



# 毕业设计（论文）

中文题目： 介孔  $\text{SnO}_2$  材料在染料敏化太阳能电池  
及锂电池中的应用

英文题目： Application of Mesoporous  $\text{SnO}_2$  Materials in  
Dye-sensitized Solar Cells and Lithium Batteries

学    院：	<u>理学院</u>
专    业：	<u>材料化学</u>
学生姓名：	<u>徐泓</u>
学    号：	<u>09273050</u>
指导教师：	<u>张辉</u>

2013 年 5 月 20 日

## 目录

中文摘要 .....	
ABSTRACT .....	
1 绪 论 .....	
1.1 SnO <sub>2</sub> .....	
1.1.1 SnO <sub>2</sub> 简介 .....	
1.1.2 SnO <sub>2</sub> 的应用 .....	
1.1.3 介孔 SnO <sub>2</sub> 的制备 .....	
1.1.4 介孔 SnO <sub>2</sub> 的表征 .....	
1.2 染料敏化太阳能电池 .....	
1.2.1 染料敏化太阳能电池简介 .....	
1.2.2 DSSC 评价指标 .....	
1.2.3 DSSC 研究进展 .....	
1.3 锂离子电池 .....	
1.2.1 锂离子电池简介 .....	
1.2.2 锂离子电池评价指标 .....	
1.2.3 锂离子电池研究进展 .....	
1.4 本课题的研究背景和意义 .....	
1.5 本课题的研究内容 .....	
2 SnO <sub>2</sub> 染料敏化太阳能电池的制备与测试 .....	
2.1 实验原理 .....	
2.2 实验试剂和仪器 .....	
2.2.1 实验试剂 .....	

2.2.2 实验仪器 .....	
2.3 实验部分 .....	
2.3.1 SnO <sub>2</sub> 颗粒的分选 .....	
2.3.2 SnO <sub>2</sub> 光阳极的制备 .....	
2.3.3 TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> 复合光阳极的制备 .....	
2.3.4 Pt 对电极的制备 .....	
2.3.5 光阳极敏化与电池组装 .....	
2.3.6 DSSC 性能测试 .....	
2.4 结果与讨论 .....	
2.4.1 光电转化效率 .....	
2.4.2 光散射性能 .....	
2.4.2 染料吸附量测试 .....	
2.4.2 SEM 膜厚测试 .....	
2.5 本章小结 .....	
3 SnO <sub>2</sub> 锂离子电池的制备与测试 .....	
3.1 实验原理 .....	
3.2 实验试剂和仪器 .....	
3.2.1 实验试剂 .....	
3.2.2 实验仪器 .....	
3.3 实验部分 .....	
3.3.1 SnO <sub>2</sub> 负极片的制备 .....	
3.3.2 SnO <sub>2</sub> 锂离子电池的组装 .....	
3.3.3 SnO <sub>2</sub> 锂离子电池的测试 .....	
3.4 结果与讨论 .....	

3.4.1 充放电测试曲线 .....	
3.4.2 循环效率曲线 .....	
3.5 本章小结 .....	
4 结 论 .....	
5 结束语 .....	
致 谢 .....	
参考文献 .....	
附 录 .....	
附录 1 英文原文 .....	
附录 2 中文翻译 .....	

## 中文摘要

$\text{SnO}_2$  是一种优秀的宽能隙 n 型半导体导电材料，其禁带宽度为 3.5~4.0eV，这使得  $\text{SnO}_2$  具有低电阻、高的可见光透过率、优良的膜强度和化学稳定性，近年来在太阳能电池、液晶显示、光电器件、防红外探测保护等领域得到广泛应用。而纳米尺寸的  $\text{SnO}_2$  吸收光的频区较宽、性能稳定、价格廉宜，有望超越由有机材料制成的太阳能电池。本论文主要研究使用雾化反应法制备的不同煅烧温度下的介孔  $\text{SnO}_2$  球形颗粒在染料敏化太阳能电池（DSSC）及锂离子电池中的应用。就影响光电转化效率的煅烧温度、颗粒粒径、浆料配比、Pt 电极等因素进行对比实验优化工艺，最终提高了 28% 的光电转化效率。

在染料敏化太阳能电池方向，首先，我们研究了煅烧温度对  $\text{SnO}_2$  DSSC 光电转化效率  $\eta$  的影响，发现煅烧温度对纯  $\text{SnO}_2$  DSSC 光电转化效率  $\eta$  有负相关影响，而煅烧温度对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合 DSSC 光电转化效率  $\eta$  有正相关影响。其次，探究了浆料对比对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合光阳极光电转化效率  $\eta$  的影响，发现存在最佳配比浆料。实验结果表明， $\text{SnO}_2$  与乙基纤维素比例为 1:3.75 时光电转化效率最佳。最后我们对介孔颗粒进行分选，选出粒径<600nm 的颗粒并配置浆料组装成 DSSC 进行测试，结果表明，500 度样品结果最佳，光电转化效率达到 6%。

在锂离子电池方向，我们研究了不同煅烧温度下的介孔  $\text{SnO}_2$  在锂电池中的应用效果，发现其首次效率较高，但首次充放电不可逆容量损失较大，而且随后的稳定性也较差，后续还需包碳、掺杂等手段优化，以期达到更好的性能

**关键词：**介孔二氧化锡；染料敏化太阳能电池；锂离子电池；煅烧温度；光电转化效率

# 1 绪论

## 1.1 SnO<sub>2</sub>

### 1.1.1 SnO<sub>2</sub>简介

二氧化锡（SnO<sub>2</sub>）是一种宽禁带 n 型半导体，常温下其禁带宽度  $E_g$  达到 3.6eV，激子束缚能高达 130meV，是一种重要的无机功能材料，被广泛应用于气敏元件、透明电极、半导体元件、催化剂、功能陶瓷、信息材料、染料敏化太阳能电池、光电子器件等方面。SnO<sub>2</sub> 是一种金属氧化物，其晶体具有正四面体金红石结构，其结构示意图如图 1-1：

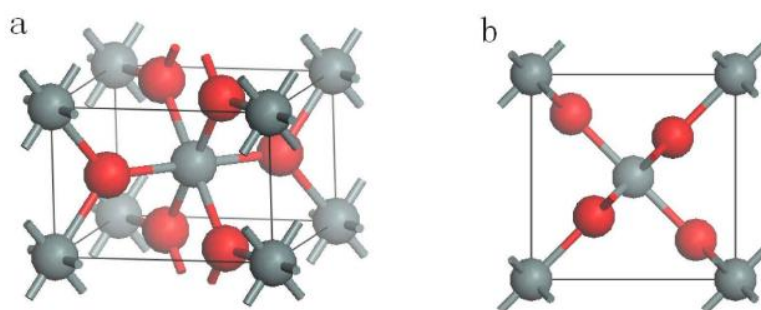


图 1-1 金红石结构的 SnO<sub>2</sub> 结构图 a 为立体图 b 为俯视图

Figure 1-1 Chart of the rutile structure of tin dioxide

a is the Three-dimensional view, b is the top view

SnO<sub>2</sub> 晶胞中，Sn 原子和 O 原子组成体心正交平行六面体，体心和项角由 Sn<sup>4+</sup> 占据，每个锡离子都与 6 个氧离子相邻，每个氧离子都与 3 个锡离子相邻。其密度为 6.998g/cm<sup>3</sup>，晶胞参数为  $a=b=0.4737\text{nm}$ ， $c=0.3186\text{nm}$ 。

在一般的沉积条件下制备的 SnO<sub>2</sub> 薄膜均为多晶结构。薄膜的择优取向

---

生长强烈地依赖于沉积过程中的衬底温度和氧的含量。沉积的  $\text{SnO}_2$  薄膜经过较高温度热处理后，通常会沿(110)、(101)、(211)等晶面生长。

二氧化锡禁带宽度大于 3.6eV，功函数为 4.8eV。在未掺杂且结构符合化学计量配比的理想情况下，原子外层电子形成的能带是满带，导带是空带，费米能级在禁带中间。在室温下，价带电子不能靠热激发从价带跃迁至导带，由于体内没有能够自由移动的载流子，因此二氧化锡具有很好的透过率。

### 1.1.2 $\text{SnO}_2$ 的应用

因为  $\text{SnO}_2$  具有很好的化学稳定性和优越的光电性能，使得它能够广泛应用于各种器件，如， $\text{SnO}_2$  对  $\text{H}_2$ ，CO，和乙醇等气体有较高的灵敏度，可以用于气体传感器，透明电极，染料敏化太阳能电池，以及存储应用，微电子学，电化学，光催化剂，光电子器件，光传感器，催化作用。纳米  $\text{SnO}_2$  可以应用于高容量 Li 电池阳极材料。碳石墨材料通常被用于商业 Li 电池阳极材料，当 Li 掺入石墨中，会生成  $\text{LiC}_6$ ，其最大理论荷质比为  $372\text{mAhg}^{-1}$ 。而 Si 的理论值是  $4200\text{mAhg}^{-1}$ ，Sn 的理论值是  $800\text{mAh g}^{-1}$  [1]。

介孔  $\text{SnO}_2$  材料的孔直径小于二十纳米，具有高孔隙率、低密度和较大的比表面积，能够提供大量储存掺杂元素的位置，并且可为体积膨胀提供空间，减小体积膨胀带来的负面影响，从而提高太阳能电池在充放电过程中的容量保持率。由此带来该材料巨大的气体吸附能力和更多活性中心，同时孔径结构容易控制，为镶嵌组装纳米微粒提供了理想的基体。对于太阳能电池，其表面对入射太阳光有较强反射损失，因此必须要减小反射损失，增加进入到半导体内部的光子数，有利于提高光生电流，提高电池的转换效率。近年来， $\text{SnO}_2$  的导电膜已经被广泛深入地研究，它与 ITO 膜相

---

比，具有更稳定的力学结构（膜强度好）和化学性质，这在太阳能电池的应用上有重要的意义。介孔/多孔的  $\text{SnO}_2$  膜材料提供了大量的镶嵌位置，使得适当掺杂能够进一步的降低其电导率，提高稳定性、光透过率、红外反射率和光电转换效率。因此，介孔/多孔  $\text{SnO}_2$  材料的制备对于染料敏化太阳能电池导电膜的研究具有重要意义，并且，均匀的绒面导电膜有独特的优越性，可以得到更大的短路电流和更高的转换效率。

### 1.1.3 介孔 $\text{SnO}_2$ 的制备

目前介孔  $\text{SnO}_2$  粉体材料的合成方法包括主要有固相法、液相法和气相法三大类，例如金属盐类分解法、高能球磨法、sol-gel 法、水热法、共沉淀法、喷雾热解法、电弧气化合成、激光诱导化学气相沉积、气体冷凝等方法。

本设计提供一种新型的雾化反应法制备介孔球形  $\text{SnO}_2$ ，其工艺中的化学反应过程主要包括沉淀过程和煅烧过程。沉淀过程是通过准气相器将溶液准气相，形成小水珠，然后在反应装置中，与气体进行反应，最后溶于收集液体中，形成球形的  $\text{SnO}_2$  前驱物，然后对产物进行洗涤、离心和干燥；而煅烧过程是在马弗炉中高温煅烧得到最后产物。本法工艺简单、成本低廉，合成出了的微球球形度较佳、内部充满大量纳米级孔径，为镶嵌和掺杂提供了良好的基体条件。

