
第一章 染料敏化纳米晶太阳能电池的历史发展及研究现状¹⁻²

法国科学家 Henri Becquerel 于 1839 年首次观察到光电转化现象³，但是直到 1954 年第一个可实用性的半导体太阳能电池的问世，“将太阳能转化成电能”的想法才真正成为现实⁴。在太阳能电池的最初发展阶段，所使用的材料一般是在可见区有一定吸收的窄带隙半导体材料，因此这种太阳能电池又称为半导体太阳能电池。尽管宽带隙半导体本身捕获太阳光的能力非常差，但将适当的染料吸附到半导体表面上，借助于染料对可见光的强吸收，也可以将太阳能转化为电能，这种电池就是染料敏化太阳能电池。1991 年，瑞士科学家 Grätzel 等人首次利用纳米技术将染料敏化太阳能电池中的转化效率提高到 7%⁵。从此，染料敏化纳米晶太阳能电池(即 Grätzel 电池)随之诞生并得以快速发展。

1.1 基本概念

1.1.1 大气质量数⁶

对一个具体地理位置而言，太阳对地球表面的辐射取决于地球绕太阳的公转与自转、大气层的吸收与反射以及气象条件（阴、晴、雨）等。距离太阳一个天文单位处，垂直辐射到单位面积上的辐照通量（未进入大气层前）为一常数，称之为太阳常数。其值为 $1.338\sim 1.418\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ，在太阳电池的计算中通常取 $1.353\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

太阳光穿过大气层到达地球表面，受到大气中各种成分的吸收，经过大气与云层的反射，最后以直射光和漫射光到达地球表面，平均能量约为 $1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。一旦光子进入大气层，它们就会由于水、二氧化碳、臭氧和其他物质的吸收和散射，使连续的光谱变成谱带。因此太阳光光谱在不同波长处存在许多尖峰，特别是在红外区域内。现在通过太阳模拟器，在室内就能够得到模拟太阳光进行试验。在太阳辐射的光谱中，99%的能量集中在 $276\sim 4960\text{ nm}$ 之间。由于太阳入射角不同，穿过大气层的厚度随之变化，通常用大气质量（air mass, AM）来表示。并规定，太阳光在大气层外垂直辐照时，大气质量为 AM0，太阳入射光与地面的夹角为 90° 时大气质量为 AM1。其他入射角的大气质量可以用入射光与地面的夹角 θ 的关系表达，即 $AM = 1/\cos\theta$ 当太阳的天顶角 θ 为 48.19° 时为 AM1.5。海平面上任意一点和太阳的连线与海平面的夹角叫天顶角。一般在地面应用的情况下，如无特殊说明，通常是指 AM1.5 的情况。

1.1.2 光电转化效率

光电转化效率,即入射单色光子-电子转化效率(monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, 用缩写 IPCE 表示)

，定义为单位时间内外电路中产生的电子数 N_e 与单位时间内的入射单色光子数 N_p 之比.其数学表达式见公式(1.1):

$$IPCE = 1240 I_{sc} / (\lambda P_{in}) \quad (1.2)$$

其中 I_{sc} 、 λ 和 P_{in} 所使用的单位分别为 $\mu A cm^{-2}$ 、nm 和 $W m^{-2}$ 。

从电流产生的过程考虑, $IPCE$ 与光捕获效率(light harvesting efficiency) LHE (λ)、电子注入量子效率 ϕ_{inj} 及注入电子在纳米晶膜与导电玻璃的后接触面(back contact)上的收集效率 ϕ_c 三部分相关。见公式(1.3):

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \phi_c = LHE(\lambda) \times \phi(\lambda) \quad (1.3)$$

其中 $\phi_{inj} \times \phi_c$ 可以看作量子效率 $\phi(\lambda)$ 。由于 $0 \leq LHE(\lambda) \leq 1$ ，所以对于同一体系, $IPCE(\lambda) \leq \phi(\lambda)$ 。两者相比, $IPCE(\lambda)$ 能更好地表示电池对太阳光的利用程度,因为 $\phi(\lambda)$ 只考虑了被吸收光的光电转化,而 $IPCE(\lambda)$ 既考虑了被吸收光的光电转化又考虑了光的吸收程度。譬如,若某电极的光捕获效率为 1%,而实验测得量子效率 $\phi(\lambda)$ 为 90%,但其 $IPCE(\lambda)$ 只有 0.9%。作为太阳能电池,必须考虑所有入射光的利用,所以用 $IPCE(\lambda)$ 表示其光电转化效率更合理;作为 LB 膜或自组装膜敏化平板电极的研究主要用来筛选染料而不太注重光捕获效率,所以常用 $\phi(\lambda)$ 表示光电转化效果。在染料敏化太阳能电池中, $IPCE(\lambda)$ 与入射光波长之间的关系曲线为光电流工作谱。

1.1.3 $I-V$ 曲线

光电流工作谱反映了染料敏化半导体电极在不同波长处的光电转化情况,它反映了电极的光电转化能力。而判断染料敏化太阳能电池是否有应用前景的最直接方法是测定电池的输出光电流和光电压曲线即 $I-V$ 曲线。典型的 $I-V$ 曲线示于图 1.1 中。下面介绍有关太阳能电池的性能参数。短路光电流(Current of Short Circuit, I_{sc}): 电路处于短路 (即电阻为零) 时的光电流称为短路光电流; 开路光电压(Voltage of Open Circuit, V_{oc}): 电路处于开路 (电阻为无穷大) 时的光电压称开路光电压; 填充因子(Fill Factor, FF): 电池具有最大输出功率 (P_{opt}) 时的电流 (I_{opt}) 和电压 (V_{opt}) 的乘积与短路光电流和开路光电压乘积的比值称为填充因子。

$$FF = P_{opt} / (I_{sc} \times V_{oc}) = (I_{opt} \times V_{opt}) / (I_{sc} \times V_{oc}) \quad (1.4)$$

光能-电能转化效率(η): 电池的最大输出功率与输入光功率(P_{in})的比值称为光能-电能转化效率,又叫能量转化效率。

$$\eta = P_{opt} / P_{in} = (FF \times I_{sc} \times V_{oc}) / P_{in} \quad (1.5)$$

