

太阳能光电化学转换研究的回顾与展望

0 引言

进入二十世纪以来，人类的工业文明得以迅猛发展，由此引发的能源危机和环境污染成为急待解决的严重问题，利用和转换太阳能是解决世界范围内的能源危机和环境问题的一条重要途径。世界上第一个认识到光电化学转换太阳能为电能可能实现的是 Becquerel，他在 1839 年发现涂布了卤化银颗粒的金属电极在电解液中产生了光电流，以后 Brattain、Garrett 及 Gerisher 等人先后提出和建立了一系列有关光电化学能量转换的基本概念和理论，开辟了光电化学研究的新领域。1972 年 Honda 和 Fujishima 应用 n-TiO₂ 电极成功的进行太阳能光分解水制氢，使人们认识到光电化学转换太阳能为电能和化学能的应用前景。从此，以利用太阳能为背景的光电化学转换成为一个非常活跃的科学研究前沿。光电化学太阳电池的一个突出的特点是材料制备工艺简单，即使应用多晶半导体也可期望获得有较高的能量转换效率，可大大降低成本，增加大规模应用的可能性，因此光电能量的直接转换成为最引人注目的一个重要研究方面。

我国自 1978 年进行光电化学能量转换方面的研究，其进展情况可大致分为三个阶段：七十年代后期，为寻找廉价光电化学转换太阳能的方法和途径广泛地进行了各种半导体电极 / 电解液体系的光电化学转换研究；八十年代中期，随着人工化学模拟光合作用研究的深入，有机光敏染料体系的光电能量转换很快兴起并得到很大发展；九十年代以来，由于新材料的诞生和迅速发展，新型纳米结构半导体和有机 / 纳米半导体复合材料成为光电化学能量转换研究的主要对象和内容。

1 常规和非常规半导体电极的光电化学太阳电池

用于光电化学太阳电池中半导体电极研究的材料包括有：Si、II-VI 族化合物 CdX ($X=S, Se, Te$)、III-V 族化合物 ($GaAs, InP$)、二硫族层状化合物 (MoS_2, FeS_2)、三元化合物 ($CuInSe_2, CuInS_2, AgInSe_2$) 及氧化物半导体 (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3) 等，其中窄禁带半导体 ($E_g \leq 2.0 eV$) 可获得较高的光电转换效率，但存在光腐蚀现象，宽禁带半导体 ($E_g \geq 3.0 eV$) 有良好的稳定性，但对太阳能的吸收率低。因此大量的研究工作都是围绕提高光电效率和稳定性进行的。

同固体太阳电池一样，Si 在光电化学电池研究中也是一个重点对象。Si 是较理想的光电极材料，但在电解质水溶液中容易光腐蚀，

其表面生成 SiO_x 绝缘层使光电流急骤衰减。因此，克服光腐蚀是 Si 光电化学电池研究的主要内容。在 n-Si 电极表面化学沉积 Au，形成 Au 与 Si 表面渗合层，可减少光腐蚀；用电沉积法将聚丁基紫精修饰于 p-Si 电极表面，也使光腐蚀明显下降。n 型和 P 型外延硅 (n / n⁺-Si、p / n⁺-Si) 电极由于电荷分离效率高，其光电流较大。通过表面修饰几个纳米厚的金属层 (Pt、Ni、Au、Cu、Co)，进一步提高光稳定性，可以获得光电性能优越的光电化学电池。其中以真空蒸镀或溅射方法在外延硅表面修饰 Pt 或 Ni 以及 Pt / Ni (Ni / Pt) 复合层的效果较好，如 Pt / n / n⁺-Si 和 Pt / p/n⁺-Si 电极在 KBr-Br₂ 电解液中光电转换效率分别达到 12.2% 和 13.6%，用 MOCVD 方法在 p / p⁺-Si 电极表面覆盖 TiO₂ 薄膜形成异质结结构，不仅提高了光稳定性能，而且在一定电压下光电流增大了 10 倍。用同样的方法覆盖 α -Fe₂O₃，和 ZnO 薄膜也得到了类似的结果。用 LB 膜技术在 n-Si 电极表面修饰排列有序的 Pt 团簇 (平均直径为 4nm)，其开路电压达到了 0.685V。金属和金属氧化膜的表面修饰加速了光生空穴的界面转移，从而有效抑制了电极自身光腐蚀，同时也提高了光电性能。

