

* 专题评述 *

新一代固态纳晶染料敏化太阳能电池
电解质研究进展*安洪力^{1,2} 薛勃飞² 李冬梅² 孟庆波^{2**} 郭林^{1**}

1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080

摘要 简要介绍了纳晶染料敏化太阳能电池的结构及工作原理。根据电解质的形态不同, 将其分为液态电解质太阳能电池、准固态电解质太阳能电池和固态电解质太阳能电池。着重对纳晶染料敏化太阳能电池准固态和固态电解质的研究进展进行了综述, 同时总结了作者所在实验室在这方面所做的工作。

关键词 太阳电池 电解质 固态 染料敏化

纳晶染料敏化太阳能电池(DSSC)是指以染料敏化多孔纳米结构薄膜为光阳极, 根据光生伏特原理, 将太阳能直接转换成电能的一种半导体光电器件, 是伴随着半导体电化学发展起来的一个崭新的科学研究领域。1991年, 瑞士洛桑高等工业学院Grätzel教授所领导的研究小组, 以高比表面积纳米TiO₂多孔膜作为半导体电极, 以Ru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TiO₂纳米晶染料敏化太阳能电池, 其光电转换效率在AM1.5模拟太阳光照射下达7.1%^[1], 被人们誉为新一代太阳能电池。这一重大突破为光电化学电池的发展带来了革命性的创新, 引起染料敏化太阳能电池研究的一次热潮。1993年, Grätzel等再次报道了光电转换效率达到10%的染料敏化太阳能电池^[2], 1997年, 光电转换效率进一步提高到10%—11%^[3]。在我国, 北京大学、中国科学院等离子研究所、中国科学院化学研究所、清华大学等也在染料敏化太阳能电池的研究

领域做出了重要贡献^[4-6]。目前, 高效率的纳晶染料敏化太阳能电池都采用液态电解质, 所以不可避免的会出现溶剂的泄漏、挥发等影响电池稳定性的问题。针对上述问题, 人们提出了用准固态或固态电解质制备染料敏化太阳能电池的新思路。

Kubo等将液态电解质凝胶化, 用其组装的准固态电解质太阳能电池光电转换效率达到5.9%^[7], Wang等制备的离子液体基准固态电解质太阳能电池效率达到了6.1%^[8]。在固态染料敏化太阳能电池方面, 1998年, Grätzel等研制出全固态染料敏化太阳能电池, 但总光电转换效率仅为0.74%^[9]; 2001年, 他们研制的固态DSSC效率已经达到2.56%^[10]。2003年, Tennakone和Meng等报道了用CuI作为固态电解质光电转换效率达到3.7%—3.8%的纳晶染料敏化太阳能电池^[11,12]。Xue等在2004年报道了光电转换效率4.3%的固态染料敏化太阳能电池^[13], 这使得固态染料敏化太阳能电池研制又向前迈进了一大步, 经过全世界各国科研工作

2005-10-20 收稿, 2005-12-01 收修稿稿

* 中国科学院“百人计划”和国家“八六三”计划(批准号: 2002AA302G480)资助项目

** 通讯作者, E-mail: qbmeng@aphy.iphy.ac.cn; guolin@buaa.edu.cn

者的不懈努力,目前,固态 DSSC 的效率已经能达到 5% 以上^[14], 这为染料敏化太阳能电池的实际应用奠定了良好基础.

1 纳晶染料敏化太阳能电池的结构和工作原理

纳晶染料敏化太阳能电池主要由以下几部分组成^[15-17]: 透明导电玻璃、纳米(TiO_2)多孔半导体薄膜、染料敏化剂、电解质和对电极. 在太阳能电池中, 光电转换过程通常可分为光激发产生电子空穴对、电子空穴对的分离、向外电路的输运等 3 个过程. 图 1 是纳晶染料敏化太阳能电池的结构和工

作原理示意图, 与传统的 pn 结太阳能电池不同, 在染料敏化太阳能电池中光的捕获和电荷的传输是分开进行的. 在入射光的照射下, 染料分子中的电子由基态跃迁到激发态, 由于染料的激发态能级比 TiO_2 的导带能级高, 于是光生电子从激发态的染料分子注入到纳晶 TiO_2 的导带, 再通过多孔二氧化钛薄膜传输到导电玻璃基底, 从外电路通过负载传输到对电极, 同时染料分子被电解质中的碘离子还原, 实现了电荷的分离, 电解质中的氧化还原电对将空穴传输到对电极, 再在对电极表面与电子发生复合, 完成一个光电化学循环过程^[18].