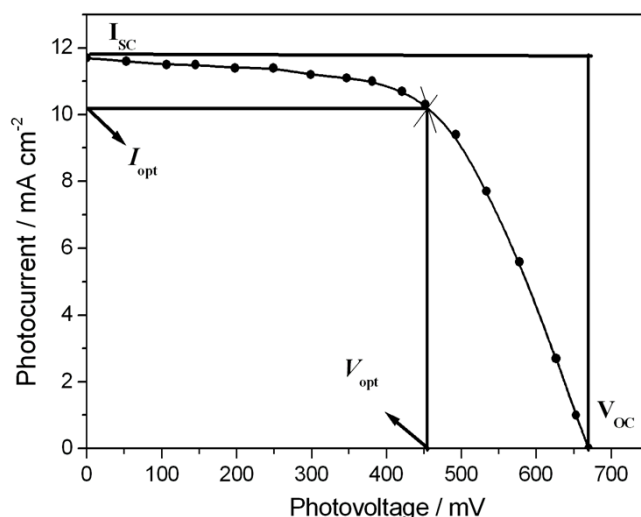


图 1.1 染料敏化纳米晶太阳能电池的 $I-V$ 曲线

从图 1.1 可以看出，短路光电流为 $I-V$ 曲线在纵坐标上的截距，而开路光电压为曲线在横坐标上的截距。短路光电流为电池所能产生的最大电流，此时的电压为零。开路光电压为电池所能产生的最大电压，此时的电流为零。曲线的拐点(x)对应着最大输出功率时的电流和电压，另外该点所对应的矩形面积即为最大输出功率。具有短路光电流和开路光电压值的那一点（实际上没有这一点）所对应的矩形面积为电池理论上所能产生的最大功率。拐点所对应的面积（实际产生的最大功率）与最大面积（理论功率）之比即为填充因子。很显然，它是影响电池输出性能的一个重要参数。短路光电流和开路光电压是电池最重要的参数，较高的短路光电流和开路光电压值是产生较高能量转化效率的基础。对于短路光电流和开路光电压都相同的两个电池，制约其效率大小的参数就是填充因子，填充因子大的能量转化效率就高。习惯上，将白光下的能量转化效率称为总能量转化效率，而单色光下的能量转化效率用 $\eta(\lambda)$ 表示。

1.2 染料敏化纳米晶太阳能电池的结构及工作原理

1.2.1 结构

染料敏化纳米晶太阳能电池主要可以分为三部分：工作电极、电解质和对电极。在导电基底上制备一层多孔半导体膜，然后再将染料分子吸附在多孔膜中，这样就构成工作电极。电解质可以是液态的，也可以是准固态或固态的。对电极一般是镀有一层铂的导电玻璃。

1.2.2 工作原理

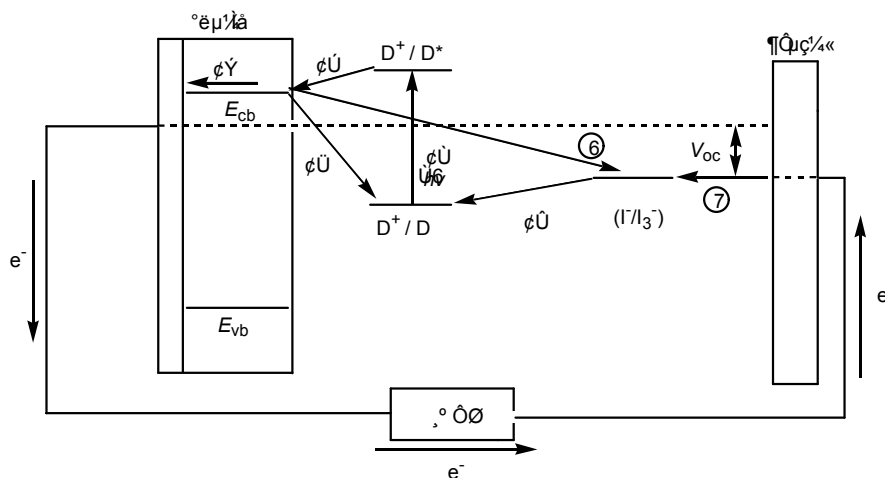


图 1.2 染料敏化二氧化钛纳米晶电池中电流产生机理示意图

图 1.2 为染料敏化二氧化钛纳米晶电池中电流产生机理示意图⁷。在光电流产生过程中，电子通常经历以下七个过程：

①染料(D)受光激发由基态跃迁到激发态(D*):



②激发态染料分子将电子注入到半导体的导带中(电子注入速率常数为 k_{inj}):



I⁻离子还原氧化态染料可以使染料再生:



导带中的电子与氧化态染料之间的复合(电子回传速率常数为 k_b):



导带(CB)中的电子在纳米晶网络中传输到后接触面(back contact, 用 BC 表示)后而流入到外电路中:



⑥纳米晶膜中传输的电子与进入二氧化钛膜孔中的 I₃⁻离子复合(速率常数用 k_{et} 表示):



⑦I₃⁻离子扩散到对电极(CE)上得到电子再生:



染料激发态的寿命越长，越有利于电子的注入,而激发态的寿命越短，激发态分子有可能来不及将电子注入到半导体的导带中就已经通过非辐射衰减而跃迁到基态。②、④两步为决定电子注入效率的关键步骤。电子注入速率常数(k_{inj})与逆

反应速率常数(k_b)

)之比越大(一般大于 3 个数量级),电荷复合的机会越小,电子注入的效率就越高。 I^- 离子还原氧化态染料可以使染料再生,从而使染料不断地将电子注入到二氧化钛的导带中。 I^- 离子还原氧化态染料的速率常数越大,电子回传被抑制的程度越大,这相当于 I^- 离子对电子回传进行了拦截(interception)。步骤⑥是造成电流损失的一个主要原因,因此电子在纳米晶网络中的传输速度(步骤⑤)越大,而且电子与 I_3^- 离子复合的速率常数 k_{et} 越小,电流损失就越小,光生电流越大。步骤③生成的 I_3^- 离子扩散到对电极上得到电子变成 I^- 离子(步骤⑦),从而使 I^- 离子再生并完成电流循环。

在常规的半导体太阳能电池(如硅光伏电池)中,半导体起两种作用:其一为捕获入射光;其二为传导光生载流子。但是,对于染料敏化太阳能电池,这两种作用是分别执行的^[7]。首先光的捕获由敏化剂完成,受光激发后,染料分子从基态跃迁到激发态(即电荷分离态)。若染料分子的激发态能级高于半导体的导带底能级,且二者能级匹配,那么处于激发态的染料就会将电子注入到半导体的导带中。注入到导带中的电子在膜中的传输非常迅速,可以瞬间到达膜与导电玻璃的后接触面(back contact)而进入外电路中。除了负载敏化剂外,半导体的主要功能就是电子的收集和传导。理论上,电池的光电压为光照时 TiO_2 的准费米能级与电解质溶液中氧化还原电对的能斯特电位之差⁵⁻⁸。

1.3 二氧化钛纳米晶电极的引入

由于单晶半导体表面能够吸附的染料分子很少,人们无法同时提高量子效率和光捕获效率,从而制约了染料敏化太阳能电池研究的发展。1985年随着瑞士科学家 Grätzel 首次使用高表面积半导体电极(如二氧化钛纳米晶电极)进行敏化作用研究⁹,这个问题便得到了解决。纳米晶半导体膜的多孔性使得它的总表面积远远大于其几何表面积。例如 $10\mu m$ 厚的二氧化钛膜(构成膜的粒子直径为 $15\sim 20\text{ nm}$),其总表面积可以增大约 1000 倍⁵。单分子层染料吸附到纳米晶半导体电极上,由于其巨大表面积可以使电极在最大吸收波长附近捕获光的效率达到 100%。所以染料敏化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,从这个角度看,二氧化钛纳米晶电极的应用使得染料敏化太阳能电池的研究进入了一个全新的时代,大大推动了光电转化研究的发展。