II-VI 族化合物半导体 CdX (X=S、Se、Te) 是光电化学研究较为普遍的光电极材料，其主要优点是可用多种方法如粉末压片法、涂敷法、真空沉积、化学气相沉积、电沉积、化学溶液沉积以及喷涂热解

法等制备，得到转换效率较高的多晶或薄膜光电极，这些方法价格低廉、简单易行，多数还可适用于大面积制备。在 CdX (X=S、Se、Te) 化合物中 CdS 的能隙较大 ($E_g=2.4\text{eV}$)，只能吸收小于 517nm 波长的太阳光，曾用压片烧结、涂敷、喷涂热分解制备各种 CdS 电极并用 RuS₂ 进行光谱敏化，将吸收截止波长由 517nm 延长至 890nm，但转换效率都很低，因此研究的重点是 CdSe 和 CdTe 电极。用涂敷法在各种金属基底（钛、铬、钼、铂）、非金属基底（二氧化锡、石墨、破碳）上都可成功制备性能稳定、重现性好的 CdSe 薄膜电极。在金属基底 CdSe 薄膜结合力强，界面电阻小，经过电极表面的化学刻蚀和光化学刻蚀获得了 7% 的能量转换效率。进一步控制热处理气氛中的含氧量使转换效率提高至 8.3%。制备中用 Te 替代部份 Se 形成 CdSe 和 CdSe_xTe_{1-x} 薄膜电极，其光谱响应范围与 X 值大小有关，当调 X=0.63 时能量转换效率达到 12.3%。CdTe 具有吸收太阳光能的最佳能隙 ($E_g=1.4\text{eV}$)，其单晶电极在多硫溶液中达到 15.6% 的光电转换效率，但用电沉积法制备多晶薄膜电极却只获得 3.6% 的转换效率。比较 CdX (X=S、Se、Te) 光电极性能不难看出，CdSe 和 CdSe_xTe_{1-x} 薄膜的光电性能和稳定性能优于 CdS 和 CdTe 电极，是光电化学研究中有发展前途的光电极材料。在 CdS 和 CdTe 薄膜的研究中证明了表面修饰也是改善光电性能的有效措施，研究 Au、Pt、Ru 和 Pd 等贵金属

修饰 CdS 和 CdTe 电极，发现贵金属在电极表面的构型不同会产生不同效果，大量的 Pt 岛覆盖电极表面降低了电极界面光电化学反应的极化，增大了反应的交换电流，是电极界面光电催化的最佳构型。Pd 的修饰形成了金属致密层，结果使光电性能下降，产生与 Pt 修饰相反的效果。用 LB 膜技术实现分子取向、排列结构和浓度可控的条件下研究具有不同氧化还原电位和传递电荷性质的二茂铁衍生物修饰 CdSe，薄膜电极，将电极表面的微观分子设计与宏观电极过程联系起来，为修饰分子的优化提供大量信息，使半导体电极表面修饰技术有很大的提高和发展。