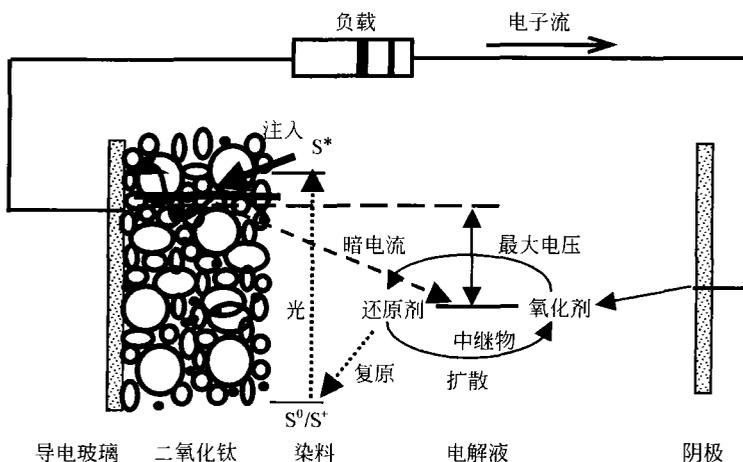


图 1 纳晶染料敏化太阳能电池的结构和工作原理示意图^[18]

对于纳米晶半导体电极而言, 由于纳米晶的小尺寸, 在半导体和电解质的界面不能形成空间电荷层, 所以纳晶染料敏化太阳能电池中电荷的高效分离不是靠空间电荷层来实现的, 而是依靠各反应的动力学速率常数来实现, 即要使电子注入、染料还原等各正向反应速度远大于复合等各逆反应速度.

2 固态纳晶染料敏化太阳能电池电解质研究进展

电解质在纳晶染料敏化太阳能电池中主要起着再生染料和传输空穴的作用, 它还对电池体系的热力学和动力学特性以及电池的光电压有很大的影响. 染料分子在光照下吸收光子, 电子从基态跃迁到激发态, 然后注射到二氧化钛导带. 这时染料处于氧化态, 需要及时被还原以避免与电子发生复合

反应, 同时通过外电路到达对电极上的电子与电解质传输的空穴复合. 因此, 对纳晶染料敏化太阳能电池的电解质而言, 首先要求具有合适的与染料相匹配的氧化还原能级, 其次电解质中离子输运要快. 电解质根据其形态不同, 可以分为液态电解质、准固态电解质和固态电解质.

长期以来, 液态电解质一直作为染料敏化太阳能电池有效的空穴传输材料^[19-30], 其选材范围广, 有较高的离子电导率, 可以很好的渗透到 TiO_2 多孔膜内部, 目前光电转换效率最高的染料敏化太阳能电池就是采用这种电解质. 关于液态电解质的研究进展, 已经有了一些较全面的综述^[31], 这里不再赘述.

虽然液态电解质太阳能电池具有高的光电转换效率, 但同时它还存在着一些缺点^[32], 这主要有:

(i) 液态电解质电池的密封工艺复杂, 而且密封剂容易与电解质发生反应, 长期放置下电解液可能发生泄漏; (ii) 有机溶剂一般都带有毒性, 不利于电池的生产和实际应用, 同时对环境也会产生一定的影响; (iii) 有机溶剂的沸点一般比较低, 具有高的蒸气压, 容易挥发, 使太阳能电池的稳定性受到影响; (iv) 太阳能电池的形状设计受到限制. 针对这些问题, 人们在大量研究基础上, 提出了用准固态或固态电解质替代液态电解质制备染料敏化太阳能电池的新思路, 下面将就准固态和固态电解质的发展和研究现状进行详细的讨论.