二氧化钛是一种资源丰富、安全无毒、化学性质稳定的半导体材料。其晶型有金红石、锐钛矿、板钛矿三种。金红石的禁带较窄(3.0 eV),光腐蚀性较强,而锐钛矿的禁带较宽(3.2 eV),所以它的稳定性较好,适合于做染料敏化太阳能电池中的半导体材料。在光照下,价带电子被激发至导带,同时在价带上形成空穴。由于电子在半导体内的复合,且锐钛矿的禁带宽度为 3.2 eV ,只能吸收波长小于 380

nm 的紫外光，因此光电转换效率低。必须将二氧化钛表面光谱特征敏化，增大对太阳光的响应，从而提高光电转换效率。其中一个重要方法就是将光敏材料（即有色的有机或无机化合物）经化学吸附或物理吸附在高比表面的二氧化钛半导体上使宽能隙的二氧化钛半导体表面敏化。经敏化后的二氧化钛具有如下效果：一方面不仅二氧化钛薄膜表面吸附单层敏化剂分子，海绵状二氧化钛薄膜内部也能吸附更多的敏化剂分子，因此太阳光在粗糙表面内多次反射，可被敏化剂分子反复吸收，提高了太阳光的利用率。另一方面敏化作用能增加光激发过程的效率，扩展激发波长至可见光区域，达到提高光电转换效率的目的。在染料敏化太阳能电池中，电极半导体本身不需要被激发，它只是起着传导电子的作用，这主要决定于染料与半导体的能级是否匹配。所以二氧化钛是染料敏化太阳能电池中一个非常合适的半导体材料。

制备纳米晶二氧化钛颗粒有许多种方法，如惰性气氛缩合¹⁰、高温 TiCl_4 氧化¹¹、金属的氧化-水热合成¹²、化学气相沉积¹³以及溶胶-凝胶法¹⁴。其中溶胶-凝胶法是最常采用的一种方法。通过控制前驱体化学和合成条件可以调节胶体组成以及微结构，并且在低温条件下就能够制备均相、亚稳定的结构。同时，由于胶体粒子尺寸一般在 1 到 100 纳米，恰好可以满足制备纳米晶电极的要求。溶胶-凝胶法制备二氧化钛纳米粒子时，先将烷氧基钛或四氯化钛水解后，再进行水热处理。水热处理后的二氧化钛粒子可以制备二氧化钛膜电极。可以用一根玻璃棒在导电玻璃(平行的两边贴上胶带以保留电接触部分)上展涂(spreading)胶体，或者直接在导电玻璃上进行旋涂(spin coating)。然后将涂好的膜进行简单的烧结，就可形成具有三维网状结构的纳米晶膜。膜的厚度取决于胶体的浓度和胶带的厚度。习惯上用粗糙因子(roughness factor)，即膜的总表面积与其几何面积之比)表示总表面积的大小。粗糙因子越大，吸附量越大，光捕获效率越高。利用胶体涂膜再进行烧结，简便易行，制备的纳米晶膜具有良好的光学透明性。

二氧化钛纳米晶电极的微结构对光电转化性质的影响可以从以下三个方面来讨论¹⁵：首先，对于具有相同表面积的电极，孔径大小显著影响光电转化性质，特别是在高光强下。在低光强下(如 1/10 模拟太阳)，传质动力学速度足以满足染料的再生，因此在低光强下，孔径大小对光电转化性质的影响不大。在强光下(如一个模拟太阳)，传质动力学速度往往不能完全满足染料分子的再生，所以强光下，孔径大小对光电性质的影响较大。实验证明当平均孔径从 4 nm 增加到 20 nm，十分之一模拟太阳光照射下，效率从 4.72% 增加到 4.9%，而在一个模拟太阳光照射下，效率从 3.38%

增加到 5%。造成上述结果的主要原因是，小孔吸附染料后，余下的空间就比较小了，这将大大降低电解质在孔中的扩散速度，电流产生效率因此大幅度下降。其次，太阳能电池所产生的电流与二氧化钛电极所吸附的染料分子数直接相关，所以一般来讲，表面积越大，光生电流越大，这也是纳米晶电极大大优越于平板电极的主要原因。当然，溶剂的粘度和电解质的浓度也会影响传质动力学。第三，孔隙度（porosity，孔的体积与膜材料的总体积之比）对光电转化性质的影响很大。对于具有相同厚度和表面积膜，孔隙度越小，光生电流越大，反之亦然。这是因为孔隙度越大，单位面积二氧化钛膜所含有的二氧化钛质量越小，单位面积膜所具有的表面积也越小。表面积减小，所吸附的染料分子数自然减小，光生电流及总能量转化效率因此下降。

研究表明，二氧化钛薄膜中存在着大量的表面态，表面态能级位于禁带之中，是局域的，这些局域态构成陷阱，束缚了电子在薄膜中的运动，使得电子在薄膜中的传输时间增大。电子在多孔薄膜中停留的时间越长，和电解质的复合的概率就越大，导致暗电流增加，从而降低了染料敏化纳米晶太阳能电池总的光电转换效率¹⁶。为了提高太阳光的利用率及光电转换率，利用复合、掺杂等方法对半导体进行修饰。

在TiO₂ 电极的基础上，研究者又做了很多有价值的研究工作。这主要包括：(1) 对TiO₂ 进行离子掺杂，掺杂离子能在一定程度上影响TiO₂ 电极材料的能带结构，使其朝有利于电荷分离和转移、提高光电转化效率的方向移动，目前掺杂离子主要是过渡金属离子或者稀土元素¹⁷；(2) 在TiO₂ 纳米晶薄膜表面复合上一定厚度的其他半导体化合物薄膜。常用的半导体化合物有CdS、ZnO、PbS 等。复合膜的形成改变TiO₂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¹⁸。例如：2001年，我们小组利用ZnO膜包裹的TiO₂，使得电池的总光电转化效率较未改性之前提高了27.3%，达到9.8%¹⁹。

除了电极改性以外，电极形貌结构的设计基本停留在Grätzel 等人最初报道的纳米多孔膜阶段。实际上，Grätzel曾经指出，垂直于TCO 导电玻璃表面的高度有序纳米阵列电极材料可能比现有的多孔电极材料更有优势²⁰。其理由是：（1）纳米阵列电极材料增加光子的散射，增加了光子在电极材料中的传输路径，有利于增强光的吸收；（2）纳米阵列电极材料由于具有有序结构，且垂直于电极表面，这样将最大限度的减少电荷在电极材料中的传输路径，减少界面复合的机会。M. Adachi, 等人²¹利用单晶TiO₂纳米线作为光阳极，其吸附染料量是用P-25分散制备的二氧化钛薄膜的4倍，得到了9.3%的光电转化效率。Yang P.等人²²利用致密的有序阵列代替多孔膜作为太阳能电池的阳极，获得了1.5%的光电转化效率。我们小组利用两步烧结法，制备了2.5μm厚的介孔二氧化钛膜作为太阳能电池的

工作电极，获得了5.31%的光电转化效率，相对于同样厚度的纳米多孔膜，光电转化效率增大了3倍²³。

1.4 染料敏化剂的发展

染料敏化剂是染料敏化太阳能电池的一个重要组成部分。它的作用就是吸收太阳光，基态电子受激发到激发态，然后再转移到半导体的导带上。光敏化剂必须具备几个基本条件：(1) 在TiO₂ 纳米晶电极表面具有良好的吸附性，即能够快速达到吸附平衡，且不易脱附；(2) 在可见光区域要有较强较宽的吸收带；(3) 其氧化态和激发态要有较高的稳定性；(4) 激发态寿命足够长，且有很高的电荷传输效率；(5) 具有足够负的激发态氧化还原电势以保证染料激发态电子注入TiO₂ 导；(6) 在氧化还原过程中，要有相对低的势垒以便在初级和次级电子转移中的自由能损耗最小。

