell applications [J]. Electrochemistry Communications, 2002, (4): 912 ~ 916
- 40 Geens W, Shaheen S E, Wessling B. Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent [J]. Organic Electronics, 2002, (3): 105 ~ 110
- 41 Geens W, Poortmans J, Suresh C. Analytical study of PPV-oligomer and C60-based devices for optimizing organic solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 61: 43 ~ 51
- 42 Pacios R, Bradley D D C. Charge separation in ployfluorene composites with internal donor/acceptor heterojunction [J]. Synthetic Metals, 2002, 127: 261 ~ 265
- 43 Dittmer J J, Lazzaroni R, Leclerc P. Crystal network formation in organic solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 61: 53 ~ 61
- 44 Petritsch K, Dittmer J J, Marsaglia E A. Dye-based donor/acceptor solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 61: 63 ~ 72
- 45 Aernouts T, Geens W, Poortmans J. Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunction [J]. Thin Solid Films, 2002, 403 ~ 404: 297 ~ 301
- 46 Jean M, Nunzi C R. Organic photovoltaic materials and devices [J]. Physique, 2002, (3): 523 ~ 542
- 47 Kohshin T, Noriko K. Three-layer organic solar cell with high-power conversion efficiency of 3.5% [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 61: 403 ~ 416
- 49 Aernouts T, Geens W, Poortmans J. Analysis and simulation of the IV-characteristics of PPV-oligomer based Schottky diodes [J]. Synthetic Metals, 2001, 122: 153 ~ 155

Progress in the Study of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell

Wu Jihuai Hao Sancun Lin Jianming Huang Yunfang

(College of Mater. Sci & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract Beginning with a survey of structure and principle of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell, the authors inquire into key factors influencing the efficiency of its conversion from light to electricity such as film of TiO₂ and sensitized dye and electrolyte; and moreover, discuss organic solar cell and the way forward of its study.

Keywords solar cell, dye-sensitized, TiO₂, nano thin-film