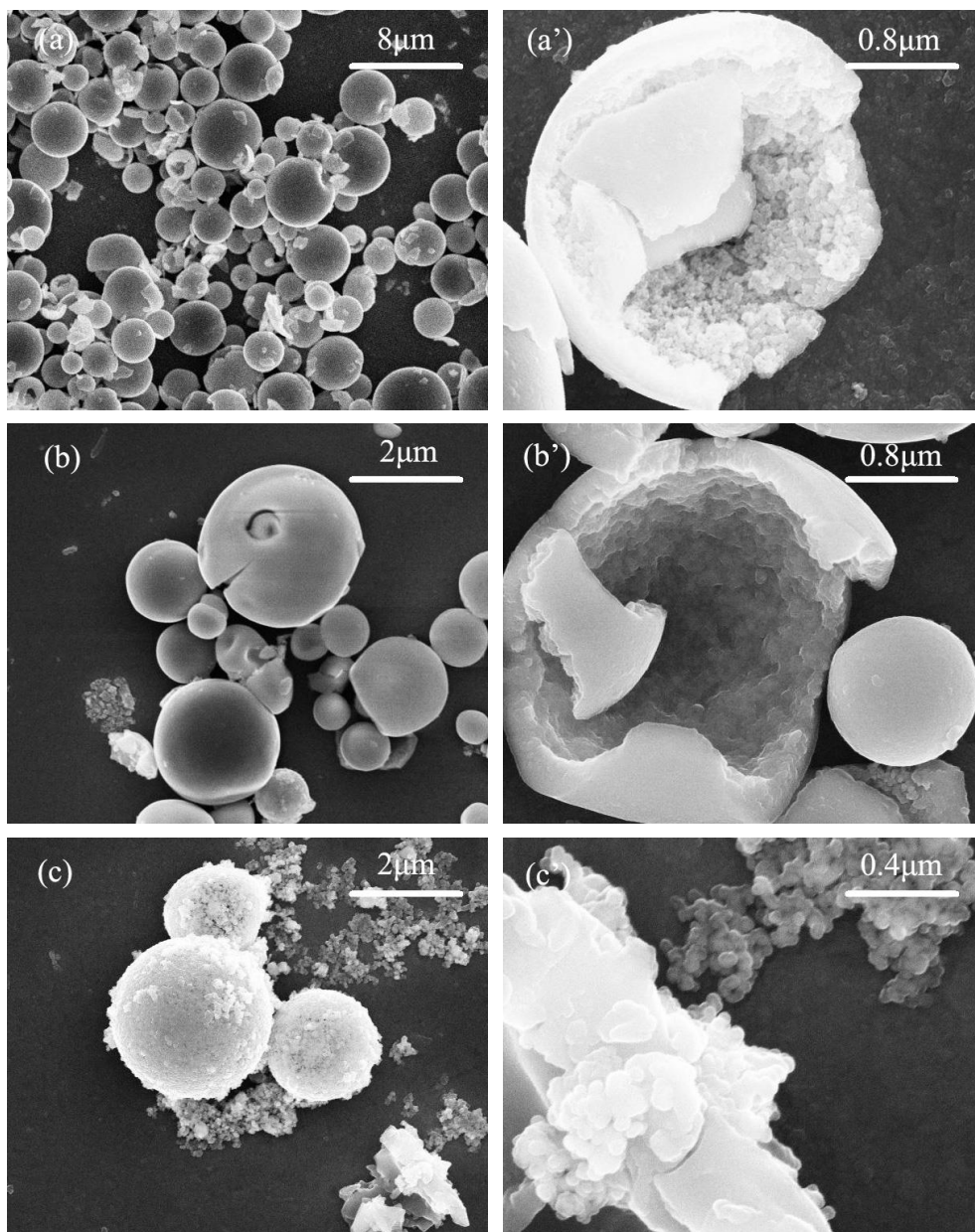
### 1.1.4 介孔 $\text{SnO}_2$ 的表征

本实验所采用的介孔  $\text{SnO}_2$  采用雾化反应法制备出的介孔球形二氧化锡颗粒，具有纳米级孔径，平均粒径约为  $2.3 \mu\text{m}$ 。制备过程中分别使用  $500^\circ\text{C}$ 、



600℃、700℃、800℃对氢氧化锡进行煅烧，得到不同孔洞和结晶情况的介孔  $\text{SnO}_2$ ，下面是扫描电镜(SEM)及 X 射线衍射(XRD)表征。

#### 1.1.4.1 $\text{SnO}_2$ 颗粒的 SEM 形貌



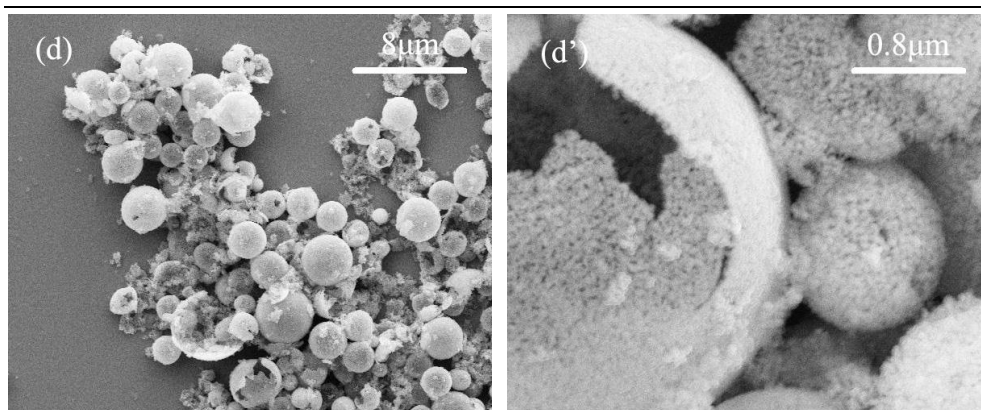


图 1-2 不同煅烧温度的  $\text{SnO}_2$  微球 SEM 图 (a)  $500^\circ\text{C}$  (b)  $600^\circ\text{C}$  (c)  $700^\circ\text{C}$   
(d)  $800^\circ\text{C}$  右侧为特写

Figure 1-2 SEM images of  $\text{SnO}_2$  microspheres for different calcination temperature (a)  $500^\circ\text{C}$  (b)  $600^\circ\text{C}$  (c)  $700^\circ\text{C}$  (d)  $800^\circ\text{C}$  the right for the feature map

#### 1. 1. 4. 3 $\text{SnO}_2$ 球形颗粒的物相分析

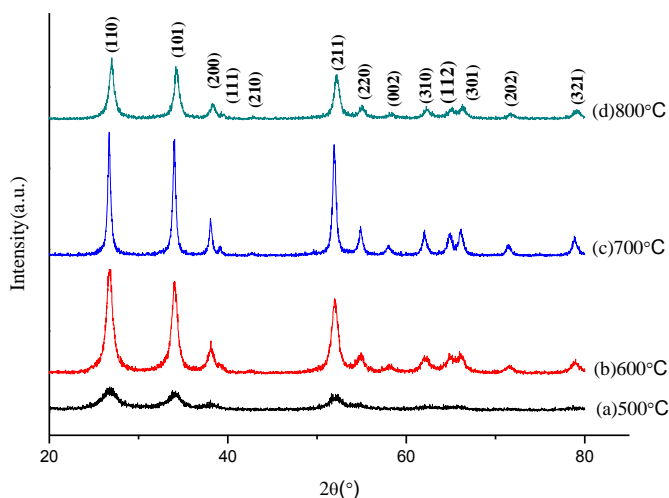


图 2-16 不同煅烧温度下  $\text{SnO}_2$  微球的 XRD 谱图

Figure 2-16 XRD patterns of tin dioxide microspheres at different calcination temperature

---

## 1.2 染料敏化太阳能电池

### 1.2.1 染料敏化太阳能电池简介

仿照植物光合作用光反应过程的基本原理，M.Grätzel 小组在 1991 年制备以纳米多孔  $\text{TiO}_2$  为半导体材料，以钌配位化合物为染料来敏化半导体电极，采用液态氧化还原电解质和铂对电极组装染料敏化纳米晶太阳能电池 (Dye-sensitized solar cell, 简称 DSSC)

#### 1.2.1.1 DSSC 基本结构

染料敏化纳米多孔薄膜太阳能电池 (DSSC) 与传统光电化学太阳能电池的主要区别在于半导体电极材料在这两种电池中所具有的功能不同。传统光电化学太阳能电池中工作电极主要由半导体电极组成，它同时承担吸收光能和传输光生载流子两个功能。这就导致了由窄带隙半导体材料构成的工作电极易被光腐蚀而且宽带隙半导体材料构成的工作电极又会损失大量的可见光能，所以传统光电化学太阳能电池的实际应用性很差。而在染料敏化太阳能电池中，工作电极由附了染料的半导体材料构成，半导体材料具有吸附染料、分离电荷及传输光生载流子的功能，而光吸收能由染料承担。这种明确的作用分工使染料敏化太阳能电池的各项作用得到优化，从而提高了电池的光电转换效率。

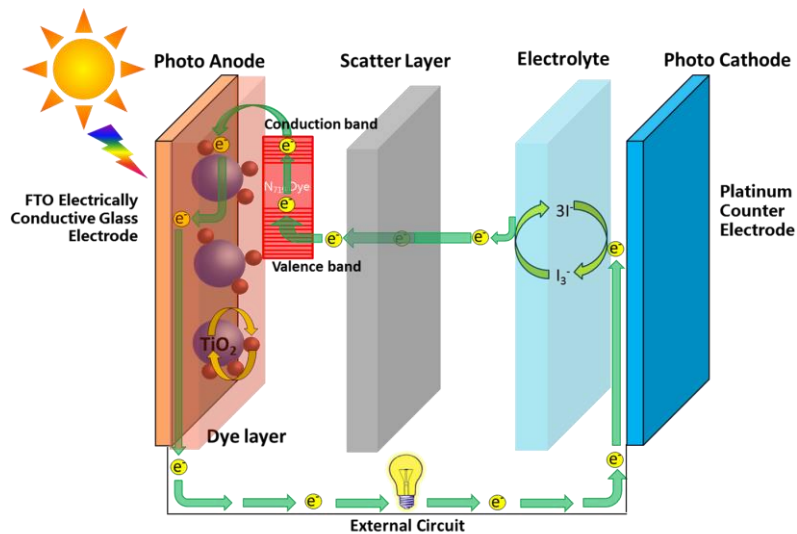


图 1-2 具有散射层的染料敏化太阳能电池结构及原理图

Figure 1-2 Schematic of dye-sensitized solar cells with scattering layer

DSSC 结构如图 1-2 所示，主要有透明导电玻璃基底(FTO)，多孔纳米晶二氧化钛 (Nano-TiO<sub>2</sub>) 薄膜，染料敏化剂(N719 Dye)，电解质溶液(或固态电解质)和对电极(Pt)5 个部分组装而成，通过外电路(External Circuit)连接，其中散射层(Scatter layer)的目的是增强反射吸收从而提高入射光利用率，不是必须结构。

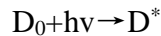
### 1.2.1.2 DSSC 工作原理

在常规的 P-N 结电池(如硅光电池)中，半导体起了两个作用，其一是吸收入射太阳光，捕获光子激发产生电子和空穴；其二是传导载流子，通过结效应，电子和空穴分开。对 DSSC，首先，染料捕获光子后激发，从基态跃迁到激发态(即电荷分离态)。若其激发态的能级高于半导体的导带能级，且两者之间的能级相匹配，则染料将电子注入半导体的导带中，自身通过电解质中的氧化还原对(或固体电解质中的空穴)还原至基态。注入到导带中

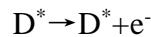
的电子在膜中的传输速度非常快，可以在瞬间到达膜与导电玻璃的后接触面(Back contact)并传导到外电路中，通过负载(Load)和 Pt 电极，再经过电解质，完成循环。半导体的主要功能是收集和传导载流子，不再有激发的功能。理论上，DSSC 的电动势为  $\text{TiO}_2$  的准费米能级与电解质中氧化还原对的能斯特电位的差值。

在光电池工作中，电子通常经历以下几个过程：

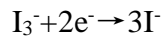
(1)染料在太阳光( $h\nu$ )的激发下由基态( $D_0$ )跃迁到激发态( $D^*$ )



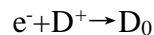
(2)激发态染料分子( $D^*$ )将电子注入半导体的导带中：



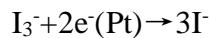
(3) $\text{TiO}_2$  导带中传输的电子与电解质中的离子复合：



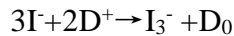
(4) $\text{TiO}_2$  导带中传输的电子与氧化态染料( $D^+$ )复合：



(5) $I^-$ 离子扩散到对电极(Pt)，并得到电子氧化：



(6) $I^-$ 离子还原氧化态染料使染料恢复到基态，并进行下一次循环。



一般而言，染料分子的激发态寿命越长，越有利于电子的注入，而激发态的寿命越短，激发态就越容易通过非辐射衰减而跃迁到基态，从而使电子注入到半导体的速率减小。其中，步骤 2、3 和 4 为决定电子注入效率的关键。电子注入速率和逆反应速率常数之比越大(一般大于 3 个数量级)，电子复合的几率就越小，电子注入的速率就越高。 $I^-$ 离子还原氧化态染料可以使染料再生，此反应速率越大，电子回传的程度就越小。步骤 5 中  $I^-$ 离子的