1.4.1 联接基团²⁴

图1.3 示出了在纳米晶表面上分子自组装的各种方式：a.共价键结合，与能起反应的基团直接联接或经过试剂联接；b.静电相互作用，经过离子交换，离子对或给体-受体的相互作用；c.通过氢键结合，在天然有机染料中尤为常见；d.疏水作用导致长链脂肪酸衍生物自组装；e.以范得华力物理吸附在固体表面； f.在如环糊精、胶囊等基体的孔穴物理截留。在染料敏化太阳能电池中，通常采用第一种分子自组装方式。为了能与半导体表面进行良好的吸附，敏化剂染料分子结构必须进行修饰。

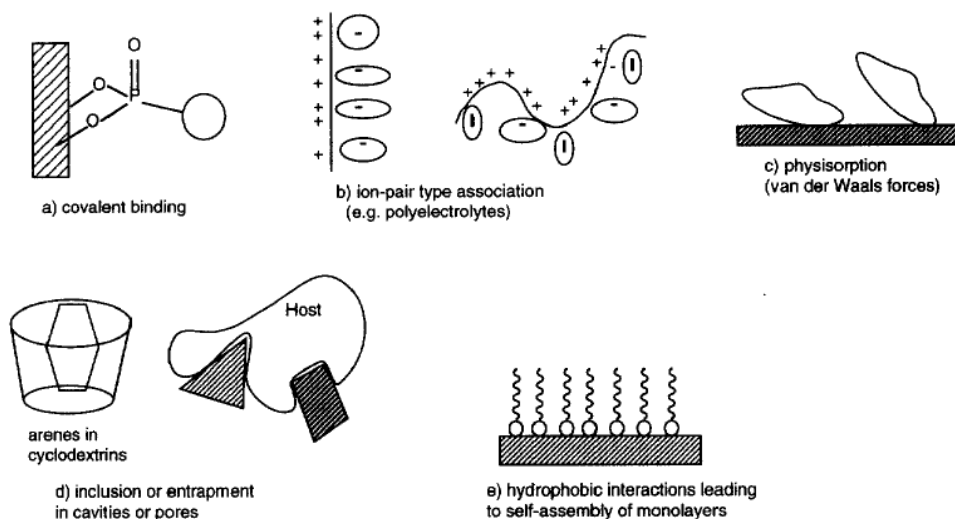


图1.3 分子在表面自组装的方式

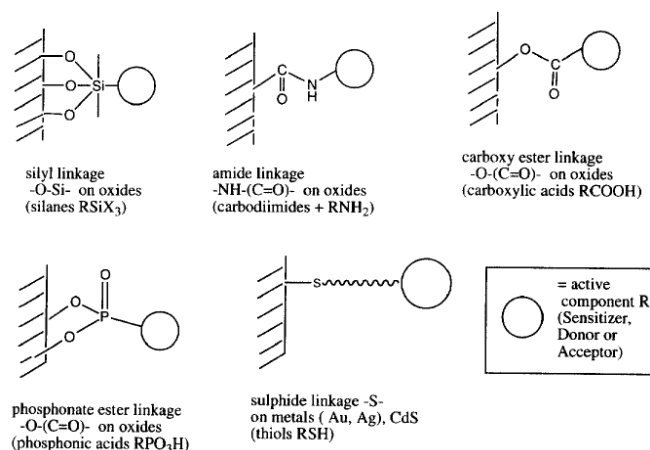


图1.4. 分子在氧化或非氧化表面连接模式

图1.4 示出了敏化剂染料分子在氧化物或非氧化物基体上通常采用的化学键合模式。试验证明，诸如硅氧基[-O-Si-]、酰胺基[-NH-(C=O)-]、羧基[-O-C=O-]、磷酸基[-O-(HPO₂)-]等基团与半导体表面之间能形成稳定的化学键合。在大多数试验中，起反应的物质（如硅烷基、羧酸或磷酸）与氧化物表面的氢氧根反应，形成的联接展现出了良好的稳定性。敏化剂与半导体表面的化学键合不仅可以使敏化剂牢固地吸附到表面上，而且可以增加电子偶合以及改变表面态能量。

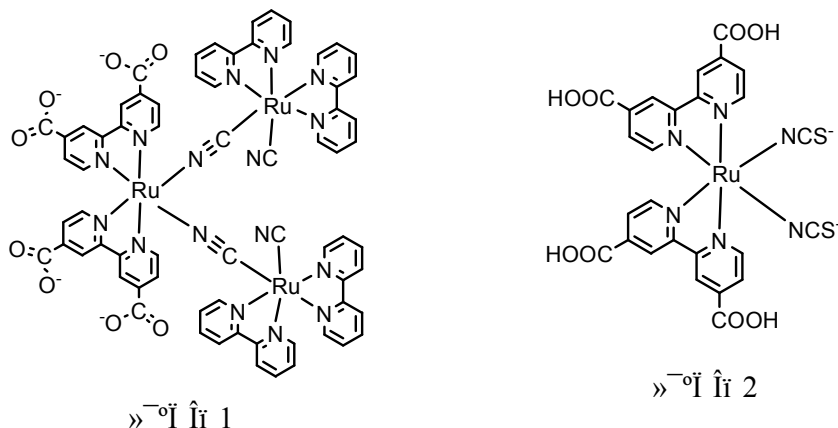
因为本文工作中只涉及到钌配合物染料，所以下面仅对钌配合物敏化剂作简单的说明，详细的综述可见李襄宏同学的博士论文²⁵。

1.4.2. 钌配合物敏化剂

一年后，Grätzel 小组在Nature⁵上报导了利用该染料敏化二氧化钛纳米晶电极所产生的振奋人心的高效率太阳能电池。他们利用化合物**1**作为敏化剂，在10 μ m厚的二氧化钛纳米晶电极上获得了史无前例的结果⁵。最大IPCE接近100%，并且在模拟AM1.5太阳光照射下，短路光电流高达12 mA cm⁻²，总能量转化效率在7.1—7.9%之间，而在漫反射日光下的总能量转化效率高达12%。上述结果的报道引起了科学界的轰动，染料敏化太阳能电池从此称为Grätzel电池。

1993年 Grätzel 小组研究了系列配合物敏化剂 *cis*-Ru(dcbpy)₂X₂ (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻)的光电转化性质²⁶，其中红染料 Ru(dcbpy)₂(NCS)₂(化合物**2**)敏化的二氧化钛纳米晶电极在较宽的波长范围内 (480—600 nm) 产生了超过80%的IPCE，并在模拟AM 1.5太阳光照射下产生了17 mA cm⁻²的短路光电流,720 mV的开路光电压以及10%的总能量转化效率。这篇报道说明染料敏化太阳能电池的性能已接近传统的硅光伏电池的水平。