2.1 准固态电解质

准固态电解质又可以称为溶胶-凝胶电解质, 它通常选用 I^-/I_3^- 为氧化还原电对, 在实际应用中, 它可以通过在液体电解质中加入有机小分子凝胶剂、有机高分子化合物或者无机纳米粉末使液体电解质固化形成准固态电解质. 常用的凝胶剂有含酰胺键和长脂肪链的有机小分子、聚氧乙烯醚、环氧乙烷等的共聚物、纳米二氧化硅和纳米二氧化钛等^[33-39].

中国科学院化学研究所在准固态电解质研究方面取得较大进展. 他们使用液态预聚物、增塑剂和交联剂的混合物, 对 TiO_2 纳米多孔膜电极进行充分的填充, 加热后形成不流动的网络凝胶, 固化之后电解质与 TiO_2 电极界面接触良好, 组装的准固态染料敏化太阳能电池光电转化效率达到 3.4%^[40]. 我们实验室在碘化锂/乙醇基液态电解质中加入一定质量百分比的纳米 SiO_2 颗粒制得了准固态电解质. 电导率测量显示, 准固态电解质与相对应液态电解质的离子电导率相差很小, 没有本质上的改变, 用其组装的准固态染料敏化太阳能电池光电转换效率达到了 6.1%, 接近相应的液态电解质效果^[41]. Wang 等在 MPlI 基离子液体电解质(在体积比为 13:7 的 MPlI 和甲氧基丙腈混合液中加入 0.5 mol/L 的碘和 0.45 mol/L 的 N-甲基苯并咪唑)中加入质量比为 5%, 平均粒径为 12 nm 的 SiO_2 颗粒, 获得了离子液体基准固态电解质, 用它组装的染料敏化太阳能电池在有效面积为 0.152 cm^2 的情况下, 光电转换效率达到了 7.0%^[8].

准固态电解质在一定程度上缓解了液态染料敏

化太阳能电池电解质的泄漏和有机溶剂的挥发问题, 但是并没有最终弥补液态电解质所存在的缺陷. 随着时间的延长, 特别是当温度升高时, 准固态电解质仍存在挥发、封装等问题. 而固态电解质显然可以避开上述缺点, 能够有效地解决液态和准固态电解质的问题, 因此开发转换效率高的固态电解质材料对染料敏化太阳能电池有着十分重要的意义.

2.2 固态电解质

目前, 固态电解质是纳晶染料敏化太阳能电池领域的研究热点, 吸引着人们的广泛关注, 其研究重点是寻求更好的空穴传输材料. 根据纳米 TiO_2 多孔膜以及染料的特点, 对固态电解质提出了以下要求^[42,43]: (i) 电解质膜是透明的或者在可见光区吸收率较低; (ii) 离子/空穴迁移快, 可以快速与氧化态染料发生反应, 提高光电流; (iii) 在光照下能稳定存在, 不易被腐蚀; (iv) 有适当的氧化还原电势, 能与染料能级相匹配; (v) 采用合适的填充方法, 使电解质与染料分子保持良好的接触, 同时不破坏染料. 基于上述考虑, 下面介绍几类典型的固态电解质:

2.2.1 p-型半导体材料

目前研究得最多而且效果也比较好的 p-型半导体有 CuI, CuSCN 等. Tennakone 等以 CuI 为空穴传输材料组装了固态染料敏化太阳能电池^[44], 在直接光照下(约 80 mW/cm^2)得到了 2.5 mA/cm^2 的短路电流, 375 mV 的开路电压, 光电转化效率达到 0.8% 左右. 由于 CuI 容易快速结晶, 在填充到 TiO_2 多孔膜的过程中会形成大的晶粒, 导致其与 TiO_2 多孔膜的填充以及与电极的接触比较差, 所以制备的电池效率不高, 稳定性较差. 于是, 人们想到利用晶体生长抑制剂来抑制晶体的形成和长大, 从而提高电池的效率 and 稳定性. Kumara 等用三乙胺硫氰酸盐作 CuI 生长抑制剂, 制得的固态太阳能电池转换率达到 3.7%^[11]. Meng 等用 1-甲基-3-乙基咪唑作为 CuI 的生长抑制剂, 同时通过掺杂 ZnO 等材料修饰 TiO_2 电极, 得到了光电转化效率为 3.8% 的太阳能电池, 并且进一步提高了这类固态电池的稳定性^[12]. 1995 年, O'Regan 等首先报道了以 CuSCN 为空穴传输层的固态太阳能电池^[42], 但当时的效果并不好, 后来经