---

扩散速度以及电子在半导体中传输的速率也影响着电池输出性能，电子在半导体晶格中的传输速度越快，相应的电子复合的几率就越小；同样，步骤 6 中生成的  $I_3$  扩散速度和反应速度都对电池的输出性能有着影响。

### 1.2.2 DSSC 评价指标

表征染料敏化太阳能电池性能的指标有以下几种：

1. 光电转换效率（The Incident Photon-to-current Conversion Efficiency）IPCE；
2. 短路电流密度（Short Circuit Photocurrent）Jsc；
3. 开路电压（Open Circuit Photovoltage）Voc；
4. 填充因子（Fill factor）FF；
5. 电池的总效率（Conversion Efficiency） $\eta_{\text{总}}$ 。

最直接的方法是测定电池的输出光电流—电压曲线，即 I-V 曲线。典型的 I-V 曲线如图 1-3 所示。从图中可以看出太阳能电池的主要性能指标，如开路电压(open. circuit voltage, Voc)，短路电流(short-circuit photocurrent, Jsc)，填充因子(fill factors, FF)和光电转换效率( $\eta$ )等参数。图中的插图为电池的 IPCE 图谱。

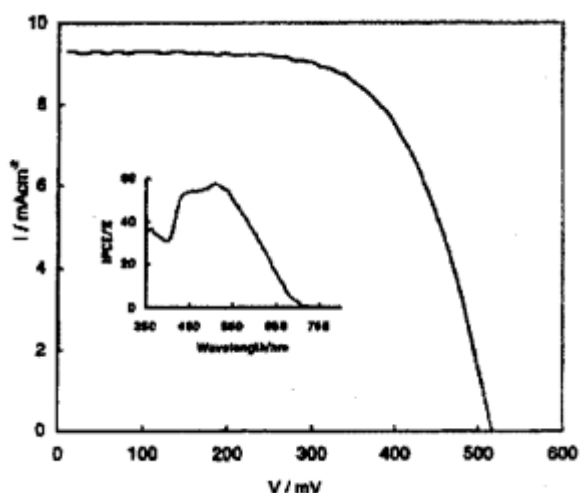


图 1-3 染料敏化太阳能电池典型 I-V 曲线（内图为 IPCE 图谱）

Figure 1-3 Typical I-V curve of Dye-sensitized solar cells, inside shows the IPCE curve.

### 1. 2. 3 DSSC 研究进展

染料敏化太阳能电池（DSSC）是一种新型光电化学太阳能电池，它制作工艺简单、成本低、性能稳定、并且对环境良性，具有很好的应用前景。目前，以  $\text{TiO}_2$  作导电薄膜的染料敏化纳米晶太阳能电池的光电转化效率最高已达 11%。但是纳晶多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜中存在着大量表面态，表面能级位于禁带之中，呈局域态构成陷阱，束缚了电子在薄膜中的运动，导致电子与电解质复合的概率增大，暗电流增加，效率降低，大量表面态的存在，是使 DSSC 转换效率降低的原因之一，因此用其他半导体氧化物薄膜作为光阳极制作薄膜太阳能电池就成为了 DSSC 研究的一个热点。

---

## 1.3 锂离子电池

### 1.3.1 锂离子电池简介

自 1859 年 Gaston Plante 提出铅酸电池概念以来，二次电池的发展经历了铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池、液态锂离子电池、聚合物锂离子电池等几个阶段，其中锂离子电池发展于 20 世纪 80 年代末至 90 年代初。

#### 1.2.1.1 锂离子电池基本结构

锂离子电池，俗称“锂电”，是目前综合性能最好的电池体系。锂离子电池的正负极活性物质均为能够可逆地嵌入一脱嵌锂的化合物，其中至少有一种电极材料在组装前处于嵌锂状态。一般选择电势(相对金属锂电极)较高且在空气中稳定的嵌锂过渡金属氧化物为正极材料，它是电池中锂离子的“贮存库”，主要有层状结构的  $\text{LiMO}_2$  和尖晶石型结构的  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  化合物( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{V}$  等过渡金属元素)。负极材料则选择电势尽可能接近金属锂电势的可嵌入锂的物质，常用的有焦炭、石墨、中间相炭微球等炭材料。锂过渡金属氮化物、过渡金属氧化物及其复合氧化物也被研究用作锂离子电池负极材料。

锂离子电池采用的电解液一般为  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等锂盐的有机溶液。有机溶剂可以为 PC(碳酸丙烯酯)、EC(碳酸乙烯酯)、BC(碳酸丁烯酯)、DMC(碳酸二甲酯)、DEC(碳酸二乙酯)、EMC(碳酸甲乙酯)、DME(二甲基乙烷)等其中一种或几种的混合物。

隔膜材料一般为聚烯烃系树脂，常用的隔膜有单层或多层的聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)微孔膜，如 Celgard2300 隔膜为 PP / PE / PP 三层微孔隔膜。



### 1.2.1.2 锂离子电池工作原理

以正极材料采用层状结构的  $\text{LiMO}_2$ ，负极材料为炭材料，电解液为  $1\text{mol/L LiPF}_6$  的 EC/DMC 溶液为例，锂离子电池的电化学表达式为

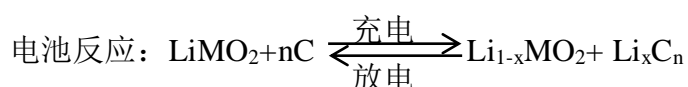
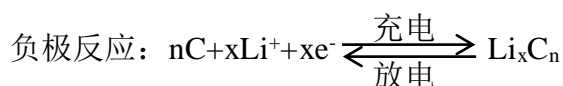
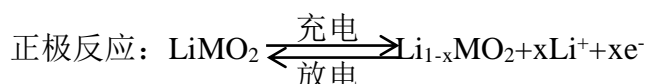
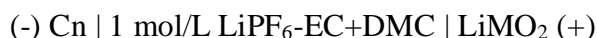


图 1-4 为锂离子电池的工作原理示意图。由图可见，电池在充电时，锂离子从正极中脱嵌，通过电解质和隔膜，嵌入到负极中；反之，电池放电时，锂离子从负极脱嵌，通过电解质和隔膜，重新嵌入到正极中。由于锂离子在正、负极中有相对固定的空间和位置，因此电池充放电反应的可逆性很好，从而保证了电池的循环寿命和安全性。

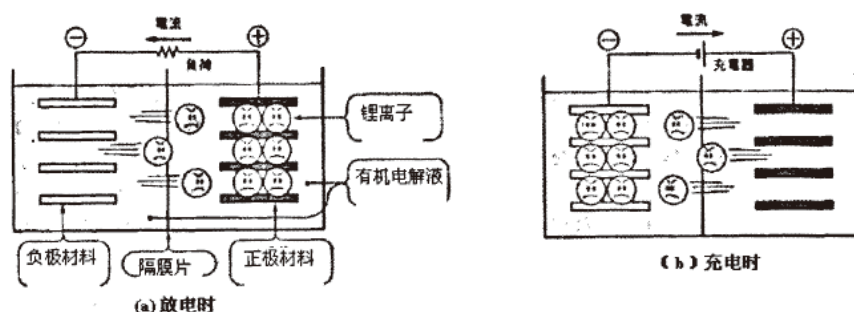


图 1-4 锂离子电池工作原理示意图

Figure 1-4 Schematic diagram of Lithium-ion battery

---

## 1.2.2 锂离子电池评价指标

### 1.2.2.1 循环伏安法测试

循环伏安法(CV)是一种设备简单、操作方便的研究电化学体系的实验技术。测试时使电极电势在一定的范围内以恒定的变化速度来回循环扫描,记录响应电流随电位的变化。从中可以得到诸如峰电流、峰电位、反应动力学参数、反应历程等若干化学信息,可以用于反应速率的半定量分析。因此,它是电化学研究的重要测试方法,是电化学分析的重要技术。本论文中的循环伏安法测试采用两电极体系,金属锂片同时作为对电极和参比电极。

### 1.2.2.2 交流阻抗法测试

电化学交流阻抗谱技术是研究电化学界面和电极反应的一种重要手段,该方法是在平衡状态下,对被测体系施加小幅度正弦波交流信号,然后测量其相应电化学信号的技术。由于小幅度的交变信号不会使被测体系的状态发生变化,所以用此方法可以方便地研究电极过程动力学参数与电极状态的关系。交流阻抗法能够提供有关电极反应的机理信息,包括欧姆电阻、吸脱附、电化学反应表面膜以及电极过程动力学参数等。

### 1.2.2.3 恒流充放电测试

通过恒流充放电测试,可以得到被测试材料的比容量、充放电次数与效率、电流和电压的关系等参数。本论文采用的充放电设备为 NEWARE 电

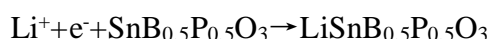
池测试系统，通过 BTS 系列的高精度电池综合性能检测系统进行测试。将电池连接在测试仪上通过程序控制采用恒电流的方式进行充放电测试，电流的大小按照所需倍率进行设置。根据本论文所研究的材料，充放电电压范围一般为 0 V-3.0 V。

### 1.2.3 锂离子电池研究进展

为了克服合金类负极材料在充放电过程中维度不稳定的缺点，人们想到了采用氧化物作为锂离子电池负极材料的研究。目前研究较多的有锡氧化物、钴氧化物、钛氧化物以及它们的复合氧化物等。由于锡氧化物的理论容量较高(如 SnO 和 SnO<sub>2</sub> 的理论容量分别为 875 和 782mAh / g)，人们对锡氧化物作为锂离子电池负极材料进行较多的研究。

对于锡氧化物基负极材料的储锂机理，目前存在着两种看法，一般认为是离子型机理，一种认为是合金型机理。

Idota 等通过锂的核磁共振谱研究认为，锂离子在他们所报道的锡基复合氧化物中是以离子的形式存在而不是金属形态存在嵌入而进行电极反应的。据此他们认为锡基复合氧化物的储锂过程为所谓的离子型机理：



即锂在其中是以离子的形式存在，没有单独的 Li<sub>2</sub>O 相的生成，第一次的充放电效率比较高。但是 x 射线能谱分析只观察到了分离的金属锡和 Li<sub>2</sub>O 相，而没有观察到均一的 Li<sub>x</sub>SnO<sub>2</sub> 相。锂离子虽然可以在半导体材料 SnO<sub>2</sub>、SnO 中储存，但是其量很小，不可能达到每 1 摩尔 Sn 储存 4.4 摩尔 Li 的水平。另外，电子结合能的结果表明，在插了锂的氧化物负极材料中，没有锂离子的存在。

Li Hong 等运用电化学阻抗谱(EIS)和高倍率透射电镜(HRTEM)进一步

证实两步反应机理的正确性，并详细论述反应的具体历程：首先，有机溶剂还原产物和  $\text{Li}^+$  反应在  $\text{SnO}$  颗粒表面形成一层壳状钝化膜(SEI 膜，FTIR 分析膜成分为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{RCOCO}_2\text{Li}$  等)，然后  $\text{Li}^+$  离子穿过这层膜还原后与  $\text{SnO}$  反应，在中心区域形成  $\text{Li}_x\text{Sn}$  合金，分散在  $\text{Li}_2\text{O}$  的非晶态结构中。Brousse 等 [179] 也认为无电化学活性的非晶第二相  $\text{Li}_2\text{O}$  在  $\text{Li}$ 、 $\text{Sn}$  合金可逆形成过程中起很重要的作用。基于这种机理，人们采用了很多材料制备方法和改性措施以提高锡氧化物基材料的电化学性能。

## 1.4 本课题研究背景及意义

目前，在 DSSC 中，以  $\text{TiO}_2$  做导电薄膜的电池的光电转化效率最高，但是  $\text{TiO}_2$  薄膜中存在着大量的表面态，表面态能级位于禁带之中，呈局域态构成陷阱，束缚了电子在薄膜中的运动，导致电子与电解质复合的概率增大，暗电流增加，效率降低，大量表面态的存在，是提高 DSSC 效率的瓶颈之一，所以用其他半导体氧化物薄膜作为光阳极制作薄膜太阳能电池就成为了研究的一个热点。 $\text{SnO}_2$  作为一种宽带隙的 n 型半导体材料，有着很广泛的应用，如气敏材料，光电功能材料，锂离子电池等各个领域；