化合物**2**是一个有效的异质结电荷转移敏化剂，被人们进行了广泛的动力学研究，并经常用作一种标准染料进行比较研究。



1.5 氧化还原电解质引入的意义

染料敏化太阳能电池由工作电极(染料/纳米晶膜)、电解质以及对电极三部分组成。本论文的工作主要是研究准固态/固态染料敏化太阳能电池，因此这里重点综述氧化还原电解质的研究状况。

当激发态染料将电子注入到二氧化钛半导体的导带时，染料本身被氧化。为了使光电转化能够不断地循环发生，必须使用氧化还原电解质将氧化态的染料还原再生。目前在染料敏化太阳能电池中使用最普遍的氧化还原电解质是 I_3^-/I^- 电对。当 I^- 离子浓度较大时，可以快速地将氧化态染料还原，从而有效地抑制电极表面的电荷复合^{8,27}。Frank和Huang²⁸等研究了电解质浓度对N3染料敏化太阳能电池的性能参数的影响。当固定 I_3^-/I^- 的浓度比为1:10时， I_3^- 离子的浓度越低，开路光电压越大。例如，当 I_3^- 离子的浓度从46降到2 mmol dm⁻³时，开路光电压从0.46升到0.67 V。这种变化规律可以通过开路光电压的计算公式(1.13)得到解释。

$$V_{oc} = \left(\frac{kT}{e} \right) \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{cb} k_{et} [I_3^-]} \right) \quad (1.13)$$

其中 I_{inj} 为注入电子流， n_{cb} 为导带中的电子浓度， k_{et} 为注入电子与 I_3^- 离子反应的速率常数， $[I_3^-]$ 为纳米晶膜表面上 I_3^- 的平衡浓度。 I_3^- 离子的浓度增大时， k_{et} 和 $[I_3^-]$ 都增大，所以开路光电压降低。然而随着 I_3^- 离子的浓度增大，短路光电流和填充因子都增大，当浓度大于 10 mmol dm⁻³ 时，趋于饱和。开路光电压和短路光电流随光强的变化关系强烈依赖于 I_3^- 离子的浓度。 I_3^- 离子的浓度小于 10 mmol dm⁻³ 时，光强小于 40 mW cm⁻² 时，光电压与光强的对数呈线性关系；光强大于 40 mW cm⁻² 时，光电压有向下偏离线性的趋势。 I_3^- 离子的浓度为 46 mmol dm⁻³ 时，光电压与光强的对数呈线性关系直至 100 mW cm⁻²。当 I_3^- 离子的浓度大于 10 mmol dm⁻³ 时，短路光电流与光强呈线性关系直至 100 mW cm⁻²；而当 I_3^-

离子的浓度小于 2 mmol dm^{-3} 时,短路光电流与光强呈线性关系仅到 10 mW cm^{-2} ,再增大光强时,短路光电流趋于饱和,这说明 I_3^- 离子的浓度较小时, I_3^- 离子的扩散限制了光电流的产生;而在较高浓度时,光电流的产生不受 I_3^- 离子的扩散限制。从这些变化规律可以看出,在染料敏化太阳能电池中, I_3^- 离子有一个最佳浓度,可以根据不同的染料体系进行选择。

电解质溶剂的选择也是非常重要的。在水溶液中,半导体的平带电势主要取决于溶液的 pH 值,而与金属离子的种类关系很小。每升高一个 pH 单位,可以使平带电势(V_{fb})负移 0.06 V^{29} ,见公式(1.14)。所以在水溶液中,电子注入的驱动力可以通过调节 pH 来控制。

$$V_{fb} = -0.40 - 0.06 \text{ pH (V, vs. SCE)} \quad (1.14)$$

在非水溶液中,金属离子对平带电势的影响程度取决于溶剂是质子性的还是非质子性的^{29,30}。在质子溶剂中,半导体与溶液界面上存在质子的吸附-解吸附平衡,而在非质子溶剂中,界面上却不存在这种平衡。半导体电极在非质子溶剂中的平带电势与溶剂的种类无关,说明在不存在质子的吸附-解吸附平衡的情况下,其平带电势在很大程度上依赖于电极本身的物理和化学性质。在不含电解质的质子溶剂中,由于存在质子的吸附-解吸附平衡。半导体的平带电势发生正移。向质子溶剂中加入电解质并不影响半导体电极的平带电势,说明电极对 H^+ 离子的选择性吸附决定了平带电势的大小。

在非质子溶剂中,半导体的平带电势取决于金属离子的本质。金属离子决定了平带电势的值,并且金属离子的浓度越大,平带电势正移越明显。另外,阴离子在决定平带电势上,几乎不起作用。金属离子吸附到二氧化钛纳米晶表面不仅可以改变导带能级,而且还可以抑制电子的反向转移以及电荷的复合反应,也可以加速 I^- 离子对氧化态染料的还原反应,后两个结果有利于光电流的产生^{31,32}。二氧化钛纳米晶表面吸附的阳离子不同,导带能级不同,这是光电转化效率随阳离子变化的主要原因之一。

液体电解质中的氧化还原电对主要是 I_3^-/I^- 。但也有用 Br_2/Br^- ³³、 $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ ³⁴、 $(\text{SeCN})_2/\text{SeCN}^-$ ³⁴、联吡啶钴(III/II)的配合物^{35,36}作为氧化还原电对。例如, Moser 等^{35,36}用取代的联吡啶钴(III/II)的配合物作为氧化还原电对获得 2.2% 的光电转换效率(1000 w m^{-2} 光强)。Oskam 等人用拟卤素 $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ 和 $(\text{SeCN})_2/\text{SeCN}^-$ 作为氧化还原电对,发现 $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ 和 $(\text{SeCN})_2/\text{SeCN}^-$ 电对的平衡电势比 I_3^-/I^- 电对分别正移了 0.43 和 0.19V (见图 1.5)。但从目前的研究来看还是难以与 I_3^-/I^- 相媲美。 I_3^-/I^- 氧化还原电对具有电对的电极电势与纳米半导体电极的能级和氧化态及还原态染料的能级都相匹配的优点。在氧化还原电对 I_3^-/I^- 中,由于 I_3^- 在液体有机溶剂中的扩散速率较快,通常 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 I_3^-

就可满足要求。但氧化态染料是通过 I⁻来还原的，因此 I⁻的还原活性和碘化物中阳离子的性质强烈影响着太阳电池的性能。

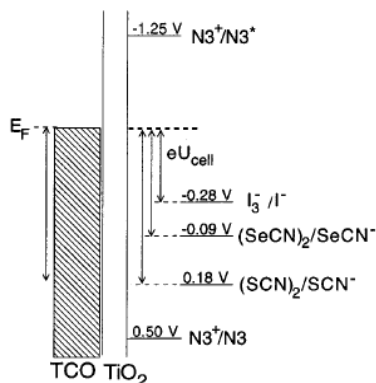


图1.5 能级对比图

基于稳定性和工艺简化的考虑，在染料敏化纳米晶太阳能电池研究中，以固态或准固态电解质替代液态电解质是目前急待解决的问题。然而，直到目前为止，全固态染料敏化纳米晶太阳能电池转换效率仍然较低。按照电解质的组成性质，可以分为液体电解质、准固态电解质和固态电解质，下面进行分类综述。

1.6 液体电解质的研究进展

液体电解质由于其扩散速率快、光电转换效率高、组成成分易于设计和调节、对纳米多孔膜的渗透性好等特点而一直被广泛研究^{37,38}。它主要是由三个部分组成：有机溶剂、氧化还原电对和添加剂。

