论 文

基于凝胶电解质的敏化太阳能电池的光生电荷动力学

张丹妮^{1†}, 刘洁^{1†}, 李望南¹, 陈美华¹, 汪竞阳¹, 吴凯丰², 梁桂杰^{1,2*}

1. 湖北文理学院低维光电材料与器件湖北省重点实验室, 襄阳 441053

2. 中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116011

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: guijie-liang@hotmail.com

收稿日期: 2017-07-12; 接受日期: 2017-09-28; 网络版发表日期: 2017-12-12

国家自然科学基金(编号: 51502085)和湖北省自然科学基金重点项目(编号: 2015CFA125)资助

摘要 本文采用交流阻抗和暂态响应技术, 研究了染料敏化太阳能电池(DSSC)中两大核心电荷过程(导电离子迁移和 TiO_2 上电子输运)随参量温度、偏压和光强变化的机制, 揭示了凝胶态与液态电池性能差异的根源. 温度、偏压或光强作为驱动力影响导电离子迁移和 TiO_2 上电子传输与复合从而影响DSSC光电性能. 凝胶电解质中 I_3^- 较高的迁移活化能使其离子扩散及电池性能(尤其光电流)受限; 凝胶态电池界面电子复合具有非理想复合特征, 凝胶电解质对 TiO_2 的包覆作用一方面使导带电子直接复合减弱, 另一方面使 TiO_2 表面态向电解质的间接电子复合减少, 导致电池暗电流减小, 光电压提高. TiO_2 上电子正向传输和逆向复合二者比例的差异使凝胶态电池电子扩散长度比液态小, 这是其电池收集效率偏低的原因.

关键词 凝胶电解质, 离子迁移, 界面电子转移, 复合动力学, 暂态衰减

1 引言

染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSC)以其高效、工艺简单、成本低廉等优势成为新一代光伏电池的候选者, 因而近年来得到大力发展^[1-5]. 电解质是DSSC的重要组成部分, 起着还原再生染料和电荷传输的作用, 是制约DSSC光电性能的重要因素. 如今, 基于有机液态电解质的DSSC的光电效率高达13%^[3], 但是, 液态电解质易挥发、泄漏的缺点造成电池封装困难, 使电池的长期稳定性下降. 随

后, 各种固态^[6-8]或准固态电解质^[9-13]相继出现. 其中, 聚合物凝胶电解质由于其具有比固态电解质更高的电导率和比液态电解质更好的稳定性而备受关注. 本文基于聚环氧乙烷(PEO)良好的分子柔顺性和对碱金属盐的溶解性^[14], 以及聚乙烯吡咯烷酮(PVP)优良的溶解性、环保性和对导电离子的络合作用, 开发了一种(PEO-PVP)/ LiI/I_2 共混型的聚合物凝胶电解质, 通过PVP共混成分的加入降低PEO的结晶度从而改善凝胶电解质的导电性能, 并组装得到基于凝胶电解质的准固态敏化电池(gel electrolyte-based DSSC, GE-DSSC).

引用格式: 张丹妮, 刘洁, 李望南, 陈美华, 汪竞阳, 吴凯丰, 梁桂杰. 基于凝胶电解质的敏化太阳能电池的光生电荷动力学. 中国科学: 化学, 2018, 48: 74-84
Zhang D, Liu J, Li W, Chen M, Wang J, Wu K, Liang G. Photo-induced charge transfer dynamics in the dye-sensitized solar cells based on the gel electrolytes. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 74-84, doi: [10.1360/N032017-00112](https://doi.org/10.1360/N032017-00112)