本设计中使用的喷雾反应法制备的介孔  $\text{SnO}_2$  球形颗粒，将其使用于染料敏化太阳能电池光阳极散射层中，利用介孔大颗粒光散射的特性，使入射光经过漫反射吸收激发更多光电子，从而提高电池的光电转化效率。同时，由于  $\text{SnO}_2$  锂离子电池理论容量( $782\text{mAh/g}$ )很高，介孔  $\text{SnO}_2$  能提供更多的吸脱附空间，将其与乙炔黑研磨后滴于泡沫 Ni 极片制成负极，并组装成  $\text{SnO}_2$  锂离子电池，测试介孔  $\text{SnO}_2$  锂离子电池的实际性能。

---

## 1.5 本课题研究内容

由于  $\text{SnO}_2$  具有优良的机械性能、抗腐蚀性能及光学性能等优点，使其在半导体、新能源等领域具有广泛应用。本设计主要研究内容围绕以下两方面内容展开：

### a. $\text{SnO}_2$ 球形颗粒在染料敏化太阳能电池中的应用：

制备的粉体经 XRD 检测，得到了样品掺杂对样品晶格常数及结构等方面的影响。将其使用旋涂法或刮涂法在光阳极上制备一层  $\text{SnO}_2$  薄膜，然后经过有机染料进行敏化，再组装成染料敏化太阳能电池，测定其 UV 曲线，从而鉴定其光电转化效率。与此同时，测定介孔  $\text{SnO}_2$  薄膜的光散射性能，在 200-700nm 波段进行光散射测试，与纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光散射结果进行对比，提出介孔  $\text{SnO}_2$  材料作为光阳极大颗粒散射中心的可能性，在  $\text{TiO}_2$  光阳极薄膜上制备一层介孔  $\text{SnO}_2$  薄膜，组装电池测试其光电转化效率并进行结果讨论。

### b. $\text{SnO}_2$ 球形颗粒在锂离子电池中的应用：

针对  $\text{SnO}_2$  理论容量高和石墨材料循环性能好的优点，试图将二者结合起来，研发出高容量且循环性能优异的负极材料。采用研磨法与共沉淀法制备介孔  $\text{SnO}_2$  - Graphite 复合材料，将其组装成  $\text{SnO}_2$  锂离子半电池，阳极采用锂片代替，测试不同温度下喷雾溅射法制备的介孔  $\text{SnO}_2$  锂离子电池的实际性能。

## 2 SnO<sub>2</sub>染料敏化太阳能电池的制备与测试

### 2.1 实验原理

半导体氧化物替代 TiO<sub>2</sub> 制作薄膜太阳电池就成为当前研究热点，而 SnO<sub>2</sub>(E<sub>CB</sub>=+0.45 VS NHE at PH=I)比 TiO<sub>2</sub> 约高 0.4V，更有利于电子的注入，同时由于导带位置的升高，减少了电子的复合几率,因此 SnO<sub>2</sub> 薄膜电池的转换效率只有 1-2%。为了提高电池的光电转换效率，采用对 SnO<sub>2</sub> 薄膜表面进行修饰、采用 SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> 复合膜、或制备多孔 SnO<sub>2</sub> 与致密 SnO<sub>2</sub> 复合膜等，从而提高其光电转化效率。

本实验中采用的是介孔 SnO<sub>2</sub> 球形颗粒，通过喷雾溅射法合成出了球形度较佳、内部充满大量纳米级孔径的微球，平均粒径为 2.282 微米，因此可以较好吸附染料及利于电子注入。

### 2.2 实验试剂和仪器

#### 2.2.1 实验试剂

为了减少杂质，制备过程中所采用的化学试剂均为分析纯。主要选用的化学试剂如表 2-1：

表 2-1 本实验所用化学试剂

Table 2-1 Chemical reagents used in this research

药品名称	规格	生产厂家
丙酮	A. R	北京化工厂
无水乙醇	A. R	北京化工厂

氯铂酸	A. R	国药集团化学试剂有限公司
乙基纤维素	A. R	阿拉丁试剂(上海)有限公司
N719 进口染料	50mg	大连七色光太阳能科技发展有限公司
电解质 DHS-E23	10ml	大连七色光太阳能科技发展有限公司
P25 TiO <sub>2</sub> 光阳极	0.64/0.36cm <sup>2</sup>	大连七色光太阳能科技发展有限公司
FTO 导电玻璃	7 Ω 面电阻	营口奥匹维特新能源科技有限公司

2.2.2 实验仪器

本实验所用主要仪器如表 2-2:

表 2-2 本实验主要仪器设备

Table 2-2 the main equipment used in this research

名称	型号	生产厂家
超声波清洗仪	KQ118	昆山超声波设备有限公司
马弗炉	TCW-32B	上海国龙仪器仪表厂
玻璃研钵	Φ10cm	上海上博玻璃仪器有限公司
加热磁力搅拌器	SH-5	北京金北德工贸有限公司
分析天平	AN 0989	上海民桥精密科学仪器有限公司
玻璃仪器气流烘干机	----	郑州长城科工贸有限公司

---

## 2.3 实验部分

### 2.3.1 SnO<sub>2</sub>颗粒的分选

根据 Stokes 定律有：

$$\mu = \frac{(\rho_s - \rho_f)gR^2}{18\eta} \quad (3.1)$$

其中， $\mu$ —颗粒的运动速度；

$\eta$ —流体的运动黏度；

$\rho_s$ —颗粒密度；

$\rho_f$ —流体介质的密度；

$g$ —重力加速度；

$R$ —颗粒的粒径。

可以近似地计算颗粒沉降速率，从而根据时间又可以计算沉降层的高度。

为提高染料敏化太阳能电池光电转化效率，我们在制备浆料之前对 SnO<sub>2</sub> 介孔球进行分选。其方法是将超声分散后的 SnO<sub>2</sub> 悬浮液倒入试管中静放，数天后悬浮液中形成了不同的区间（如图 3.1 所示），清液位于最上层；单一颗粒质量最小，沉降最慢，位于区间 1；两个颗粒粘结体质量次之，沉降次慢，位于区间 2（混有单一颗粒）；三个或三个以上颗粒粘结体质量最大，沉降最快，位于区间 3（混有单一颗粒、两个颗粒粘结体）；最底层为沉积层。我们想要的只是区间 1 中的单一颗粒，根据 Stokes 定律有：



$$\mu = \frac{(\rho_s - \rho_f)gR^2}{18\eta}$$

其中， $\mu$ —颗粒的运动速度， $\eta$ —流体的运动黏度， $\rho_s$ —颗粒密度， $\rho_f$ —流体介质的密度， $g$ —重力加速度， $R$ —颗粒的粒径。

跟据以上公式可以近似地计算颗粒沉降速率，从而根据时间又可以计算沉降层的高度。

本设计中目的为分选 600nm 以下颗粒，采用分选参数如下表所示：

表 2-1

	流 体 运 动 粘度 $\eta$ kg/m · s	SnO <sub>2</sub> 颗粒 密度 $\rho_s$ kg/m <sup>3</sup>	流体介质 密度 $\rho_f$ kg/m <sup>3</sup>	重力加速 度 $g$ m/s <sup>2</sup>	颗粒粒径 $R$ nm	颗粒运动 速度 $\mu$ m/s	沉降时间 $t$ h	沉降距离 $H$ cm
乙醇(20℃)	$1.20 \times 10^{-3}$	$6.95 \times 10^3$	$7.9 \times 10^2$	9.81	600	$1.01 \times 10^6$	12	4.35

计算出 12 小时后区间 1 的高度为 4.35，然后用注射器小心地将区间 1 中的单一颗粒取出，即为<600nm 的颗粒，由于 800 度样品平均粒径较大，因此 12h 后上层几乎为清液，不可分选。

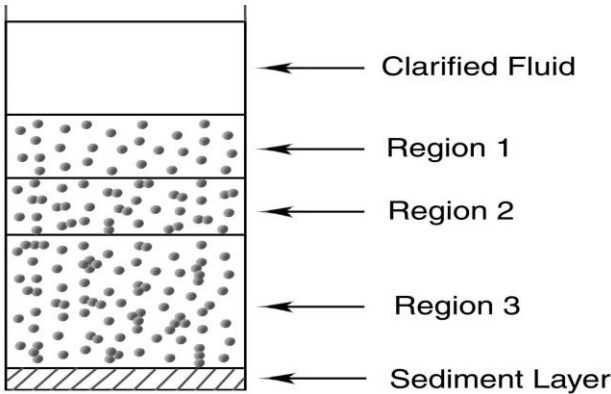


图 2-1 SnO<sub>2</sub> 颗粒分选示意图

### 2.3.2 SnO<sub>2</sub>光阳极的制备

制备 SnO<sub>2</sub> 光阳极的步骤如下所述：

使用玻璃刀和直尺，沿导电面将 FTO 导电玻璃切割成 1\*2cm<sup>2</sup> 小块放入烧杯，使用丙酮擦洗玻璃表面，放入超声清洗仪清洗 30min，使用蒸馏水冲洗玻璃，倒掉丙酮换为乙醇再次超声清洗 30min，取出保存在少量乙醇溶液中备用。

称取 0.1g SnO<sub>2</sub>、5ml 乙醇、0.5g 乙基纤维素、0.1g  $\alpha$ -松油醇，然后向烧杯中加入 3ml 乙醇，0.5g 乙基纤维素，使用超声波清洗仪超声振荡 10min 至分散均匀。在分散液中加入磁子，加入 0.1g  $\alpha$ -松油醇使用磁力搅拌器搅拌 30min 至形成无色透明溶胶待用。

将 0.1g SnO<sub>2</sub> 加入到剩下 2ml 乙醇中，使用超声波清洗仪超声振荡 10min 至分散均匀，倒入前面配制好的溶胶中，继续使用磁力搅拌器搅拌 20min，观察溶胶为均匀浅黄色透明粘稠液体。

使用电笔检测导电面，在导电面使用不粘胶带粘出 8\*8cm<sup>2</sup> 大小空白区域，滴上配制好的溶胶，使用刮刀刮涂均匀薄层，待乙醇稍微挥发，撕去胶带，自然干燥。

待干燥后放入马弗炉中 450℃ 保温 30min，自然冷却后取出放入表面皿中记录编号备用。

### 2.3.3 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>复合光阳极的制备

配制 SnO<sub>2</sub> 浆料步骤同前所述，其后步骤如下所述：

在商业 P25 TiO<sub>2</sub> 光阳极上使用不粘胶带粘住其他空白区域，滴上配制好的溶胶，使用刮刀在 TiO<sub>2</sub> 层上刮涂均匀 SnO<sub>2</sub> 薄层，待乙醇稍微挥发，撕

---

去胶带，自然干燥。

待干燥后放入马弗炉中 450℃保温 30min，自然冷却后取出放入表面皿中记录编号备用。

### 2.3.4 Pt 对电极的制备

使用异丙醇作为溶剂配制 5mM 的氯铂酸(A.R)溶液，在切割好的 FTO 导电玻璃上滴上数滴，常温干燥。然后放入马弗炉 380℃保温 15min, 自然冷却后取出放入表面皿中记录编号备用。

### 2.3.5 光阳极敏化与电池组装

将制备好的光阳极放入 20:100 的 N719/乙醇溶液中，浸泡 12h，取出后使用乙醇冲洗数次，待乙醇挥发后避光存储。

在光阳极上使用透明胶带粘住除  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  层以外的导电区域，防止正负极接触短路，注意仅留下电极夹的位置。将光阳极与 Pt 错开放置，使用票尾夹夹好，利用 5ml 注射器注入少量电解质（四丁基碘化铵 + TBP + 碘化锂 + 碘 + 乙腈），至电解质逐渐弥散于光阳极与 Pt 电极的空隙当中。

### 2.3.6 DSSC 的性能测试

表征仪器及方法：

#### （1）光电转化效率测试仪

采用----型光电转化效率测试仪测试光电转化效率及开路电压及短路电流等相关数值，照光面积为  $0.5\text{cm}^2$ 。

测试参数设置如下表：

表 2-3

Irradiance	Exposure	Pre sweep delay	Bias Direction	Max Reverse Bias	Max Forward Bias	Num Sweep Points
100 W/cm <sup>2</sup>	11.7	0.5	0	0	0.8	100
Dwell Time	Current Limit	PVIV 10A I-AMP	Average	Dark Current	Rshunt V-Lo	Rshunt V-Hi
30	500	0	1	0	-0.6	-0