1.6.1 有机溶剂

用作液体电解质中的有机溶剂常见的有：1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane (DCE)), 丙酮(acetone (AC)), 乙腈(acetonitrile (ACN)), 乙醇(ethanol (EtOH)), 甲醇(methanol (MeOH)), 叔丁醇(tertiary-butanol (t-BuOH)), 二甲基甲酰胺(dimethylformamide (DMF)), 碳酸丙酯(propylenecarbonate (PC)), 3-甲氧基丙腈(3-methoxypropionitrile (MePN)), 二甲基亚砷(dimethylsulfoxide (DMSO)), 二噁烷(dioxane (DIO)) 和吡啶(pyridine (PY))等。表 1.1 列出了 25°C 下不同溶液中 LiI、I₂ 和 LiI / I₂ 的吸收特性。

一般情况下，I₂ 分子的特征吸收在 500nm 左右，291 和 360nm 处的吸收峰代表 I₃⁻的存在，220nm 左右的吸收峰代表 I⁻的存在。从表 1.1 可以看出，在 DCE 溶液中，LiI 在 500 nm 有吸收峰，表明 I 是以 I₂ 分子形式存在的，这是由于 DCE 的电子施主数为 0，表明它是一个电子受体。在 t-BuOH 和 PY 溶液中，基本上是以 I₃⁻的形式存在；在其它溶液中是以 I⁻形式存在的。I₂ 分子在上述溶液中的吸收峰都在 380~500nm 之间，其中，在 DEC 中 I₂

分子的吸收峰在 500nm 处，在 PY 中 I₂ 分子的吸收峰在 380nm 左右，虽然有一定的偏移（大约对应于 0.8eV），但基本表明 I₂ 分子是以 I₃⁻ 的形式存在的。在 LiI / I₂ 混合物在上述溶液中，380~500nm 处的吸收峰基本都消失了，而仅存在 220、290 和 360nm 处的吸收峰，但在 DCE 中，LiI / I₂ 混合物在 500nm 处的吸收峰依然存在，这表明除在 DCE 中外，LiI / I₂ 混合物在上述溶液中都是以 I⁻ / I₃⁻ 形式存在。

表 1.1 25°C 下不同溶液中 LiI、I₂ 和 LiI / I₂ 的吸收特性³⁹

溶液	介电常数	受主数	施主数	λ_{\max} (nm)			消光系数 (I ₂ 溶液) (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
				LiI	I ₂	LiI / I ₂	
DCE	10.36	16.7	0.0	500	500	<i>a</i>	850
ACN	37.5	19.3	14.1	220	460	<i>a</i>	760
MePN				220	460	<i>a</i>	813
t-BuOH	12.47			220, 291, 359	450	<i>a</i>	735
DIO	2.21	10.8	14.8	220	452	<i>a</i>	930
AC	20.7	12.5	17.0	220	449	<i>a</i>	950
MeOH	32.7	41.3	19.0	220	444	<i>a</i>	900
EtOH	24.5	37.1	20	220	445	<i>a</i>	920
DMSO	46.68	19.3	29.8	220	411	<i>a</i>	
PC	66.1	18.3	15.1	220		<i>a</i>	
DME	36.71	16.0	26.6	220		<i>a</i>	
PY	12.3	14.2	33.1	220, 300, 369	380	<i>a</i>	8600

注: *a*: 378~500nm 范围内无吸收峰出现, 290、220、360nm 有较强吸收峰

与水相比，这些有机溶剂对电极是惰性的，不参与电极反应，具有较宽的电化学窗口，不易导致染料的脱附和降解，其凝固点低，适用的温度范围宽。此外，它们也具有较高的介电常数和较低的粘度，能满足无机盐在其中溶解和离解的要求，以及溶液具有较高的电导率。尤其是乙腈，对纳米多孔膜的浸润性和渗透性很好，其介电常数大，粘度很低，介电常数和粘度的比值高，对许多有机物和无机物的溶解性好，对光、热、化学试剂等十分稳定，因此乙腈是液体电解质中一种较好的有机溶剂。

离子液体是后来发展起来的溶剂。因为离子液体在低温(<100°C)下呈液态的盐，也称为低温熔融盐，它一般由有机阳离子和无机阴离子所组成。离子液体中常见的有机阳离子是烷基铵阳离子、烷基咪唑阳离子和烷基吡啶阳离子等，常见

的无机阴离子是 BF_4^- 、 AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3COO^- 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-$ 等。

与传统的有机溶剂相比，离子液体具有一系列突出的优点，如几乎没有蒸气压、不挥发；无色、无嗅；具有较大的稳定温度范围，较好的化学稳定性及较宽的电化学窗口；通过阴阳离子的设计可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性等。而且当阴离子为 I⁻ 时，该离子液体既可以作为溶剂，也可以作为 I⁻ 的来源。在以后发展的准固态电解质和固态电解质中，以离子液体为溶剂的研究很多。

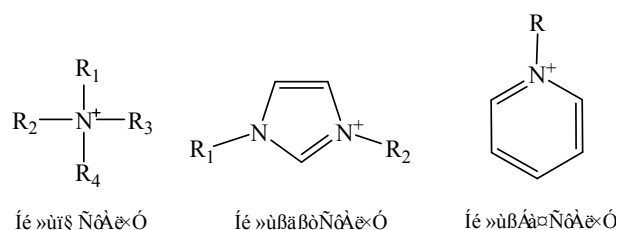


图 1.6 离子液体中常见的有机阳离子

1.6.2 抗衡阳离子

目前的液体电解质研究中，碘化物中阳离子常用的是咪唑类阳离子和 Li⁺^{40,41,42}。

在含有体积较小的 Li⁺ 的电解质溶液中，如果 Li⁺ 浓度很小，则主要表现为 Li⁺ 在 TiO₂ 膜表面的吸附；增大 Li⁺ 浓度，则 Li⁺ 在 TiO₂ 膜表面的吸附和 Li⁺ 嵌入 TiO₂ 膜内这两种情况共存，这时吸附在表面的 Li⁺ 和嵌入在 TiO₂ 膜内的 Li⁺ 可与导带电子形成偶极子 Li⁺-e⁻。由于表面的 Li⁺-e⁻ 偶极子既可在 TiO₂ 膜表面迁移，也有可能脱离 TiO₂ 膜表面迁移，其结果是明显缩短了导带电子在相邻的或不相邻的钛原子之间的传输阻力和距离。因此，在电解质溶液中加入 Li⁺，可大幅度改善电子在 TiO₂ 膜中的传输，从而提高太阳能电池的短路电流。但形成的 Li⁺-e⁻ 偶极子与溶液中 I₃⁻ 复合反应的速率也快，会导致太阳能电池的填充因子下降。