对 III~V 族化合物半导体主要研究 GaAs 和 InP 单晶电极，它们具有吸收太阳光能的最佳带隙，可以构成高效的光电化学电池。n-GaAs 电极在多硒溶液中有较好的稳定性，经 H₂SO₄-H₂O₂ 混合溶液的反复刻蚀，再吸附 Ru³⁺ 离子后有效降低表面复合，使光电转换效率大大提高，接近于 20%。n-InP 电极的晶面取向和掺杂浓度对光电性能有很大影响，掺杂浓度低 (10¹⁶cm⁻³) 的光电流、光电压优于掺杂浓度高 (10¹⁸cm⁻³) 的电极；在 Fe²⁺/Fe³⁺ 酸性溶液中，性能稳定，转换效率达到 18%，p-InP 电极在 V²⁺ / V³⁺ 溶液中表面经 Ag 修饰和电镀 Cu 改善背面接触后效率达到 18.8%。

过渡金属二硫族层状化合物具有特殊的电子结构，其过渡金属存在分离的 d 轨道，受激电子在 d-d 轨道间跃迁，最大跃迁能为 1.1eV-1.8eV，而且不影响化学键，因此其光稳定性好。研究天然晶体 MoS₂ 电极发现其光电性能存在各向异性的特征，电极的表面性质是决定光电性能的关键因素，通过离子特性吸附和表面活性剂处理都能明显提高光电流和光电压，FeS₂ 电极则可通过界面配位化学途径来改善其光电性能。

在三元半导体化合物中研究了 CuInS₂ 和 CuInSe₂ 及其固溶体的烧结多晶电极，通过固溶体的组成变化来改变电极的能隙及电子亲合势，得到 CuInS₂(1.51eV)、CuInS_{1.5}Se_{0.5}(1.44eV)、CuInSSe(1.24eV)、CuInS_{0.5}Se_{1.5}(1.13eV) 和 CuInSe₂(1.04eV) 不同组成的三元化合物多晶电极，在多硫溶液中以 CuInS₂，电极的光电流、光电压最大，转换效率达到 1.8%，而且间断运行一年光电性能未见衰减。AgInSe₂ 电极在多碘溶液中的光电化学性能优于 CuInSe₂。

氧化物半导体一般具有很好的光稳定性能，但存在的问题是能量转换效率较低，因此研究的重点是通过光谱敏化、离子掺杂和光电催化作用来改善其光电性能。最有代表性的是 TiO₂，热氧化制备的多晶薄膜电极在通氮无氧的 K₄Fe(CN)₆ 和 HClO₄ 混合溶液中浸渍，由

于 $K_4Fe(CN)_6$ 与 TiO_2 表面中的 Ti^{4+} 形成电荷转移配合物, 使 TiO_2 的吸收光谱由 400nm 扩展到 600nm 以上。另外, 还研究了铈和钴对 TiO_2 电极光电化学反应的催化作用, 铈以大量微孔的透光层形式, 钴则以高度分散的微岛固定在 TiO_2 电极表面, 都能快速捕获光生空穴催化界面光反应氧化, 将钴微粒载在多孔铈层产生了更大的光电流, 说明铈和钴的联合作用比单一催化剂有更好效果, ZnO 电极只能吸收紫外光用染料罗丹明 B 进行光谱敏化, 明显增加了可见光波长区 (400nm—700nm) 的光电流。 $\alpha-Fe_2O_3$ 薄膜电极用二茂铁化学真空沉积 (VCD 法) 在高纯 Ti 层上制备, 其工作光谱扩展至 670nm, 比 $\alpha-Fe_2O_3$ 能隙相对应的 550nm 红移了 120nm, 这是归因于在热处理过程中 Ti 由基底扩散而导致的掺杂效应。

2. 有机光敏染料的光电能量转换

自然界绿色植物的光合作用是已知最为有效的太阳光能转换体系。许多人利用类似叶绿素分子结构的有机光敏染料设计人工模拟光合作用的光能转换体系, 进行光电转换的研究。由于有机光敏染料可以自行设计合成, 与无机半导体材料相比, 材料选择余地大, 而且易达到价廉的目标。如金属卟啉和金属酞菁是大 π 共轭有机分子与金属