过他们的进一步优化,在模拟光照条件下,该染料敏化太阳能电池获得了 8 mA/cm^2 的短路电流, 600 mV 的开路电压,光电转化效率达到了 2.0% ^[45],成为一种很有希望的固态纳晶染料敏化太阳能电池。

2.2.2 空穴传输有机分子材料 为了避免制备 p-型半导体中的一些技术问题,有些研究者选择了空穴传输有机材料作为制备染料敏化太阳能电池的电解质,这种电解质对水不敏感,可以在空气中稳定存在,并且容易制备. Grätzel 等用 2, 2', 7, 7'-四(N, N-二对甲氧基苯基氨基)-9, 9'-螺环二芴(OMeTAD) 作为空穴传输材料制备染料敏化太阳能电池,得到了单色光转换效率为 33% , 总能量转换效率为 0.74% 的太阳能电池^[9]. 后来,他们又报道了以该材料掺杂 4-叔丁基吡啶作为空穴传输层光电转换效率为 2.56% 的电池^[10], 这一研究结果是固态染料敏化太阳能电池研制中的一大进步. 另外,可以作为空穴传输有机分子材料的还有聚吡咯^[46]、2-甲氧基-三苯二胺(DM-TPD)^[47]、聚噻吩^[48]等聚合物电解质. 虽然用有机空穴传输材料作为染料敏化太阳能电池的固态电解质已经取得了一定的进展,但是对于其与纳米多孔膜的充分填充、提高空穴传输速率、降低电解质本身电阻等问题还需进一步的研究。

2.2.3 固态复合电解质 除了上述的两种固态电解质外,还有一种电解质我们称之为固态复合电解质. Stergiopoulos 等将 TiO_2 纳米颗粒、 I^-/I_3^- 氧化还原电对和聚环氧乙烷(PEO)依次加入乙腈中分散均匀,然后加热使乙腈溶剂挥发,最终得到了 PEO/ $\text{TiO}_2/\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 体系的固态复合电解质^[49,50],将其应用到染料敏化太阳能电池上得到了 4.2% 的光电转换效率. 最近我们实验室报道了一种新的固态复合电解质,它由碘盐和有机化合物发生加成反应得到,同时为了避免电解质形成大块结晶,改善电极与电解质的界面接触,还向其中添加了一定量的无机纳米颗粒. 我们先后制备了 $\text{LiI}/\text{甲醇}/\text{SiO}_2$ 体系^[13] 和 $\text{LiI}/\text{三羟基丙腈(HPN)}/\text{SiO}_2$ ^[14,51] 体系的固态电解质,将其应用到染料敏化太阳能电池中,在 100 mW/cm^2 (AM 1.5) 的光强下,光电转换效率分别达到了 4.3% 和 5.4% . 这种固态电解质制备简

单,成本低廉,用其组装的染料敏化太阳能电池有较高的光电转换效率,是一种很有发展前途的固态电解质。

虽然固态电解质的研究已经取得了较大的进展,但是用其组装的太阳能电池光电转换效率还相对较低,这主要是由于固态电解质的低电导率导致电池短路电流较小造成的,因此研制高电导率的稳定固态电解质,增大电池的短路电流将成为今后研究工作的主要方向. 另外,固态电解质对多孔 TiO_2 膜的有效填充也是研究的重点。

3 结束语

本文在简要介绍了纳晶染料敏化太阳能电池的结构、工作原理及发展历程的基础上,对这种太阳能电池中的电解质进行了分类. 综述了固态和准固态纳晶染料敏化太阳能电池电解质的研究进展,并总结了各类电解质的优势、存在的问题以及解决问题的方法和未来的发展方向等. 总之,固态纳晶染料敏化太阳能电池具有制作简单、成本低廉、不存在电解质挥发泄漏等优点,虽然目前转换效率还比较低,但是我们相信随着技术的进一步发展,固态纳晶染料敏化太阳能电池的效率还将有较大的提高,在不久的将来这种太阳能电池将会有十分广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 O' Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, 353(24): 737-740
- 2 Nazeerudin M K, Kay A, Rodicio I, et al. Conversion of light to electricity by cis- X_2 bis(2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(14): 6382-6390
- 3 Barbé C J, Arendse F, Comte P, et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(12): 3157-3171
- 4 Dai S Y, Wang K J, Weng J, et al. Design of DSC panel with efficiency more than 6% . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, 85(3): 447-455
- 5 Chen J M, Ma Y T, Wang G Q, et al. A novel method for preparing platinized counter electrode of nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(12): 11-14