咪唑类阳离子不但可以吸附在纳米 TiO₂ 颗粒的表面，而且也能在纳米多孔膜中形成稳定的 Helmholtz 层，阻碍了 I₃⁻ 离子与纳米 TiO₂ 膜的接触，有效地抑制了导带电子与电解质溶液中 I₃⁻ 离子在纳米 TiO₂ 颗粒表面的复合，从而大大提高了电池的填充因子、输出功率和光电转换效率。此外，由于咪唑类阳离子的体积大于碱金属离子的体积，因此增大碘盐中阳离子的体积，会导致阳离子对 I⁻ 的束缚力减弱。这样，一方面可提高碘盐在有机溶剂中的溶解度，从而可提高 I⁻ 的浓度；另一方面因阳离子对 I⁻ 的束缚力减弱，I⁻ 的还原活性和在有机溶剂中的迁移速率将会增强。两者均有利于提高氧化态染料 Ru(III) 再生为基态 Ru(II) 的速率，使得在连续光照条件下，基态 Ru(II) 仍能保持高浓度，而有利于光的吸收和染料的稳定。所以咪唑类阳离子在染料敏化纳米薄膜太阳能电池中的应用是十分重要的。

1.6.3 添加剂

染料敏化纳米薄膜太阳能电池电解质溶液中的常用

添加剂有 4-叔丁基吡啶(TBP)和 N-甲基苯并咪唑(NBI)等。H. Kusama^{43,44}等对这两种添加剂对电池性能的影响作了详细的讨论。

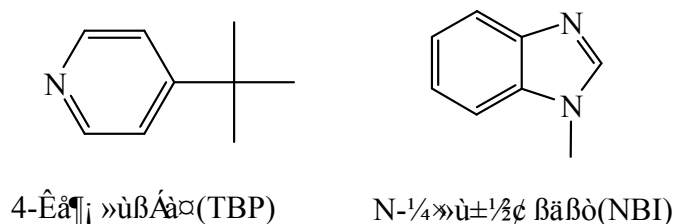


图 1.7 常用添加剂的结构式

由于 4-叔丁基吡啶可以通过吡啶环上的 N 与 TiO₂ 膜表面上不完全配位的 Ti 配合，阻碍了导带电子在 TiO₂ 膜表面与溶液中 I₃⁻ 复合，可明显提高太阳电池的开路电压、填充因子和光电转换效率。在吡啶环上引入叔丁基等大体积基团，以增大导带电子与溶液中 I₃⁻ 在 TiO₂ 膜表面复合的空间位阻，从而减小导带电子与 I₃⁻ 的复合速率，此外，叔丁基的给电子诱导效应强，可促进吡啶环上的 N 与 TiO₂ 膜表面上不完全配位的 Ti 配合⁴³。另外也有研究组发现在有咪唑类阳离子形成的 Helmholtz 层存在下，4-叔丁基吡啶主要是通过减少 Dye—Ru(II)—NCS···I₂⁻、Dye—Ru(III)—NCS···I₂⁻、Dye—Ru(II)—NCS···I₂ 和 Dye—Ru(II)—NCS···I₃⁻ 的等中间态的浓度，来加速 I 被氧化态染料的氧化，抑制其与导带电子的复合，从而加快染料的再生，促进光的吸收。

H. Kusama⁴⁴等详细研究了 20 多种苯并咪唑衍生物在以 I₃⁻/I⁻ 为氧化还原电对的电解质中对光电转化的影响，结果发现苯并咪唑衍生物的加入能提高电池的开路电压、填充因子，但同时会降低短路电流。他们的研究表明苯并咪唑基团上 3 位的 N 原子的局部电荷密度越大，更容易吸附在电极上有自由的路易斯酸的部位，从而抑制了暗电流的产生，根据式 1.13 就可以理解此过程伴随着开路电压的升高。从另外一个角度也可以理解，由于苯并咪唑衍生物吸附在电极上，使得电极的平带电位上升，假设衍生物的加入并不影响电解质的氧化还原电位，根据式 1.15 也可发现开路电压是增高的。

$$V_{oc} = |V_{FB} - V_{red}| \quad (1.15)$$

V_{FB} 为电极 TiO₂ 的平带电位，V_{red} 为电解质的氧化还原电位。

1.7 准固态电解质的研究进展

1.7.1 准固态电解质研究的目的和意义

从效率的角度考虑，液体电解质由于其扩散速度较快比固体电解质具有一定的优势，但液态电解质存在许多缺点^{45,46,47}如：①液态电解质的存在易导致敏化染料的脱附；②溶剂会挥发，导致染料加速降解；③

密封程序复杂，密封剂可能与电解质反应；④由扩散控制的载流子迁移速度慢，在高强度光照下光电流变得不稳定；⑤离子迁移的不可逆性也不能完全排除，因为除了氧化还原循环之外的其他反应不可能完全避免。因此，许多科学家在染料敏化纳米晶太阳能电池的固态化方面进行了大量的研究工作。

从实用的角度考虑，用固体电解质替代液体电解质将是染料敏化太阳能电池发展的趋势。顾名思义，固体电解质即不加任何溶剂，而以有机固体、染料、无机材料（ TiO_2 ）组成固态电池。然而，直到目前为止，全固态染料敏化纳米晶太阳能电池转换效率仍然不高。通过计算表明，阻碍高效率的固态染料敏化纳米晶太阳能电池应用主要有两个方面^{48,49}：① TiO_2 与空穴传输层之间的界面电荷复合率高；②空穴传输材料本身的导电率很低。科研工作者一般从这两个角度进行改进研究，其中借鉴锂离子固态电解质被认为是解决问题的有效途径³⁶。而准固态电解质介于液态电解质和固态电解质之间，它可以较好地避免液体电解质中溶剂易挥发的缺点，也可以克服全固态电解质中空穴传输材料本身的导电率低的问题，目前准固态电解质的研究引起了研究者的极大兴趣。对于准固态电解质的研究主要是改变不同的胶凝剂，包括小分子凝胶、高分子等其它的胶凝剂。

1.7.2 以小分子凝胶为固化剂的准固态电解质

能用于胶凝有机溶剂的有机小分子胶凝剂很多，但在太阳能电池中应用的有机小分子胶凝剂的报道并不多。常用的是含有酰胺键和长脂肪链的有机小分子，通过酰胺键之间的氢键和在有机液体中伸展开的长脂肪链之间的分子间力，使液体电解质固化形成准固态的溶胶—凝胶电解质^{50,51}。因为这些小分子凝胶在被加热的时候可以呈液体状态，冷却的时候又可转化成凝胶状，所以在升高温度的时候容易使电解质进入多孔电极中。

2001年 Yanagida 小组报道了4种有机凝胶小分子化合物**3-6**用来胶凝液态电解质⁵²。他们所用得液态电解质的组成成分为 0.6 mol/dm^{-3} 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPII)、 0.1 mol/dm^{-3} I_2 、 0.1 mol/dm^{-3} LiI、 1 mol/dm^{-3} 4-叔丁基吡啶(TBP)和3-甲氧基丙腈(MePN)，通过改变脂肪链的长度和胶凝剂的加入量等方法，得到了胶凝温度分别为 $47\text{-}49^\circ\text{C}$ 、 $58\text{-}60^\circ\text{C}$ 、 $61\text{-}63^\circ\text{C}$ 和 $85\text{-}87^\circ\text{C}$ 的溶胶—凝胶准固态电解质，详细地比较了四种不同胶凝分子的存在对电池光电转化性能及寿命的影响。由表 1.2 可以很清楚地发现胶凝剂的引入对电池的光电转化性能没有很大的影响，却大大提高了电池寿命。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/907141141136010002>