（2）紫外可见分光光度仪

采用 UV-3100 型紫外-可见光分光光度计测量紫外可见光区的反射光谱，扫描范围 250-700nm。

（3）扫描电子显微镜（SEM）表征

采用 Supra 55 型扫描电子显微镜测定样品的形貌及断面膜厚。

2.4 结果与讨论

2.4.1 光电转化效率  $\eta$

2.4.1.1 煅烧温度对  $\text{SnO}_2$  光阳极  $\eta$  影响

研究  $\text{SnO}_2$  制备过程中前驱物煅烧温度对  $\text{SnO}_2$  制备成的染料敏化太阳能电池的影响，按照表 2-4 所示实验条件制备不同煅烧温度下的  $\text{SnO}_2$  光阳极，使用七色光公司生产的商业铂电极及电解质将其组装成染料敏化太阳能电池对其电池性能进行测试表征，结果如表 2-5 所示。

表 2-4 不同煅烧温度制备  $\text{SnO}_2$  DSSC 的实验条件

	SnO <sub>2</sub> Calcination temperature	Mesoporous SnO <sub>2</sub> (g)	Ethyl Cellulose (g)	Ethanol Volume (ml)	Ultrasonic Time (Min)	Grinding Time (Min)	Sensitization Time (h)
Values	600	0.1	0.1	3	20	10	12
Values	700	0.1	0.1	3	20	10	12
Values	800	0.1	0.1	3	20	10	12

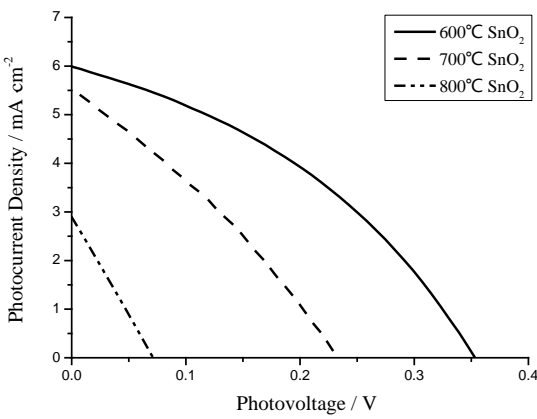


图 2-2 不同煅烧温度下  $\text{SnO}_2$  组装成电池的 I-V 曲线图

Figure 2-1 I-V curves of dye-sensitized solar cells assembled by  $\text{SnO}_2$  calcined

under 600℃, 700℃ and 800℃

图 2-2 为不同煅烧温度下 SnO<sub>2</sub> 组装成 DSSC 的 I-V 曲线图，由图中可以看出，随着 SnO<sub>2</sub> 制备过程中煅烧温度的升高，开路电压 Voc 与短路光电流密度 Jsc 都呈下降趋势，电池效率也随之下降较为显著。结合 SnO<sub>2</sub> 样品的 SEM 及 XRD 数据分析，随着煅烧温度的提高，介孔小球及其表面二次结构孔洞闭合愈严重，BET 分析可知比表面积下降严重，因此，其吸附染料的能力以 600 度样品最佳，800 度样品最次。

另一方面，从 2-10 紫外可见光漫反射谱可以看出，散射能力上 600 度样品最弱，700 度样品其次，800 度样品漫反射能力最强。由于测试时光从光阳极一面射入，反射能力强会导致光线难以被 SnO<sub>2</sub> 半导体材料吸收，因此染料被激发的电子也较少，光电转化效率也随之降低。所以，纯 SnO<sub>2</sub> 染料敏化太阳能电池的效率呈图中所示趋势。

表 2-5 不同煅烧温度对 SnO<sub>2</sub> 电极各项性能测试的影响

Table 2-1 Influence of different calcination temperature on the performance test of SnO<sub>2</sub> anodes

Sample Name	Calcination Temperature (℃)	Samples Area (cm <sup>2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
SnO <sub>2</sub> -1	600	0.16	9.59	0.21	37.41	<b>1.26</b>
SnO <sub>2</sub> -2	700	0.16	8.85	0.13	30.17	<b>0.62</b>
SnO <sub>2</sub> -3	800	0.16	4.63	0.04	25.47	<b>0.08</b>

2. 4. 1. 2 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>光阳极 η 影响

研究 SnO<sub>2</sub> 制备过程中前驱物煅烧温度对 SnO<sub>2</sub> 制备成的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 复合染料敏化太阳能电池的影响，按照表 2-6 所示实验条件制备不同煅烧温度下

的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合光阳极，使用七色光公司生产的商业铂电极及电解质将其组装成染料敏化太阳能电池对其电池性能进行测试表征，结果如表 2-7 所示。

表 2-6 不同煅烧温度制备  $\text{SnO}_2$  DSSC 的实验条件

	SnO <sub>2</sub> Calcination temperature	Mesoporous SnO <sub>2</sub> (g)	Ethyl Cellulose (g)	Ethanol Volume (ml)	Ultrasonic Time (Min)	Grinding Time (Min)	Sensitization Time (h)
Values	600	0.1	0.1	3	20	10	12
Values	700	0.1	0.1	3	20	10	12
Values	800	0.1	0.1	3	20	10	12

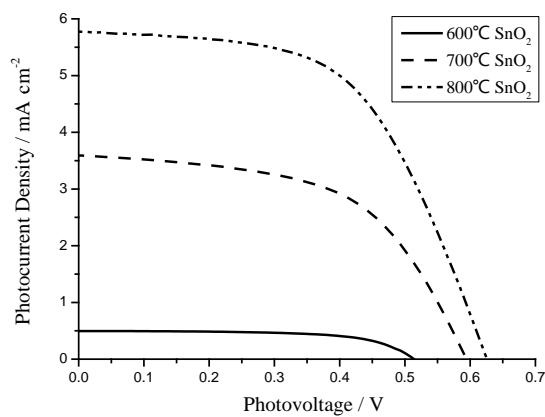


图 2-3 不同煅烧温度下  $\text{SnO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  组装成的复合电池的 I-V 曲线图

Figure 2-3 I–V curves of bilayer dye-sensitized solar cells assembled by  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  which calcined under  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$

图 2-3 为不同煅烧温度下  $\text{SnO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  组装成的复合电池的 I-V 曲线图，从图中我们可以发现，随着  $\text{SnO}_2$  制备过程煅烧温度的升高，相应的电池开路电压、单位面积短路光电流都随之升高，光电转化效率 600 度样品最差，800 度样品最高，为 2.58%。

对这种现象的出现，我们提出以下解释：从样品 SEM 图中我们可以看出，随着煅烧温度升高，样品的孔径收缩的越严重，因此，染料吸附能力

下降。但从紫外可见光漫反射谱来看，随着煅烧温度升高，紫外可见光漫反射能力也随之升高，因此，对于 800 度样品，虽然染料吸附能力有所下降，但其漫反射能力较强，使光线在  $\text{TiO}_2$  中可以充分被充分吸收，因此，其光电转化效率与纯  $\text{SnO}_2$  电池相比趋势完全相反。

表 2-7 不同煅烧温度对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合电极各项性能测试的影响

Table 2-57 Influence of different calcination temperature on the performance test of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  bilayer anodes

Sample Name	Calcination Temperature (℃)	Samples Area (cm <sup>2</sup> )	Average Particle Size (μm)	J <sub>sc</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -1	600	0.64	2.282	0.64	0.40	63.95	<b>0.21</b>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -2	700	0.64	2.617	4.61	0.42	54.96	<b>1.50</b>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -3	800	0.64	2.217	7.40	0.42	55.86	<b>2.58</b>

2. 4. 1. 3 浆料配比对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合光阳极 η 影响

研究  $\text{SnO}_2$  与乙基纤维素的浆料比对  $\text{SnO}_2$  制备成的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合染料敏化太阳能电池的影响，按照表 2-8 所示实验条件制备不同煅烧温度下的  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合光阳极，使用七色光公司生产的商业铂电极及电解质将其组装成染料敏化太阳能电池对其电池性能进行测试表征，结果如表 2-9 所示。

表 2-8 不同煅烧温度制备  $\text{SnO}_2$  DSSC 的实验条件

	SnO <sub>2</sub> Calcination temperature	Mesoporous SnO <sub>2</sub> (g)	Ethyl Cellulose (g)	Ethanol Volume (ml)	Ultrasonic Time (Min)	Grinding Time (Min)	Sensitization Time (h)
Values	600	0.1	0.1	3	20	10	12
Values	600	0.1	0.175	3	20	10	12
Values	600	0.1	0.25	3	20	10	12
Values	600	0.1	0.375	3	20	10	12
Values	600	0.1	0.5	3	20	10	12



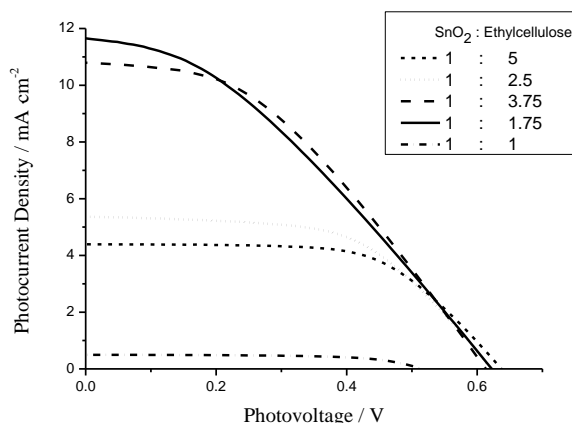


图 2-3 不同配比浆料制得  $\text{SnO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  组装成的复合电池的 I-V 曲线图

Figure 2-3 I-V curves of bilayer dye-sensitized solar cells assembled by  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  which prepared by different proportions of pastes

图 2-3 为不同配比浆料对电池效率影响的 I-V 曲线图，图中我们可以发现，效果较好的为 1:1.175 及 1:1.375 比例的样品，前者具有较高短路电流密度，后者具有较高开路电压，结合表 2-9 可知，光电转化效率 1:1.375 比例样品较好，为 3.44，其填充因子 FF 也相对较高，为 40.48%。

乙基纤维素在浆料中起着粘合剂的作用，同时，由于高分子具有疏松空洞结构，因此在 450 摄氏度高温灼烧下，使  $\text{SnO}_2$  能均匀疏松分布在  $\text{TiO}_2$  表面，使其具有更大的比表面积。乙基纤维素量过少，使  $\text{SnO}_2$  较容易团聚成块，不利于染料的吸附，导致光电转化效率偏低。当乙基纤维素量过多时，会形成  $\text{SnO}_2$  分散小球，导致灼烧完  $\text{SnO}_2$  材料附着强度过低，无法发挥其光散射效果。因此，在其后实验中，我们选用较好比例  $\text{SnO}_2$ :乙基纤维素=1:1.375，以期达到较佳效果。

表 2-9 不同配比浆料对染料敏化太阳能电池各项性能测试的影响

Table 2-4 Influence of different paste proportion on the test performance of dye-sensitized solar cells

Sample Name	SnO <sub>2</sub> : Ethylcellulose	Samples Area (cm <sup>2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -1	0.1g : 0.100g	0.64	0.64	0.40	63.95	<b>0.21</b>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -2	0.1g : 0.175g	0.64	14.96	0.33	34.88	<b>3.25</b>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -3	0.1g : 0.250g	0.64	6.88	0.42	55.96	<b>2.39</b>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -4	0.1g : 0.375g	0.64	13.87	0.34	40.48	<b>3.44</b>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -5	0.1g : 0.500g	0.64	5.63	0.44	61.21	<b>2.19</b>

2. 4. 1. 4 Pt 电极对电池效率 η 的影响

Pt 电极在染料敏化太阳能电池中承载着催化与电子传输的作用，因此，良好的导电性和较大的比表面积有利于提高电池光电转化效率。本设计中我们配制 0.5mM 氯铂酸溶液，使用胶头滴管在 1.0\*1.5cm<sup>2</sup> 大小 FTO 导电玻璃上分别滴上 10 滴、20 滴、30 滴溶液，待干燥后在 380 摄氏度高温下保温 15min 后取出，即制得表面发黑的铂电极。

研究对电极 Pt 电极对 SnO<sub>2</sub> 制备成的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 复合染料敏化太阳能电池的影响，按照表 2-10 所示实验条件制备不同煅烧温度下的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 复合光阳极，使用自制的不同 Pt 电极及七色光公司提供的商业电解质将其组装成染料敏化太阳能电池对其电池性能进行测试表征，七色光公司提供的商业 Pt 电极作为对比样，结果如表 2-11 所示。

表 2-10 不同煅烧温度制备 SnO<sub>2</sub> DSSC 的实验条件

	Drops of Chloroplatinic Acid	Mesoporous SnO <sub>2</sub> (g)	Ethyl Cellulose (g)	Ethanol Volume (ml)	Ultrasonic Time (Min)	Grinding Time (Min)	Sensitization Time (h)
Values	10	0.1	0.1	3	20	10	12
Values	20	0.1	0.1	3	20	10	12
Values	30	0.1	0.1	3	20	10	12
Values	0	0.1	0.1	3	20	10	12

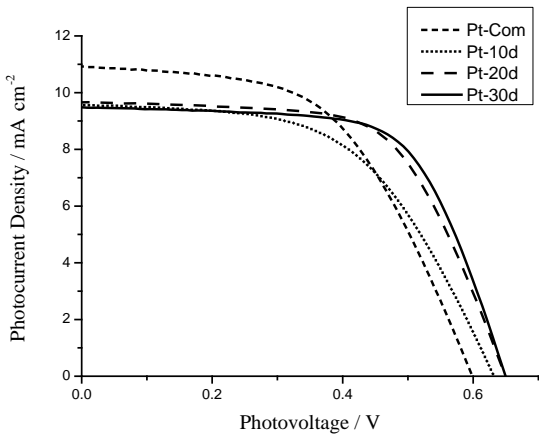


图 2-4 自制 Pt 电极与商业 Pt 电极组装电池的 I-V 曲线图

Figure 2-5 I–V curves of bilayer dye-sensitized solar cells assembled by the same anode and different Pt cathode.