通常,与液态DSSC (liquid electrolyte-based DSSC, LE-DSSC)相比,常规的准固态DSSC普遍存在着光电效率偏低的问题. 本文拟从DSSC的内部光电转化机理出发,通过与液态电池的对比分析,揭示制约聚合物基凝胶态电池效率的本质原因. 典型的DSSC的光电转化过程如图1所示,一般包括: (1) 染料分子受光激发; (2) 激发态染料将电子注入到 TiO_2 导带; (3) TiO_2 导带中的电子扩散到导电玻璃; (4) 电解质中的导电离子迁移使染料还原再生; (5) 暗反应(TiO_2 导带中的电子向氧化态的电解质复合); (6) 暗反应(TiO_2 导带中电子向氧化态的染料复合). 其中,电子正向扩散传输(过程(3))和电子逆向复合(过程(5, 6), 这里主要是过程(5))并列存在并且相互竞争,二者构成 TiO_2 上的电子输运过程. TiO_2 上的电子输运受 TiO_2 表面态缺陷对电子捕获的影响,而凝胶聚合物电解质对 TiO_2 的包覆作用可能会造成 TiO_2 表面态的变化^[15],因此,探讨凝胶态DSSC中 TiO_2 上的电子输运过程对于凝胶电解质及其电池的优化来说意义重大. 另外,由电解质物理状态不同引起的电化学性能的变化将使凝胶与液态电解质在电池中的离子迁移过程呈现差异^[9,10],这可能是导致凝胶态DSSC光电性能差异的另一原因.

综上,为了阐释聚合物基凝胶态电池与液态电池性能差异的本质原因,本文拟采用电化学交流阻抗谱(EIS)和电池暂态光电响应技术,研究不同电解质环境下,DSSC中 TiO_2 上的电子输运和电解质中导电离子迁移两大核心电荷传输过程随温度和光强等动力学参数的变化规律,揭示电池的电荷动力学过程对电池光电性能的影响机制. 该研究将对于开发稳定、高效的聚合物基准固态DSSC,以及推动DSSC的实用化进展具有重要的指导意义.

图1 DSSC的电荷输运过程机理图

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

聚环氧乙烷(PEO, 平均分子量 $M_w=1 \times 10^5$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=1 \times 10^4$)、碳酸丙烯酯(PC, 98%)、碳酸乙烯酯(EC, 99%)、乙腈(ACN, 99.8%)、4-叔丁基吡啶(4-TBP, 96%)、碘(I_2 , 99.99%)、无水碘化锂(LiI, 99.99%)均购自Sigma Aldrich (美国); TiO_2 浆料(20 nm, 18NR-T)和N719染料(Ruthenium 535-bisTBA)购自Dyesol (澳大利亚); FTO导电玻璃(方块电阻为 7Ω , 透光率为80%), Pt对电极和热封薄膜(Surlyn 1702, 25 μm)购自武汉晶格太阳能科技有限公司(中国).

加热台(C-MAG HP10, IKA, 德国), 匀胶机(WS-650Mz-23NPPB, Laurell, 美国), 超声分散仪(KGD-1004TA, 光合, 中国), 马弗炉(KSL-1100X-S, 合肥科晶, 中国), 台阶仪(150, DEKTAK, 美国), 手套箱(SG1200, 威格, 中国), 紫外-可见分光光度计(SolidSpec-3700, 岛津, 日本), 电化学工作站(PG-STAT302N, Autolab, 瑞士), 太阳光模拟器及I-V测试系统(NEWPORT, 美国), 太阳能电池暂态测试系统(RTK-ST, ROCKTEK, 中国).

2.2 实验方法

2.2.1 电解质的制备

将体积比为1:1的EC和PC混合液加热搅拌均匀作为溶剂; 加入一定量的LiI、 I_2 和4-TBP, 充分搅拌使其溶解; 然后向其中添加质量比为1:1的PEO和PVP混合物作为凝胶剂, 密封并在 60°C 下恒温搅拌12 h; 最后在室温下放置24 h得到透明均一的凝胶电解质(gel electrolyte, GE), 其中, LiI/ I_2 的浓度为0.5 M/0.05 M, 4-TBP为0.5 M, 聚合物的质量分数为6 wt%.

液态电解质(liquid electrolyte, LE)为含有0.5 M/0.05 M LiI/ I_2 和0.5 M 4-TBP的乙腈溶液.