-
- ¹ 韩宏伟. 染料敏化二氧化钛纳米晶薄膜太阳能电池研究[D].武汉：武汉大学，2005年.
 - ² 王忠胜. 染料敏化TiO₂纳米晶太阳能电池的光电化学性质研究.北京：北京大学，2001年.
 - ³ C. Becquerel, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **1839**, 9, 14.
 - ⁴ D. M. Chapin, C. S. Fullrand, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **1954**, 25, 676
 - ⁵ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
 - ⁶ a) 雷永泉主编，《二十一世纪新材料丛书—新能源材料》，2002，天津大学出版社，222；
b) 施敏主编，《现代半导体器件物理》，2001，科学出版社
 - ⁷ Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49.
 - ⁸ M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 167.
 - ⁹ J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kaven, J. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2988.
 - ¹⁰ R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Z. Q. Li, T. lu, *J. Mater. Rres.*, **1988**, 3, 1367.
 - ¹¹ P. W. Morrison, R. Raghavan, A. Timpone, *J. Mater. Rres.*, **1997**, 9, 2702.
 - ¹² Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou, *Mater. Lett.*, **1995**, 22, 77.
 - ¹³ N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1216.
 - ¹⁴ (a) M. A. Anderson, M. J. Giesermann, Qunyin Xu, *J. Membrane Sci.* 1988, 39, 243; (b) B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8720; (c) M. K. Nazeerudin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
 - ¹⁵ C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 3157.
 - ¹⁶ (a) P. E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3427; (b) G. Shichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B.* 1997, **101**, 8141.
 - ¹⁷ (a) 杨蓉,王维波,敬炳文等. 苯基磷酸联吡啶钌络合物敏化纳晶多孔 TiO₂ 薄膜电极光电性能研究. 感光科学与光化学, 1997, 15(4):293~296; (b) 王艳芹,张莉,程虎民等. 掺杂过渡金属离子的 TiO₂ 复合纳米粒子光催化剂罗丹明 B 的光催化降解. 高等学校化学学报, 2000, 21 (6) :958 ~ 960; (c) Yanqin Wang, Humin Cheng, Yaozhong Hao, et al. Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe (III) doped TiO₂ nanoparticles. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34 (15) :3721~3729.

- ¹⁸ A. Zaban , S. G. Chen , S. Chappel et al. Bilayer nanoporous electrodes for dye sensitized solar cells. *Chem. Comm.* , 2000 , 22 :2231~2232.
- ¹⁹ Chun Hui Huang , et al. A Highly Efficient Solar Cell Made from a Dye Modified ZnO Covered TiO₂ Nanoporous Electrode. *Chem. Mater.* , 2001 , 13 :678~682.
- ²⁰ M. Grätzel. Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2000, 8: 171~185.
- ²¹ Motonari Adachi, Yusuke Murata, Jun Takao, Jinting Jiu, Masaru Sakamoto, Fumin Wang, Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like TiO₂ Nanowires Made by the “Oriented Attachment” Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 14943-14949.
- ²² Law M, Greene LE, Johnson JC, Saykally R, Yang PD, Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nat. Mater.*, 2005, 4 (6): 455-459.
- ²³ Hou K, Tian B Z, Li F Y, Bian Z Q, Zhao D Y, Huang C H. Highly crystallized mesoporous TiO₂ films and their applications in dye sensitized solar cells [J]. *J Mat. Chem*, 2005, 15 (24): 2414-2420.
- ²⁴ Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 1998, **177**, 347.
- ²⁵ 李襄宏, 博士论文, 复旦大学, 2006.
- ²⁶ H. D. Abruna, A. Y. Teng, G. J. Samuels T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6745.
- ²⁷ A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1994**, *32*, 245.
- ²⁸ S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576.
- ²⁹ (a) B. O'Regan, Michael Grätzel, D. Fitzmaurice, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 89; (b) G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1426.
- ³⁰ a) B. O'Regan, M. Grätzel, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10525; (b) G. Rothenberger, D. Fitzmaurice, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5983; (c) G. Redmond, A. O'keeffe, C. Burgess, C. MacHale, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11081; (d) D. Fitzmaurice, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1994**, *32*, 289; (e) J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kaven, J. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2988.
- ³¹ S. Pelet, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1791.
- ³² Saif A. Haque, Y. Tachibana, Richard L. Willis, J.-E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 538.
- ³³ Desilvestro, J. Grätzel, M. Kavan, L. Moser, J. Augustynski, *J. J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2988-2990.
- ³⁴ Gerko Oskam, Bryan V. Bergeron, Gerald J. Meyer, Peter C. Searson, *J. Phys. Chem. B* 2001, *105*, 6867-6873.
- ³⁵ Sapp S.A., Elliott C.M., Contado C., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215.
- ³⁶ Nusbaumer H., Moser J.E., Zakeeruddin S.M. et al. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10461.

-
- ³⁷ (a) Yao Liu, Hagfeldt A., Xu-Rui Xiao, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, *55*, 267; (b) Haque S.A., Tachibana Y., Willis R.L., et al. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 538; (c) Lindström H., Rensmo H., Södergren S., et al. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3084.
- ³⁸ (a) Pelet S., Moser J.E., Grätzel M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1791; (b) Hara K, Horiguchi T., Kinoshita T., et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, *70*, 151; (c) Huang S. Y., Schlichthörl G., Nozik A. J. et al. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576; (d) Nakade S., Kambe S., Kitamura T., et al. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9150.
- ³⁹ Kebede Z, Lindquist SE, *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 1999, *57* (3): 259-275.
- ⁴⁰ S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys.Chem. B* *106* (2002) 2967.
- ⁴¹ Chengwu Shi, Songyuan Dai, Kongjia Wang, Xu Pan, Longyue Zeng, Linhua Hu, Fangtai Kong, Li Guo, *Electrochimica Acta* *50* (2005) 2597–2602.
- ⁴² K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Solar Energy Materials & Solar Cells* *70* (2001) 151 - 161.
- ⁴³ Hitoshi Kusama, Hironori Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* *160* (2003) 171–179.
- ⁴⁴ Hitoshi Kusama, Hironori Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* *2004*, *162*, 441–448.
- ⁴⁵ P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 1166.
- ⁴⁶ L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.* 2005, **86**, 013504.
- ⁴⁷ (a) Grätzel, *Chem. Lett.* 2005, **34**, 8; (b) M. Grätzel, *Mrs. Bulletin* 2005, **30**, 23.
- ⁴⁸ G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, U. Rau, *J. Phys. Chem. B.* 2003, **107**, 3556.
- ⁴⁹ (a) S. Ruhle, D. Cahen, *J. Phys. Chem. B.* 2004, **108**, 17946; (b) K. Schwarzburg, R. Ernstorfer, S. Felber, et al., *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 1259.
- ⁵⁰ Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T, Wada Y, Hanabusa K, Shirai H, Yanagida S, *Chem. Lett.* 1998, (12): 1241-1242.
- ⁵¹ Kubo W., Kambe S., Nakade S. et al. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374
- ⁵² Wataru Kubo, Kei Murakoshi, Takayuki Kitamura, Shigeo Yoshida, Mitsuru Haruki, Kenji Hanabusa, Hirofusa Shirai, Yuji Wada, and Shozo Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12809-12815.