- 6 高恩勤,张莉,杨迈之,等. 水热法合成纳米 TiO_2 及其在 Grätzel 电池中的应用. *物理化学学报*, 2001, 17(2): 177—180
- 7 Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized TiO_2 solar cells; Effective charge transport in mesoporous space filled with gel electrolytes containing iodide and iodine. *J Phys Chem B*, 2001, 105(51): 12809—12815
- 8 Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, et al. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(5): 1166—1167
- 9 Bach U, Lupo D, Comte P, et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 1998, 395(6702): 583—585
- 10 Krüger J, Plass R, Cevey L, et al. High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(13): 2085—2087
- 11 Kumara G R R A, Kaneko S, Okuya M, et al. Fabrication of dye-sensitized solar cells using triethylamine hydrothiocyanate as a CuI crystal growth inhibitor. *Langmuir*. 2002, 18(26): 10493—10495
- 12 Meng Q B, Takahashi K, Zhang X T, et al. Fabrication of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell. *Langmuir*. 2003, 19(9): 3572—3574
- 13 Xue B F, Wang H X, Hu Y S, et al. Highly efficient dye-sensitized solar cells using a composite electrolyte consisting of $\text{LiI}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{-I}_2$, SiO_2 nano-particles and an ionic liquid. *Chin Phys Lett*, 2004, 21(9): 1828—1830
- 14 Wang H X, Li H, Xue B F, et al. Solid-state composite electrolyte $\text{LiI}/3\text{-hydroxypropionitrile}/\text{SiO}_2$ for dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(17): 6394—6401
- 15 Grätzel M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Progress in Photovoltaics*, 2000, 8(1): 171—185
- 16 陈炜,孙晓丹,李恒德,等. 染料敏化太阳能电池的研究进展. *世界科技研究与发展*, 2004, 26(5): 27—35
- 17 林红,王宁,梁宏,等. 染料敏化太阳能电池研究进展及产业化前景. *新材料产业*, 2004, 129(8): 45—48
- 18 孟庆波,林原,戴松元. 染料敏化纳米晶薄膜太阳能电池. *物理*, 2004, 33(3): 171—181
- 19 Hara K, Horiguchi T, Kinoshita T, et al. Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 70(2): 151—161
- 20 Lindström H, Rensmo H, Södergren S, et al. Electron transport properties in dye-sensitized nanoporous nanocrystalline TiO_2 films. *J Phys Chem*, 1996, 100(8): 3084—3088
- 21 Pelet S, Moser J E, Grätzel M. Cooperative effect of adsorbed cations and iodide on the interception of back electron transfer in the dye sensitization of nanocrystalline TiO_2 . *J Phys Chem B*, 2000, 104(8): 1791—1795
- 22 Ferber J, Luther J. Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 54: 265—275
- 23 He J J, Lindstro H, Hagfeldt A, et al. Dye-sensitized nanostructured tandem cell—first demonstrated cell with a dye-sensitized photocathode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 62(3): 265—273
- 24 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 nanocrystallites. *Applied Catalysis (A): General*, 2001, 208(2): 335—341
- 25 Kawano R, Watanabe M. Anomaly of charge transport of an iodide/tri-iodide redox couple in an ionic liquid and its importance in dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 2005, 16: 2107—2109
- 26 Kang M G, Ryu K S, Chang S H, et al. A new ionic liquid for a redox electrolyte of dye-sensitized solar cells. *Etri Journal*, 2004, 26(6): 647—652
- 27 Mikoshiba S, Murai S, Sumino H, et al. Ionic liquid type dye-sensitized solar cells; increases in photovoltaic performances by adding a small amount of water. *Current Applied Physics*, 2005, 5(2): 152—158
- 28 Kawano R, Matsui H, Matsuyama C, et al. High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 164(1—3): 87—92
- 29 Xue B F, Wang H X, Hu Y S, et al. An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Photochem Photobiol Sci*, 2004, 3: 918—919
- 30 Wang P, Zakeemuddin S M, Moser J E, et al. A solvent-free, $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_3^-$ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(23): 7164—7165
- 31 史成武,戴松元,王孔嘉,等. 染料敏化纳米薄膜太阳电池中电解质的研究进展. *化学通报*, 2005, 68: 1—8
- 32 康志敏,郝彦忠,王庆飞,等. 固态 TiO_2 纳米太阳电池研究进展. *化学研究与应用*, 2003, 15(1): 31—36
- 33 Kubo W, Kambe S, Nakade S, et al. Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes. *J Phys Chem B*, 2003, 107(18): 4374—4381
- 34 Kubo W, Makimoto Y, Kitamura T, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with ionic polymer electrolyte. *Chem Lett*, 2002, 31(9): 948—949
- 35 Terech P, Weiss R G. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. *Chem Rev*, 1997, 97(8): 3133—3160