2.2.2 电池电极的制备与电池的组装

将 TiO_2 浆料旋涂在洗净的导电玻璃上, 调节旋涂仪转速控制甩出膜的厚度, 于 450°C 烧结2 h得到厚度约为 $10 \mu\text{m}$ 的 TiO_2 膜; 将 TiO_2 膜在 80°C 下加热0.5 h除去膜内水分, 趁热置于含有 3×10^{-4} M N719染料的无水乙醇溶液中, 室温下避光敏化24 h得到 TiO_2 光阳极. 用“回”字型热封膜将光阳极四周围住, 中间镂空部分填充充

过60℃加热并分散均匀的凝胶电解质,趁热将Pt电极轻压在光阳极上,接着将“三明治”式的电池在100℃的热台上加热2~4 min,组装得到凝胶态的敏化太阳能电池(GE-DSSC). 液态敏化太阳能电池(LE-DSSC)的组装参照文献[5].

2.2.3 电解质的紫外-可见光吸收光谱

将GE和LE分别用体积比为1:1的EC/PC混合液和乙腈溶剂稀释至相同的倍数作为测试液,室温下采用紫外-可见分光光度计测试其在200~800 nm的吸光度. 为了单纯表征电解质中导电离子的吸收性能,测试所用的参照液为不含导电物质LiI和I₂且其他成分比例和稀释倍数与各自测试液相同的溶液.

2.2.4 电解质的电化学性能

选用两块面积分别为1 cm×1 cm的对称铂片电极,在其间填充电解质,密封组装成Pt/电解质/Pt结构的化学电池,采用加热台和水浴控温调节化学电池中电解质的温度,在Autolab电化学工作站上对上述两电极体系的Pt/电解质/Pt化学电池进行电化学测试,其中,循环伏安(CV)测试的电位扫描范围为-1~1 V,扫描速率为0.1 V s⁻¹,循环次数为50次;稳态线性扫描的电位为-1~1 V,扫描速率为0.05 V s⁻¹;电解质的交流阻抗(EIS)测试的频率为0.01 Hz~1 MHz,正弦扰幅为±10 mV.

2.2.5 电池的光电性能测试与交流阻抗分析

用带450 W氙灯的Newport太阳能模拟系统测试电池*J-V*特性,由Keithley 2400数字源表提供外置电压并进行数据采集. 电池受光面积为0.4 cm×0.4 cm. 测试前采用NREL型标准硅电池对入射光强进行校准. 把封装好的电池置于热台上,控制电池的温度从25℃升至75℃,温差±1℃,在不同温度下分别测试电池在光照和暗态条件下的*J-V*曲线. 电池的交流阻抗(EIS)测试在电化学工作站上进行,工作电极为电池的光阳极,辅助电极和参比电极为电池的铂对电极,测试环境为暗态,外置偏压为0.35~0.8 V,阻抗频率为0.01 Hz~1 MHz,正弦扰幅为±10 mV,扫描步长为50 mV. 采用Zview软件,利用Bisquert传输线模型^[16,17]对电池的EIS阻抗谱进行拟合.

2.2.6 电池的暂态响应分析

电池的暂态响应分析在太阳能电池暂态测试系统上进行,采用白色LED作为平衡光照射电池产生稳态光电信号. 彩色LED为扰动光,通过快速开关控制扰动光源的快速通路和断路从而产生扰动信号(脉冲宽度为50 ms的方波,上升和下降时间为100 ns),此处采用较小的扰动光(平衡光强的5%)给电池提供稳态的测试环境. 改变平衡光和扰动光的光强来控制产生的稳态-扰动光电信号. 采用Keithley 2400数字源表(响应时间为500 μs)采集扰动光产生的光电压/光电流衰减的变化信号:开路下,电子传输受到制约,此时光电压的变化主要由复合过程决定;短路下,电子复合受到抑制,此时光电流的变化主要由扩散过程决定. 通过上述扰动信号的变化表征电池内部电子传输与复合的界面电荷动力学过程.