图 2-4 为 Pt 电极与商业 Pt 电极组装电池的 I-V 曲线图对比，我们可以看到，商用 Pt 电极虽然短路电流密度较高，但其开路电压低于自制 Pt 电极，其原因可能是商用 Pt 电极采用真空蒸镀法制备，其均一性好于滴涂法制备的 Pt 电极，因此，在传输电子方面，其短路电流密度较高。对比不同滴数制备的 Pt 电极可知，30 滴氯铂酸制备的铂电极效果最佳，光电转化效率最高为 4.81，商业铂电极的光电转化效率虽大于 10 滴氯铂酸制备的样品，但均小于 20 滴和 30 滴氯铂酸制备的样品，因此，30 滴为较适合的制备 Pt 电极的量。

表 2-11 Pt 电极对染料敏化太阳能电池各项性能测试的影响

Table 2-11 Influence of Pt electrode on the test performance of dye-sensitized solar cells

Sample Name	Drops of Chloroplatinic Acid	Samples Area (cm <sup>2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
Pt-10d	10	0.36	11.49	0.42	54.23	<b>3.94</b>
Pt-20d	20	0.36	11.60	0.46	62.26	<b>4.69</b>
Pt-30d	30	0.36	11.38	0.48	65.13	<b>4.81</b>
Pt-Com	Commercial	0.36	13.11	0.39	53.52	<b>4.20</b>

2. 4. 1. 5 颗粒分选对不同煅烧温度 SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>光阳极 η 影响

对于雾化反应发制备出的介孔球形颗粒，其平均粒径约为 2.5 微米左右，然而一般情况下纳米级别颗粒对紫外可见光散射效果最佳，最佳散射粒径约为半波长，即 100~400nm 左右。考虑到雾化反应法制得的介孔颗粒具有纳米级微结构，因此，我们通过自然沉降法筛选粒径在 600nm 以下的颗粒，制备不同煅烧温度 SnO<sub>2</sub> 浆料。

为研究 SnO<sub>2</sub> 颗粒分选对不同煅烧温度 SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 光阳极 η 影响，按照表 2-12 所示实验条件制备不同煅烧温度下的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 复合光阳极，使用七色光公司生产电解质和自制 30 滴 0.5mM 氯铂酸 380℃煅烧 15min 后的 Pt 电极，将其组装成染料敏化太阳能电池对其电池性能进行测试表征，结果如表 2-13 所示。

表 2-12 不同煅烧温度制备 SnO<sub>2</sub> DSSC 的实验条件

	SnO <sub>2</sub> Calcination temperature	Mesoporous SnO <sub>2</sub> (g)	Ethyl Cellulose (g)	Ethanol Volume (ml)	Ultrasonic Time (Min)	Grinding Time (Min)	Sensitization Time (h)
Values	500	0.0457	0.1737	3	20	10	12
Values	600	0.0495	0.1856	3	20	10	12
Values	700	0.0153	0.0574	3	20	10	12
Values	—	0.1	0.1	3	20	10	12

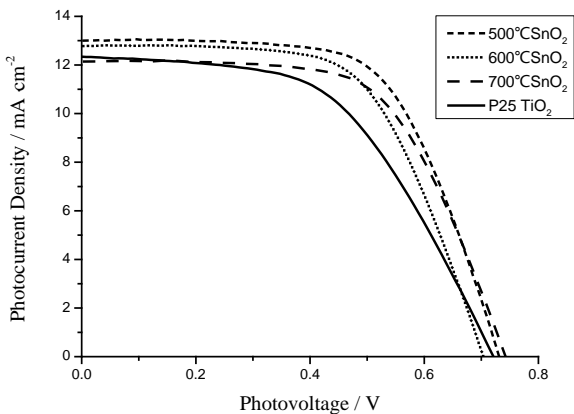


图 2-5 颗粒分选后不同煅烧温度 SnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 组装复合电池的 I-V 曲线图

Figure 2-5 I-V curves of bilayer dye-sensitized solar cells assembled by TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> which calcined under 500℃, 600℃ and 700℃ and be sorted

图 2-5 为颗粒分选后不同煅烧温度 SnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 组装复合电池的 I-V 曲线图对比，图中可以发现，分选后的颗粒组装成的电池效率 500 度效果最佳，效率达到 6%。600 度和 700 度样品效率持平，相差不大。分选后的样品光电转化效率均大于涂了相同厚度的 P25 的 TiO<sub>2</sub> 光阳极效率，可见这种形貌的 SnO<sub>2</sub> 颗粒具有一定的散射效果。

分析表 2-13 中的数据可知，随着煅烧 SnO<sub>2</sub> 样品的温度升高，分选后的

颗粒制备的浆料组装成的 DSSC 的光电转化效率呈降低趋势。由于分选粒径为 600nm 以下，对于 500 度样品，由 XRD 图可以看出，晶化程度不高，形成小颗粒较多，因此，分选出的样品较多。对于 700 度样品，XRD 图谱显示晶化已较为完全，空隙闭合也较完全，因此，粒径较大，成为实心颗粒也愈容易下沉，分选出的样品含量较少。对于 800 度样品，由于其 600nm 以下颗粒稀少，分选上层几乎为清液，因此无法进行分选试验。从这方面来看，500 度的样品应该比 600 度和 700 度样品光电转化效率要更好一些。

表 2-13 颗粒分选后煅烧温度对 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 复合电极各项性能测试的影响

Table 2-13 Influence of different calcination temperature on the performance test of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer anodes after particle sorting.

Sample Name	Calcination Temperature (°C)	Samples Area (cm <sup>2</sup> )	Average Particle Size (nm)	N719 Dye loading (×10 <sup>-7</sup> mol·cm <sup>-2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -4	500	0.36	<600	0.932	13.02	0.52	63.03	<b>6.00</b>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -5	600	0.36	<600	0.767	12.79	0.49	61.29	<b>5.52</b>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> -6	700	0.36	<600	0.909	12.16	0.52	61.67	<b>5.57</b>
P25/TiO <sub>2</sub> -1	—	0.36	=25	1.167	12.23	0.46	52.61	<b>4.68</b>

结合表 2-13 中染料吸附量测试数据来看，N719 在 P25/TiO<sub>2</sub> 电极上吸附效果最佳，均高于其他样品。这是由于 P25 平均粒径约为 20nm，具有很大比较面积，因此吸附效果要好于几百纳米的 SnO<sub>2</sub> 颗粒。在染料吸附较多的情况下，P25/TiO<sub>2</sub> 复合光阳极的效率仍小于 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 复合光阳极，因此我们可以得出 SnO<sub>2</sub> 层可以提高 DSSC 光电转化效率的结论。

## 2.4.2 光散射性能

我们对不同煅烧温度下的  $\text{SnO}_2$  涂膜样品进行紫外可见光光散射性能检测，并以 P25  $\text{TiO}_2$  作为对比样品，检测结果如图 2-6 所示：

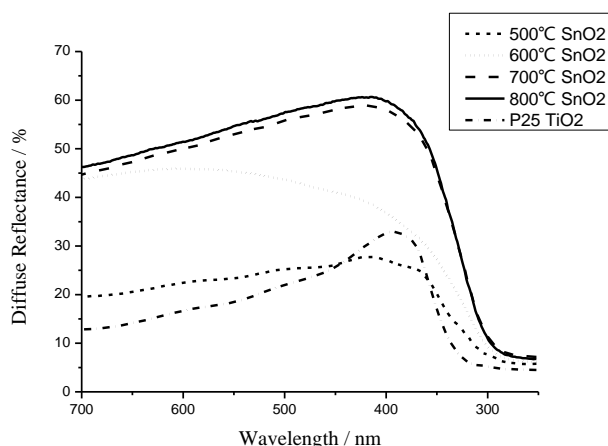


图 2-6 不同煅烧温度下制备的  $\text{SnO}_2$  样品的光散射性能对比

Figure 2-6 Light scattering performance of  $\text{SnO}_2$  prepared under different calcination temperatures

由图 2-6 可知，就光散射效果而言，800 度样品最佳，P25 样品最差， $\text{SnO}_2$  在 400nm 左右有最大吸收峰，整体而言，介孔  $\text{SnO}_2$  的散射效果要优于 P25 对可见紫外光的光散射效果。

## 2.4.3 染料吸附量测试

对于不同煅烧温度下  $\text{SnO}_2$  制备的复合光阳极，我们进行染料吸附量的测定，采用 5ml 0.1mol/L NaOH 溶液作为染料脱附液，N719 最大吸收波长为 515nm，在此波长下测定染料溶液光吸收性能，根据朗伯定律计算染料吸附量，测试结果如表 2-8 所示：

表 2-8 不同煅烧温度下  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合电极染料吸附量比较Table 2-8 Comparison of dye loading among different calcination temperatures of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  anodes after particle sorting

Index \ Calcination(°C)	500	600	700	800	P25	Commercial
Dye loading ( $\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	0.932	0.767	0.909	0.703	1.167	1.006
$J_{\text{sc}}$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	13.02	12.79	12.16	11.20	12.23	10.41
RDU* ( $\times 10^7 \text{ mA} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	13.97	16.68	13.38	15.93	12.35	10.35
Fill Factor (%)	63.03	61.29	61.67	60.11	52.61	59.90
Solar Efficiency $\eta$ (%)	6.00	5.52	5.57	4.74	4.68	4.66

RDU\*为染料利用率，计算公式为  $\text{RDU} = J_{\text{sc}} / \text{Dye loading}$

表 2-8 为不同煅烧温度下  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合电极染料吸附量比较，从表中我们可以看出，染料吸附量 P25 为最佳，但其染料利用率却并不高，只有 12.23，小于 500 度样品为 13.97，因此，可能有染料多层吸附，导致电子传输受阻，反而降低其光电转化效率。



#### 2.4.4 SEM 膜厚测试

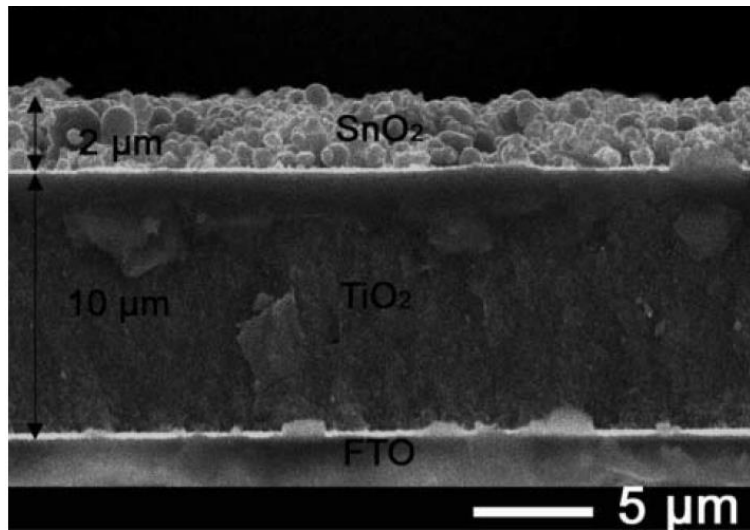


图 2-9 电池阳极截面 SEM 图

Figure 2-5 SEM image of sectional anode

---

## 2.5 本章小结

（1）通过给  $\text{TiO}_2$  光阳极添加一层介孔  $\text{SnO}_2$  散射层，能提高染料敏化太阳能电池的光电转化效率。对比添加一层相同厚度的 P25  $\text{TiO}_2$  的 DSSC，添加  $\text{SnO}_2$  散射层的电池最大可以提高 28% 的光电转化效率，最高效率可以达到 6%；