- 36 Scully S R, Lloyd M T, Herrera R, et al. Dye-sensitized solar cells employing a highly conductive and mechanically robust nanocomposite gel electrolyte. *Synth Met*, 2004, 144(3): 291—296
- 37 Cao F, Oskam G, Searson P C. A solid state, dye sensitized photoelectrochemical cell. *J Phys Chem*, 1995, 99(47): 17071—17073
- 38 Sakaguchi S, Ueki H, Kato T, et al. Quasi-solid dye sensitized solar cells solidified with chemically cross-linked gelators: control of TiO₂/gel electrolytes and counter Pt/gel electrolytes interfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 164(1—3): 117—122
- 39 Kubo W, Kitamura T, Hanabusa K, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator. *Chem Commun*, 2002, 4: 374—375
- 40 Li W Y, Kang J J, Li X P, et al. Quasi-solid-state nanocrystalline TiO₂ solar cells using gel network polymer electrolytes based on polysiloxanes. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(7): 646—648
- 41 An H L, Xue B F, Li D M, et al. Environmentally friendly LiI/ethanol based gel electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun*, 2006, 8(1): 170—172
- 42 O'Regan B, Schwartz D T. Efficient photo-hole injection from adsorbed cyanine dyes into electrodeposited copper(I) thiocyanate thin films. *Chem Mater*, 1995, 7(7): 1349—1354
- 43 叶宏伟, 陈红征, 汪 茫. 染料敏化太阳能电池中固体电解质研究进展. *太阳能学报*, 2002, 23(5): 543—549
- 44 Tennakone K, Kumara G R R A, Kumarasinghe A R, et al. A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell. *Semicond Sci Technol*, 1995, 10(12): 1689—1693
- 45 O'Regan B, Lenzmann F, Muis R, et al. A solid-state dye-sensitized solar cell fabricated with pressure treated P25-TiO₂ and CuSCN: Analysis of pore filling and IV characteristics. *Chem Mater*, 2002, 14(12): 5023—5029
- 46 Murakoshi K, Kogure R, Wada Y, et al. Solid state dye-sensitized TiO₂ solar cell with polypyrrole as hole transport layer. *Chem Lett*, 1997, 26(5): 471—472
- 47 Hagen J, Schaffrath W, Otschik P, et al. Novel hybrid solar cells consisting of inorganic nanoparticles and an organic hole transport material. *Synthetic Metals*, 1997, 89(3): 215—220
- 48 Sicot L, Fiorini C, Lorin A, et al. Dye sensitized polythiophene solar cells. *Synthetic Metals*, 1999, 102(1—3): 991—992
- 49 Stergiopoulos T, Arabatzis I M, Katsaros G, et al. Binary polyethylene oxide/Titania solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells. *Nano Letters*, 2002, 2(11): 1259—1261
- 50 Chatzivasiloglou E, Stergiopoulos T, Spyrellis N, et al. Solid-state sensitized solar cells, using [Ru(dcbpyH₂)₂Cl₂] · 2H₂O as the dye and PEO/titania/I⁻/I³⁻ as the redox electrolyte. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 161(1—2): 234—240
- 51 Wang H X, Xue B F, Hu Y S, et al. Characterization of interactions among 3-hydroxypropionitrile/LiI electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(10): A302—A305