组成的配合物，具有较高的化学稳定性，能较强吸收可见光谱，作为有机光伏材料，它是目前广泛研究的对象。

2.1 单层有机光敏染料电极

用真空沉积、旋转涂布和电化学沉积等方法，将有机染料修饰在金属、导电玻璃或半导体表面上，在电解液中研究其光电性能。在不同金属卟啉化合物中以 Zn、Mg 为中心金属的光电性能最佳。不同功能取代基如羟基、硝基、胺基、羧基、甲基等对光电性能有明显的影响，说明可以通过改变功能取代基的种类和位置来优化其光电性能。金属酞菁化合物的光电性能也与中心金属密切相关，三价、四价酞菁化合物 (AlClPc, GaClPc, InClPc, SiCl₂Pc, GeCl₂, TiOPc, VOPc) 比二价金属酞菁化合物 (ZnPc, MgPc, CoPc, SnPc, PbPc, FePc, NiPc) 的光电性能优越，这是因为三价、四价金属酞菁的光谱响应较宽，而且分子中的氯原子和氧原子有利于电子传递。酞菁铜的电化学聚合膜由于聚合物分子比单体具有更大的共轭体系，电子更易于移动和迁移，而且电聚膜与垫底接触电阻小，因此表现出比其单体更佳的光电性能。除有机光敏染料外，影响光电性能的还有电解液的酸碱性和氧化还原性质以及环境中的氧化性和还原性气氛等。

2.2 双层有机光敏染料电极

金属卟啉的最大吸收在 410nm 左右, 大于 410nm 波长的光吸收较弱, 金属酞菁则在 600—700nm 波长有较强的光吸收, 将不同光谱响应的二种有机染料如四吡啶卟啉或四甲基卟啉与酞菁锌或酞菁铝组合形成双层结构电极, 扩展了吸收太阳光谱响应范围, 产生明显的光电性能加合效应。

具有不同半导体性质的有机光敏染料可以构成双层有机 p/n 结电极, 即有机固态异质结太阳电池, 如 n 型的北红类与 P 型的酞菁类化合物组成的有机异质结太阳电池 IT0 / MePTC / MPc / Ag (MePTC 为北红衍生物, MPc 为 InClPc、VOPc、GaClPc、TiOPc、H₂Pc、ZnPc), 其吸收光覆盖了 400nm—900nm 波长的可见光能 (MePTC 吸收 400nm—600nm, MPc 吸收 600nm—900nm 波长的可见光), 使光电流从单层染料电池的几微安增大到几百微安, 电池的填充因子和光电转换效率也显著提高, 吸收和荧光光谱证明 MePTC 向 MPc 进行了能量转移, 各种 MPc 在真空镀膜中形成不同分子排列的结构对激子迁移产生影响, 因此表现出不同的光电特性。在 InClPc 膜中进一步用 VOPc 掺杂改善了 InClPc 固体膜的晶体状态, 使光电流和填充因子呈现出增效行为。说明有机分子的掺杂是提高有机太阳电池光电转换效率的一条有效的途径。

2.3 有机光敏染料分子的有序组合

有机光敏染料 (S) 和电子给体 (D) 或受体分子 (A) 键合的多元光敏偶极分子 (S-D-A) 作为模拟光合作用反应中心的模型化合物。近来研究非常活跃, 如酞菁与球烯分子 C₆₀ 构成电荷转移复合物。卟啉、酞菁与电子受体葱酮键合的二元分子由于加速了分子内光敏电子转移速度, 使光电流和光电压都比单元染料分子大。为更好模拟植物光合作用在高度有序体系中进行的高效光能转换, 设计合成一系列的二元、三元及四元光敏偶极分子, 如卟啉-紫精 (S-A)、卟啉-紫精-吡啶 (S-A-D), 卟啉-对苯二酯-紫精-吡啶 (S-A1-A2-D) 酞菁-紫精-二茂铁 (S-A-D) 等。用 LB 膜技术将分子进行有序组合, 研究不同结构的多元偶极分子通过多步电荷转移过程, 提高了电荷分离效率, 使它们的光电流和光电压: 四元分子 > 三元 > 二元 > 单元分子。进一步对分子的排列、空间取向和分子间距等进行优化使电荷分离态寿命延长至微秒级。这不仅为人工模拟光合作用光能转换的研究提供了大量的科学信息, 而且设计合成了一大批性能稳定、结构新颖的多元光敏偶极分子, 为深入研究有机光敏染料体系的能量转换和发展有机 / 纳米半导体复合光电材料奠定了良好基础。