（2）研究了煅烧温度对纯  $\text{SnO}_2$  DSSC 光电转化效率  $\eta$  影响，随着制备  $\text{SnO}_2$  煅烧温度的增高，由于高温空洞闭合严重，导致染料吸附量降低，因此其所制成的 DSSC 光电转化效率降低；

（3）研究了煅烧温度对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  DSSC 光电转化效率  $\eta$  影响，随着制备  $\text{SnO}_2$  煅烧温度的增高，由于光散射能力逐渐增强，所以其所制成的 DSSC 光电转化效率呈增长趋势；

（4）研究了浆料对比对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合光阳极光电转化效率  $\eta$  影响，制备了不同  $\text{SnO}_2$  与乙基纤维素比例的浆料，制成 DSSC 并检测效率，测试结果表明， $\text{SnO}_2$  与乙基纤维素比例为 1:3.75 时光电转化效率最佳；

（5）研究了 Pt 电极对 DSSC 光电转化效率  $\eta$  的影响，通过滴涂法制备了 10 滴、20 滴以及 30 滴的 Pt 光阴极，将其组装成 DSSC 并与七色光公司生产的商业 Pt 电极进行对比，结果 20 滴和 30 滴样品的光电转化效率均超过商业 Pt 电极，但短路电流密度小于商业 Pt 电极，可能是因为商业 Pt 电极采用真空蒸镀法，制得的薄膜更均匀；

（6）通过对  $\text{SnO}_2$  颗粒进行自然沉降分选，选出粒径  $< 600\text{nm}$  的颗粒并配置浆料组装成 DSSC 进行测试，结果表明，500 度样品结果最佳，光电转化效率达到 6%。与 P25  $\text{TiO}_2$  对比样比照，其染料吸附量小于 P25，光电转化效率却大于 P25。其原因一方面由于 500 度样品晶化程度不高，保留大量

---

---

小球，其粒径接近于最佳散射粒径——半波长，即 100~400nm，因此，其散射效果强于其他煅烧温度样品。另一方面，由于 500 度分选后所包含的细小球形颗粒更多，因此，其比表面积更大，导致其染料吸附量大于其他煅烧温度样品，光电转化效率也随之提高；

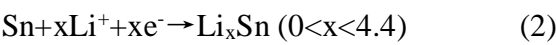
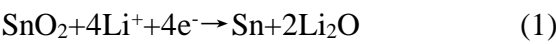
（7）进行染料吸附量测试，发现染料吸附量 P25 为最佳，但其染料利用率却并不高，只有 12.23，小于 500 度样品为 13.97，因此，可能有染料多层吸附，导致电子传输受阻，反而降低其光电转化效率；

（8）进行 SEM 膜厚测试，扫描电镜图片显示其总膜厚约为 18  $\mu\text{m}$ ，其中  $\text{TiO}_2$  层厚度为 12  $\mu\text{m}$ ， $\text{SnO}_2$  层厚度为 6  $\mu\text{m}$ 。

### 3 SnO<sub>2</sub> 锂离子电池的制备与测试

#### 3.1 实验原理

SnO<sub>2</sub> 锂离子电池的基础反应式如下：



SnO<sub>2</sub> 锂离子电池的理论容量为 1491.4mAh/g

#### 3.2 实验试剂和仪器

##### 3.2.1 实验试剂

为了减少杂质，制备锂电池过程中所采用的化学试剂均为分析纯。主要选用的化学试剂如表 3-1：

表 3-1 本实验所用化学试剂

Table 3-1 Chemical reagents used in this study

药品名称	规格	生产厂家
N-甲基吡咯烷酮	A. R	天津福晨化学试剂厂
电解液 LB-103	---	国泰华荣化工新材料有限公司
Li 片	---	天津中能锂业有限公司
乙炔黑	A. R	北京化工厂
聚偏氟乙烯	A. R	北京化工厂
正负极隔膜	Φ 47mm	Whatman
泡沫 Ni	Φ 1. 5cm	长沙力元新材料有限责任公司

3.2.2 实验仪器

本实验所用主要仪器如表 3-2:

表 3-2 本实验主要仪器设备

Table 2-2 the main equipment used in this study

设备名称	型号	生产厂家
电子天平	0000	000000
玛瑙研钵	0000	0000
数控超声波清洗器	KQ-400KPF	—
压片机	796YP-15A	—
电热真空干燥箱	ZKXF	—
手套箱	—	—
锂电池测试仪	NEWARE	深圳新威尔多电子设备有限公司

3.3 实验部分

3.3.1 SnO<sub>2</sub>负极片的制备

- (1) 称量：按 7:2:1 比例称取 SnO<sub>2</sub>、乙炔黑及 PVDF(5%);
- (2) 研磨：将 SnO<sub>2</sub> 与乙炔黑放入玛瑙研钵内研磨 15min;
- (3) 超声：将研磨物倒入 5%PVDF(aq)中，超声 20min 使之分散均匀;
- (4) 称量：称量泡沫镍极片 15 个，记下质量 m<sub>0</sub>
- (5) 滴片：将超声后的溶液滴于泡沫 Ni 极片中央，80℃真空干燥 12h;
- (6) 称量：取出极片再次称量，记下质量 m，计算 Δ m=m-m<sub>0</sub>;

- 
- 
- (7) 压片：用压片机将泡沫镍压制成圆片，用纸包好，记录上  $m$ ， $m_0$ ；
  - (8) 干燥：放入  $80^{\circ}\text{C}$  真空干燥 1h，取出即用于组装电池。

### 2.3.2 $\text{SnO}_2$ 锂离子电池的组装

组装全过程于手套箱中进行，填充气氛为氩气气氛，温度恒温为  $20^{\circ}\text{C}$ 。

- (1) 放样：将纸片包裹的负极片扎成捆放入手套箱进样室，连续抽 3 次真空；
- (2) 准备：在手套箱中准备好负极壳、正极  $\text{Li}$  片、电解液、不锈钢片、弹片、正极壳、隔膜备用；
- (3) 组装：按顺序层叠各部件：负极壳  $\rightarrow$   $\text{Li}$  片  $\rightarrow$  隔膜  $\rightarrow$  滴电解液  $\rightarrow$   $\text{SnO}_2/\text{Ni}$  负极片  $\rightarrow$  不锈钢片  $\rightarrow$  弹片  $\rightarrow$  正极壳；
- (4) 压制：组装完成后不可使用镊子夹取电池，应使用手套将电池送入压片机中，加  $10\text{kPa}$  压力，取出电池，放入纸片中包好；
- (5) 取样：将纸片包裹的锂电池扎成捆放入手套箱进样室，连续抽 3 次真空，取出。

### 3.3.3 $\text{SnO}_2$ 锂离子电池的测试

表征仪器及方法：

锂离子电池测试仪

采用深圳新威尔多电子有限公司的新威 NEWARE 电池检测设备，通过 BTS 系列高精度电池综合性能检测系统进行测试，设定初始电流密度为  $100\text{mA/g}$ ，测试电压范围  $0.002\text{--}3\text{V}$ 。

## 3.4 结果与讨论

### 3.4.1 充放电测试曲线

#### （1）600 度 $\text{SnO}_2$ 锂离子电池

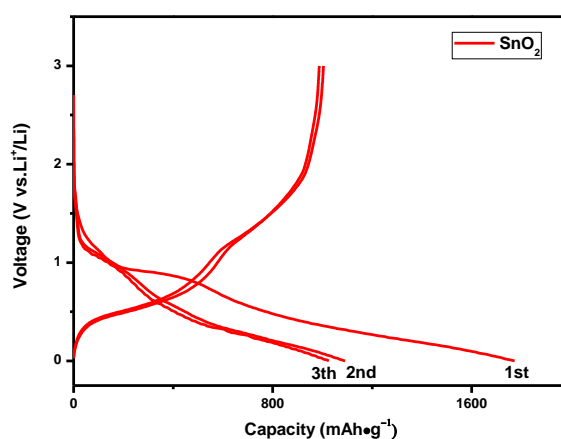


图 3-1 600 度  $\text{SnO}_2$  锂离子电池 1-3 圈充放电测试曲线

Figure 3-1 The 1-3 loop of charge and discharge test curves of 600 °C  $\text{SnO}_2$  lithium-ion battery

由图 3-1 可知，600 度  $\text{SnO}_2$  锂离子电池首次放电容量 1722.3  $\text{mAh}/\text{g}$ ，第二次放电容量 1091.2  $\text{mAh}/\text{g}$ ，第三圈 1025.8  $\text{mAh}/\text{g}$ ，首次充电容量 1003.8  $\text{mAh}/\text{g}$ ，首次放电效率为 56.64%，电压平台 0.9v 左右。

## （2）700 度 $\text{SnO}_2$ 锂离子电池

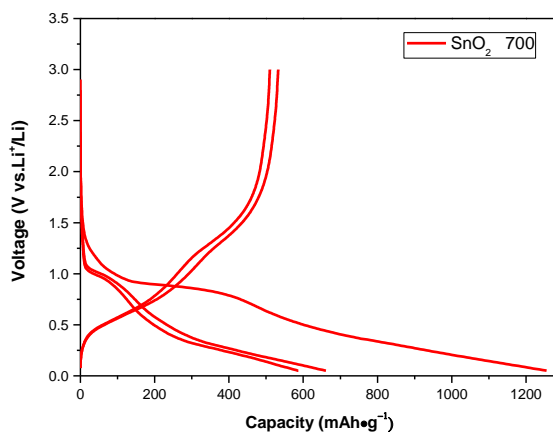


图 3-2 700 度  $\text{SnO}_2$  锂离子电池 1-3 圈充放电测试曲线

Figure 3-2 The 1-3 loop of charge and discharge test curves of 700 °C  $\text{SnO}_2$  lithium-ion battery

由图 3-2 可知，700 度  $\text{SnO}_2$  锂离子电池首次放电容量约 1250 $\text{mAh}/\text{g}$ ，第二次放电容量约 670 $\text{mAh}/\text{g}$ ，第三圈 590  $\text{mAh}/\text{g}$ ，首次充电容量 550  $\text{mAh}/\text{g}$ ，首次放电效率为 44%，电压平台 0.9v 左右。



### （3）800 度 SnO<sub>2</sub> 锂离子电池

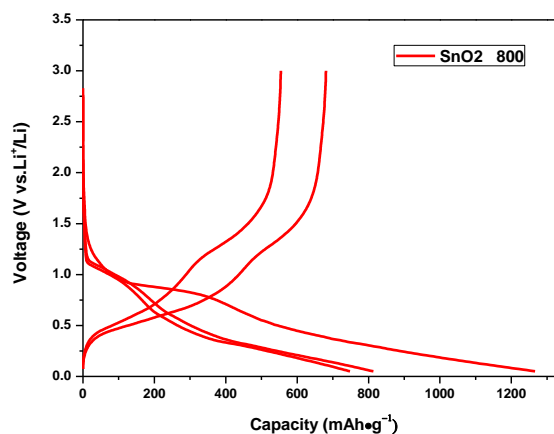


图 3-3 800 度 SnO<sub>2</sub> 锂离子电池 1-3 圈充放电测试曲线

Figure 3-3 The 1-3 loop of charge and discharge test curves of 800 °C SnO<sub>2</sub> lithium-ion battery

由图 3-3 可知，800 度 SnO<sub>2</sub> 锂离子电池首次放电容量约 1260mAh/g，第二次放电容量约 830mAh/g，第三圈 750 mAh/g，首次充电容量 700mAh/g，首次放电效率为 55%，电压平台 0.9v 左右。