3 结果与讨论

3.1 电解质中导电离子的电化学反应

电解质的紫外-可见吸收光谱如图2所示,液态和凝胶电解质在220 nm左右处出现I⁻的特征吸收峰^[18],此处凝胶电解质吸收峰比液态出现一定红移,这可能是由于I⁻与聚合物分子之间的络合造成. 两种电解质在291和360 nm处均出现I₃⁻的特征吸收峰^[18],而在460 nm处(对应I₂的特征吸收)未出现吸收峰,说明电解质中的I₂全部转化成了I₃⁻,两种电解质中实际存在的导电离子对是I⁻/I₃⁻. 另外,上述吸收峰的强度表明两种电解质中I₃⁻浓度基本相同. 插图中的CV曲线显示,在单个循环内凝胶电解质在0.6和-0.6 V处分别发生I⁻的氧化反应(3I⁻-2e⁻=I₃⁻)和I₃⁻的还原反应(I₃⁻+2e⁻=3I⁻),说明电解质具备良好的氧化还原活性;并且经过50次循环后的CV曲线基本没有变化,说明凝胶电解质的电化学稳定性良好. 上述凝胶电解质良好的电化学性能使其适宜用于DSSC中.

3.2 电解质中导电离子的迁移动力学

在该Pt/电解质/Pt化学电池体系中,电极界面处离子的氧化还原过程较快,电解质的导电性能由电解质中离子的扩散过程决定. 图3显示,当电压达到-0.4 V左右时,导电离子的扩散速率达到最大,此时对应着

图2 电解质的吸收光谱及经50次循环的CV曲线(网络版彩图)

图3 液态电解质(a)和凝胶电解质(b)的稳态线性扫描曲线(网络版彩图)

离子的极限扩散电流(I_{lim}). 由于电解质中 I^- 的浓度远大于 I_3^- , 因此 I_{lim} 主要受限于 I_3^- 的扩散. I_3^- 的表观扩散系数(D_{app})由式(1)得到^[19], 数值见表1. 随着温度增加两种电解质中 I_3^- 的 I_{lim} 值逐渐增大, D_{app} 值也随之增大, 这是由温度增加引起的电解质内能增加和体系中聚合物分子链段运动能力增强所致. 另外, 与液态相比, 凝胶电解质的 I_{lim} 和 D_{app} 值均偏低.

$$D_{\text{app}} = \frac{I_{\text{lim}} \times d}{2nFC} \quad (1)$$

$$\sigma = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

其中, n 为每摩尔分子(I_2)发生反应时转移的电子数, F 为法拉第常数, C 表示电活性物种(I_3^-)的初始摩尔浓度, 本线性扫描实验中 $d=0.6$ cm, $n=2$, $C=0.042$ M. A 为指前因子, R 为气体常数, T 为样品所处的温度, E_a 为导电离子的跃迁活化能.

由EIS Nyquist谱图得到电解质的本体电阻(R_b), 根据公式 $\sigma = d / (S \cdot R_b)$ (EIS实验中电极间距 $d=50$ μm ; 电极面积 $S=1$ cm^2)得到电解质的离子电导率(σ), σ 随温度的变化关系如图4(a)所示. 与液态相比, 凝胶电解质的 R_b 值偏大导致其 σ 值比液态偏低, 但总体上, 凝胶电解质的电导率达到 10^{-3} S cm^{-1} 以上, 可以满足高性能电池对电解质导电性能的要求. 随着温度升高, 两种电解质的本体电阻均逐渐下降, 电解质的离子电导率随之逐渐增大. 图4(b)显示, 两种电解质的电导率和 I_3^- 的表观扩散系数随温度的变化趋势相一致, 都符合Arrhenius关系式(式(2)). 由 $\ln\sigma-1/T$ 直线的斜率 $k_{\text{slope}}=-(E_a/R)$ 得到液态和凝胶电解质的导电离子迁移活化能(E_a)分别为6.91和47.59 J mol^{-1} , 凝胶电解质中导电离子迁移所需的能量较大, 迁移阻力相对较大, 这是造成上述凝胶电解质离子扩散系数和电导率较低的直接原因.