3. 纳米结构半导体电极的光电能量转换

九十年代以来随着纳米结构半导体材料的发展,为新一代光电转换材料的研究指明了方向。半导体纳米结构材料具有不同于体材料的一些光学、电学特性,对光电化学能量转换过程产生重要的影响,随着新材料的引进,相关的新概念、新理论和新技术也大大充实了半导体光电化学研究内容,成为当前光电化学研究中最为活跃的一个新领域,半导体光电化学的研究进入了一个新阶段。

3.1 超晶格量子阱半导体电极

超晶格量子阱半导体是由两种不同的半导体材料交替生长厚度为几到几十原子层的超薄层,形成一个比原晶格大若干倍的新周期结构的人工半导体晶体。超晶格量子阱半导体电极具有独特的晶体结构和优于体材料的光电特性,如激子二维运动受限,不仅寿命长而且光吸收性能强,在相同浓度下载流子迁移率比体材料大,热载流子寿命大,增强了热载流子效应等,有利于提高光电转换效率,而且可以在单分子层水平上通过选择半导体材料的种类,调节势垒高度、势阱层的厚度等结构参数,设计生长高量子产率的超晶格量子阱电极。实现“能带工程”在光电化学能量转换中的应用。用分子束外延法设计生长适合于光电化学研究的晶格匹配型 $\text{GaAs} / \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 量子阱电极(两种半导体材料的晶格常数之差小于 1%) 和应变型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} /$

GaAs 量子阱电极（两种半导体材料的晶格常数之差大于 1%），研究其在非水溶液中的光电转换性能以及阱宽、垒宽、外垒及周期等因素对光电性能的影响。在室温下观察到对应于激子强吸收的光电流峰，随量子阱宽度从 10nm 减小到 5nm，量子阱内能级分离程度增加，激子光电流峰明显蓝移，呈现显著的光电化学量子化效应和强激子光吸收性能，而阱宽 10nm 的单量子阱光电流量子产率与阱宽 5nm 的单量子阱量子产率基本相同，表现出二维激子的光吸收与量子阱宽基本无关的特性。但外垒厚度的增加，不利于光生载流子的界面电荷转移，激子强吸收效应退化。在多量子阱电极中的各量子阱是独立地参与界面电荷转移的，多量子阱电极的量子产率基本上可认为是各量子阱的加和。在以上研究的基础上成功设计生长了 50 周期四种不同阱宽 GaAs / Al_xGa_{1-x}As 多量子阱电极，其激子吸收覆盖了整个测量波长，在二茂铁乙腈溶液中量子产率为 GaAs 体电极的三倍，表现出优良的光电转换性能。

通过多种瞬态、稳态技术的研究得到不同于体材料的界面热力学和动力学性能，如 GaAs / Al_xGa_{1-x}As 量子阱电极在非水溶液中空间电荷层电场分布——量子阱中是匀强电场。内垒则为较理想的耗尽层模型。量子限制 Stark 效应受溶液氧化还原离子与电极表面相互作用强弱的影响。实验结果和理论计算都表明，量子阱电极的表面复合速