### 3.4.2 循环效率曲线

#### （1）600 度 SnO<sub>2</sub> 锂离子电池

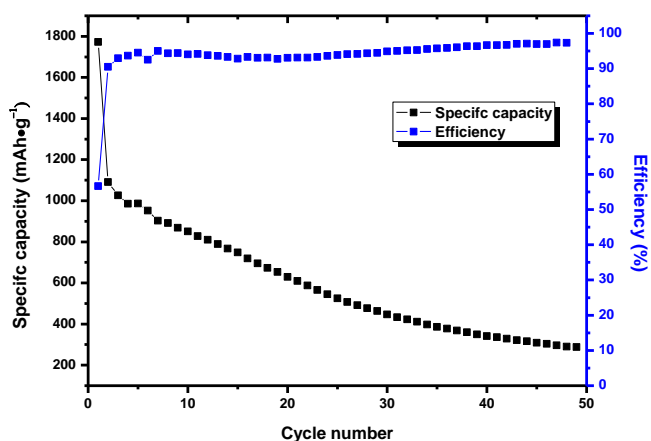


图 3-4 600 度 SnO<sub>2</sub> 锂离子电池 50 圈循环效率曲线

Figure 3-4 The 50 laps cycle efficiency curve of 600 degrees SnO<sub>2</sub> lithium-ion battery

#### （2）700 度 SnO<sub>2</sub> 锂离子电池

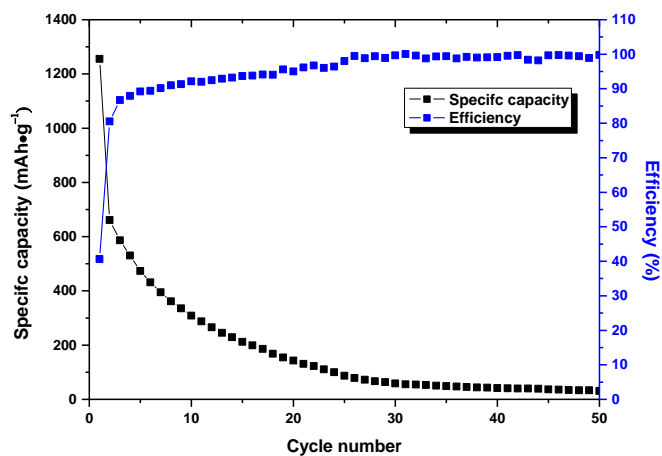


图 3-5 700 度  $\text{SnO}_2$  锂离子电池 50 圈循环效率曲线

Figure 3-5 The 50 laps cycle efficiency curve of 600 degrees  $\text{SnO}_2$  lithium-ion battery

(3) 800 度  $\text{SnO}_2$  锂离子电池

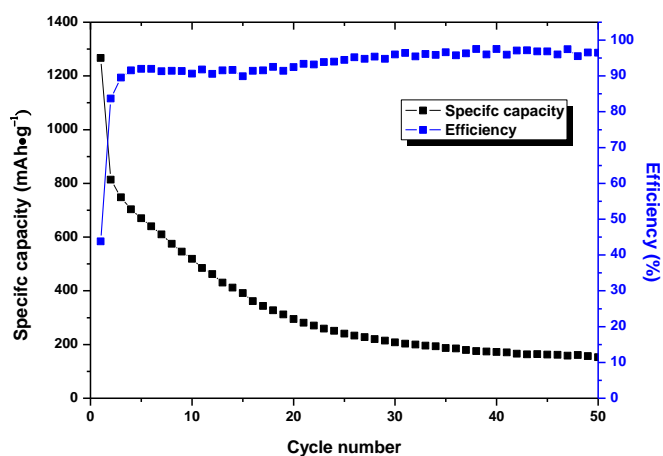
图 3-6 800 度  $\text{SnO}_2$  锂离子电池 50 圈循环效率曲线

Figure 3-6 The 50 laps cycle efficiency curve of 600 degrees  $\text{SnO}_2$  lithium-ion battery

---

### 3.5 本章小结

（1）研究了不同煅烧温度下的介孔  $\text{SnO}_2$  在锂电池中的应用效果，发现其首次效率较高，但首次充放电不可逆容量损失较大，而且随后的稳定性也较差，后续还需包碳、掺杂等手段优化，以期达到更好的性能；

（2）首次放电容量以 600 度样品最高，为 1722.3mAh/g，超过  $\text{SnO}_2$  锂离子电池理论容量值，第二次放电容量约 670mAh/g，第三次为 590 mAh/g；

（3）首次充电容量仍以 600 度样品最高，为 1003.8 mAh/g，超过其他煅烧温度样品；

（4）首次放电效率仍以 600 度样品最高，为 56.64%，电压平台 0.9v 左右；

（5）从循环效率曲线可以看出，50 圈循环以后 600 度样品容量降到 288 mAh/g，700 度样品降到 50 mAh/g，800 度样品降到 310mAh/g 左右，800 度样品循环稳定性稍强；

（6）50 个循环后，3 个样品容量都降到 300mAh/g 左右，与其理论可逆贮 Li 容量（781.2 mAh/g）相差较多，稳定性较差，是  $\text{SnO}_2$  锂离子电池一直以来的问题，因此后期还需要采用其他手段优化。

---

## 4 结论

本论文主要研究使用雾化反应法制备的不同煅烧温度下的介孔  $\text{SnO}_2$  球形颗粒在染料敏化太阳能电池（DSSC）及锂离子电池中的应用。就影响光电转化效率的煅烧温度、颗粒粒径、浆料配比、Pt 电极等因素进行对比实验，从而得到以下结论：

（1）通过给  $\text{TiO}_2$  光阳极添加一层介孔  $\text{SnO}_2$  散射层，能提高染料敏化太阳能电池的光电转化效率。对比添加一层相同厚度的 P25  $\text{TiO}_2$  的 DSSC，添加  $\text{SnO}_2$  散射层的电池最大可以提高 28% 的光电转化效率，最高效率可以达到 6%；

（2）煅烧温度对纯  $\text{SnO}_2$  DSSC 光电转化效率  $\eta$  有负相关影响，随着制备  $\text{SnO}_2$  煅烧温度的增高，由于高温空洞闭合严重，导致染料吸附量降低，因此其所制成的 DSSC 光电转化效率降低；

（3）煅烧温度对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  DSSC 光电转化效率  $\eta$  有正相关影响，随着制备  $\text{SnO}_2$  煅烧温度的增高，由于光散射能力逐渐增强，所以其所制成的 DSSC 光电转化效率呈增长趋势；

（4）浆料比对  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合光阳极光电转化效率  $\eta$  有较大影响，存在最佳配比浆料。测试结果表明， $\text{SnO}_2$  与乙基纤维素比例为 1:3.75 时光电转化效率最佳；

（5）Pt 电极对 DSSC 光电转化效率  $\eta$  的影响，通过滴涂法制备了 10 滴、20 滴以及 30 滴的 Pt 光阴极，将其组装成 DSSC 并与七色光公司生产的商业 Pt 电极进行对比，结果 20 滴和 30 滴样品的光电转化效率均超过商业 Pt 电极，但短路电流密度小于商业 Pt 电极，可能是因为商业 Pt 电极采用真空蒸镀法，制得的薄膜更均匀；

---

（6）通过对  $\text{SnO}_2$  颗粒进行自然沉降分选，选出粒径 $<600\text{nm}$  的颗粒并配置浆料组装成 DSSC 进行测试，结果表明，500 度样品结果最佳，光电转化效率达到 6%。与 P25  $\text{TiO}_2$  对比样比照，其染料吸附量小于 P25，光电转化效率却大于 P25。其原因一方面由于 500 度样品晶化程度不高，保留大量小球，其粒径接近于最佳散射粒径——半波长，即  $100\sim 400\text{nm}$ ，因此，其散射效果强于其他煅烧温度样品。另一方面，由于 500 度分选后所包含的细小球形颗粒更多，因此，其比表面积更大，导致其染料吸附量大于其他煅烧温度样品，光电转化效率也随之提高；

（7）通过染料吸附量测试，发现染料吸附量 P25 为最佳，但其染料利用率却并不高，只有 12.23，小于 500 度样品为 13.97，因此，可能有染料多层吸附，导致电子传输受阻，反而降低其光电转化效率；

（8）研究了不同煅烧温度下的介孔  $\text{SnO}_2$  在锂电池中的应用效果，发现其首次效率较高，但首次充放电不可逆容量损失较大，而且随后的稳定性也较差，后续还需包碳、掺杂等手段优化，以期达到更好的性能。

---

## 5 结束语

染料敏化太阳能电池自上世纪 90 年代发现开始，经过科研工作者数十年的不懈努力，某些方面已取得较大进展，但离工业化生产还有很长一段路要走，因此，仍有诸多因素等待后人去探索发现，不断完善。 $\text{SnO}_2$  在染料敏化太阳能电池中的应用实践较短，但是发展较为迅速。其主要发展方向是制备出高纯度和一定粒径配度的纳米颗粒或介孔颗粒从而增强染料敏化太阳能电池的染料吸附以及光散射性能。本设计利用一种新颖的制备方法——喷雾溅射法制备出的介孔  $\text{SnO}_2$  球形颗粒，结合光性能表征的结果分析推进实验方法的改进，将其制备成  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  复合光阳极，其中  $\text{SnO}_2$  作为光散射层，研究了煅烧温度、颗粒粒径、浆料配比、Pt 电极等因素对 DSSC 光电转化效率的影响，取得较好的实验结果，在原有基础上提高了 28% 的光电转化效率。

当然由于时间有限，加之影响染料敏化太阳能电池光电转化效率的因素较为复杂，本研究尚有很多的不足之处，需要完善及进一步论证：

（1）实验所合成的多孔球形颗粒粒径分布不够均一，SEM 表征只是其中一部分形貌，因此仍需改进合成方法，从而得到粒径均一级别的介孔球形颗粒；

（2）实验过程由于温度并不十分一致，在研磨 3ml 乙醇时，很容易挥发，因此涂在  $\text{TiO}_2$  表面的物质浓度会有些差别，导致实验结果可能有稍许偏差；

（3）本实验合成出的颗粒都是同时存在空心 and 实心的颗粒，在进行分选时，近似认为其密度为实心  $\text{SnO}_2$  球密度，因此，分选出的颗粒最大粒径应大于 600nm；

（4）实验过程中由于样品数量有限，因此对影响因素未进行多组对比

---

试验，得出结论可能有所偏差，由于时间关系，未进行误差纠正；

（5） $\text{SnO}_2$  在锂离子电池中的应用只进行了简单组装测试，由于毕设时间及经历有限，并未进行后续包覆，修饰等工艺操作，研究尚处在初级阶段。



---

---

## 致 谢

本毕业设计工作是在我的指导老师张辉副教授的悉心指导下完成的，张辉老师严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢张辉老师对我的关心和指导。

另外，北京交通大学化学系马玉涛、刘博、段武彪、刘莲云、唐爱伟、江红、颜鲁婷、杨玉国、李智、许韵华等诸位老师，理学院生物所丁克俭老师，北京工业大学的李钊老师及徐梦迪学姐，对于我的毕业设计工作的支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

其次，在实验工作及论文撰写期间，北京交通大学化学系的徐骁龙、豆岁阳等诸位师兄，钟秀娟等诸位学姐，北京工业大学的王鸿师姐对我的毕业设计工作都给予了热情的帮助和关心，在此向他们表达我的感激之情。

我也要感谢和我一起工作学习的同学们：张丽娟、王海卫、彭兰、梁志琴、刘思通、彭红军、祝亚维、莫昌艺等，有了他们的陪伴和鼓励，以及实验工作中提出的宝贵意见，才使得我的实验、论文得以顺利进行。

难忘的是那段在宿舍、实验室、北工大三点倒三趟地铁、两次公交来回奔波的日子，好几次在地铁熙熙攘攘的人群中昏昏沉沉睡去。实验在经过一次次纠结、无望却迎来意外惊喜，最终这些付出也算一份慰藉。

感谢交大这块我呆了四年的地方，虽然它变幻着四季的模样，却一直陪伴着我的喜怒哀乐，感谢北京这个我在此挥霍了四年青春的城市，虽然还没有踏遍它的角角落落，却留下了太多回忆难以忘记。

最后，感谢一直以来在背后默默支持我的父亲母亲，谨以此文献给挚爱的双亲和我们终将逝去的青春。