率比体材料 GaAs 慢，这是由于量子阱中的光生载流子主要通过热发射进行分离，限域在量子阱中空穴热发射到价带连续带能级的时间比电子快数百倍，因此空穴界面分离速率远高于电子。这也是 GaAs / $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 电极量子产率高的一个重要原因。另外 GaAs / $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}/\text{GaAs}$ 两种量子阱在非水溶液中都表现出光生载流子界面隧穿电荷转移所导致的不同于体材料的光电流-电压关系的异常行为。

3.2 纳晶多孔半导体薄膜电极

纳晶多孔电极是另一类研究较多的纳米结构半导体电极，它是由几纳米到几十纳米的半导体纳晶粒子组成的具有三维网络多孔结构的薄膜电极，保持了半导体纳米颗粒的量子尺寸效应、表面效应、介电效应以及所导致不寻常的光电化学行为。常用的涂敷法、化学沉积法、电化学沉积法、等离子体沉积法等方法在控制一定条件下都可用于制备纳晶多孔半导体薄膜。目前研究较多的是 TiO_2 纳晶多孔薄膜，用溶胶-凝胶法或水热法制备的纳米胶粒直接涂敷在导电玻璃上，烧结后形成了比表面、比体材料多晶薄膜大 1000 倍的纳晶薄膜，在电解液中正面光照比背面光照得到的光电流小，表明光生电子在具有多孔性质的纳晶薄膜中的输运是浓度梯度下的扩散输运机制，而不是体材料电极在空间电荷电场驱动下进行电荷输运。在经过 TiCl_4 和 HCl

表面改性后，光电性能明显改善，表面态密度的减小和电子输运通道的改善是主要原因。

用化学沉积和电沉积法制备平均粒径为几个纳米到十几纳米的 CdSe 和 CdTe 纳晶薄膜，在多硫溶液中得到的光电流谱呈现光电流起始波长随纳晶粒径减小而蓝移的量子尺寸效应。瞬态光电流和光电压谱研究了光生空穴和电子扩散控制的界面动力学机制，由于纳晶粒径小其界面不存在空间电荷层，光生电荷的分离主要依赖于光生空穴和电子进行界面氧化还原反应的速度差别，因此与体材料电极的界面电荷转移行为主要不同之处是界面复合速度较大，而且存在着经过表面态的间接电荷转移过程。另外还用表面光电压谱研究了 CdS、Fe₂O₃、Nb₂O₅，等纳晶薄膜的光伏特性。

4. 有机 / 纳米半导体复合薄膜的光电化学太阳电池

在纳米结构半导体和有机光敏染料新型光电功能材料发展的基础上，将二种材料的不同光电功能特性进行有机的结合，通过染料分子的吸附功能基团与纳米半导体相互作用，使染料分子与纳米半导体表面之间建立电性耦合，有效地促进了电荷转移，形成有机 / 纳米半导体复合光电功能材料。复合光电功能材料有利于实现光电功能特性的优势互补，优化组合，这样无疑会带来不同于常规材料的许多优异

性能。如充分发挥有机光敏染料的天线作用能量转移本领，达到广谱采集太阳光能，纳米半导体构造的三维网络多孔微结构可以提供足够大的容量装载有机染料分子，并具有高效收集和输运电荷的特性。而且有机分子设计合成和灵活性以及纳米半导体技术的不断创新，因此在技术发展和性能提高上都有很大的潜力。特别是原材料便宜、制造工艺简单，在低成本、低价格方面有突出的优势。目前以联吡啶衍生物 / 二氧化钛纳晶复合薄膜为基础的太阳能电池作为发展低价高效可实用性的光伏电池，是国内外研究和关注的一个热点。国内的纳晶半导体光电化学电池研究自 1994 年以来在以下方面取得很大进展：

(1) 拓宽有机光敏染料的光谱响应，提高采光效率

联吡啶衍生物采集 400—600nm 波长区的可见光能，大于 600nm 长波区的光能吸收率很低，这是影响该电池光电转换效率的一个很重要因素。选择在 >600nm 长波区有强吸收的方酸菁化合物，使其与联吡啶衍生物进行可见光波长的互补吸收达到它们对纳晶 TiO₂ 薄膜的协同敏化作用。以吡啶盐取代的方酸菁化合物对纳晶 TiO₂ 薄膜有较强的吸附性能，其激发态电子能注入纳晶 TiO₂ 导带，在 600—700nm 波长区产生光电响应，在与联吡啶衍生物合适的混合浓度比例条件下，两者发生能量传递和电子转移，产生了光敏化纳晶 TiO₂

的协同效应。使 600—800nm 长波区的量子产率显著增加，在光电流、光电压、填充因子和转换效率等其他性能参数上都有明显提高，说明有机光敏染料的协同敏化可以提高采光效率和光电性能，这比设计合成多元有机染料的方法更为简捷、易行。

(2) 增强有机光敏染料与纳米半导体表面的相互作用，提高电子注入效率联吡啶钌的吸附功能基团与纳晶 TiO₂ 薄膜表面的 Ti 原子相互作用形成电子耦合，大大促进光激发下的电荷转移过程。通过设计合成具有强吸附取代基团的联吡啶钌和纳晶 TiO₂ 薄膜表面的化学处理改性达到增强两者相互键合能力，使电子注入的量子产率得到提高。如羧基取代基与 Ti 原子通过螯合，或桥键、酯键方式键合产生了强相互作用。键合能力其次是磷酸基，羟基和酯基较弱。吸附基取代位置的不同，因分子结构的空位阻效应对染料分子的激发态和基态能级的改变和吸附性能也有很大影响。羧基取代基在 4, 4' 位置的联吡啶钌与纳晶 TiO₂ 薄膜表面相互作用增强，空位阻较小，敏化后光电流效率大大高于其它吸附基团取代的联吡啶钌。纳晶 TiO₂ 薄膜的表面化学处理后从红外光谱上证明其 Ti 原子与染料分子的螯合和桥键合作用增强，使光电流效率进一步增大，说明这也是增强相互作用提高电子注入效率的一条有效途径。

(3) 有机染料 / 纳米半导体复合薄膜电极的表面修饰抑制界面复合反应染料激发态注入纳晶 TiO₂ 导带的电子与电解液中氧化还原离子的界面暗态复合反应, 导致光电压下降是影响光电转换效率的重要原因。用单臂紫精和四特丁基吡啶对联吡啶钌敏化的纳晶 TiO₂ 薄膜进行表面修饰, 使界面暗态电荷复合反应速度大大下降, 暗电流明显减小。在不影响光电流情况下光电压提高约 100mV 左右, 填充因子和光电转换效率也都有明显提高。

与此同时, 对电极载铂技术, 改善电解液的质量传递及电解液固体化的研究都有很大进展。小面积电池 ($\leq 1\text{cm}^2$ 的光电转换效率达到 7%—9%, 大面积电池 ($\sim 50\text{cm}^2$) 和电池的组合工艺都已开展研究。在以上研究基础上, 目前正在加强应用性研究, 加快工艺研究的步伐, 使光电化学低价、高效转换太阳能的目标得以早日实现。

我国太阳能光电化学转换的研究以实现低价高效利用太阳能为目标, 二十年来在不同材料体系中研究了上百种材料, 大大促进了光电转换材料特别是多晶、薄膜半导体及新一代纳米结构半导体和有机 / 半导体复合材料的发展。相应的一些可实用的关键技术也迅速涌现, 如电极表面化学修饰作为提高电极光电性能的可行技术已得到广泛应用。虽然多数的研究尚处于实验室阶段, 但从近期的研究分析, 有

机 / 纳米复合薄膜光电化学电池在发展低价高效太阳电池上有很强的竞争力和生命力。目前无论从达到的性能技术指标和应用研究的进展上都显示了它即将进入应用领域，标志着实现光电化学转换太阳能已不再是很遥远的事情。