3.3 电池的光电性能

电池在光照和暗态下的 $J-V$ 曲线如图5(a, b)所示, 其光电参数列于表1. 同一温度下, 凝胶态电池的开路电压(V_{oc})比液态电池显著提升, 这是源于凝胶态电池较小的暗电流(j_{dark}). 分析认为, 在暗态开路条件下, 电池的开路电压 V_{oc} 与反向饱和电流(j_0)成反比(式(3)); 而在一定的温度 and 外加电压下, 电池的暗电流 j_{dark} 与反向饱和电流 j_0 成正比, 如式(4)所示. 因此, 综合式(3)和(4)可

表 1 电解质的电化学性能与电池的光电性能参数

T (°C)	Ion transfer in electrolyte			Electron transfer in TiO ₂ at 0.7 V				Photoelectric performance of DSSC				
	I_{lim} (mA cm ⁻²)	$D_{\text{app}}\times 10^{-4}$ (cm ² s ⁻¹)	$\sigma\times 10^{-3}$ (S cm ⁻¹)	R_{t} (Ω)	R_{ct} (Ω)	L_d (μm)	η_{cc} (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	ff	η (%)	
LE	25	6.55	2.42	40.06	24.9	90.3	19.1	78.7	0.720	15.1	70.2	9.07
	35	6.61	2.44	44.53	15.7	52.6	18.3	77.3	0.702	15.5	70.4	9.13
	45	6.84	2.53	48.45	13.7	44.8	18.1	76.8	0.700	16.5	69.7	9.61
	55	6.93	2.56	52.35	11.8	32.9	16.7	75.2	0.674	14.5	70.7	8.25
	65	7.01	2.59	55.78	10.6	21.8	14.3	72.1	0.662	14.1	69.7	7.73
	75	7.11	2.63	60.32	10.0	18.6	13.6	70.8	0.643	14.0	68.9	7.36
GE	25	5.32	1.96	1.12	186.9	484.4	16.1	74.5	0.775	9.9	46.2	4.25
	35	5.66	2.09	1.72	154.8	352.9	15.0	73.1	0.753	10.9	50.5	4.97
	45	5.86	2.16	2.91	107.9	191.7	13.5	71.0	0.744	11.6	50.3	5.16
	55	6.01	2.22	4.65	75.4	132.9	13.2	70.2	0.717	11.1	51.9	4.93
	65	6.14	2.27	7.24	55.9	85.3	12.3	68.5	0.705	10.7	49.6	4.47
	75	6.22	2.29	10.41	40.9	54.6	11.5	66.6	0.661	9.8	47.4	3.69

图 4 (a) I_3^- 的表观扩散系数和离子电导率随温度的变化; (b) $\ln D_{\text{app}}$ 和 $\ln \sigma$ 与 $1000/T$ 的关系图 (网络版彩图)

知, 电池的开路电压 V_{oc} 与暗电流 j_{dark} 成反比关系, 凝胶态电池较小的 j_{dark} 值使得其 V_{oc} 值增大. 随着温度增加, 两种电池的暗电流均逐渐增大, 导致电池的开路电压值随之逐渐下降, 如图 5(c) 所示.

$$V_{\text{oc}} = \frac{mk_{\text{B}}T}{q} \ln \left(\frac{j_{\text{ph}}}{j_0} - 1 \right) \quad (3)$$

$$j_{\text{dark}} = j_0 \cdot (e^{qV/k_{\text{B}}T} - 1) \quad (4)$$

其中, j_{dark} 为暗电流, j_0 为反向饱和电流, j_{ph} 为电池的光生电流, V 为外加电压, k_{B} 为玻尔兹曼常数, q 为电子的电量, T 为体系的温度, m 为理想性因子.

图 5(d) 显示, 电池的短路电流随着温度的增加先增大后减小, 这是因为: (1) 当温度较低 ($T < 45^\circ\text{C}$) 时, 由

于电解质的电导率较小, 短路电流受电解质体系的离子扩散过程控制, 这时温度增加促进了电解质的离子迁移和扩散过程(在电解质的电化学性能部分已证实), 电导率增加, 电池的短路电流增大, 而后达到一个顶点; (2) 当温度较高 ($T > 45^\circ\text{C}$) 时, 电解质具有较高的电导率, 这时电池的光电流不再受扩散过程控制, 而暗电流的影响成为主导因素, 温度增加导致暗电流增大, 根据公式^[20]: $J_{\text{sc}} = J_{\text{inj}} - j_{\text{dark}}$ (式中, J_{inj} 为注入到 TiO_2 上的电流, j_{dark} 为暗电流), 这将造成电池的短路电流 (J_{sc}) 相应减小. 综上所述, 开路电压和短路电流综合变化的结果使得电池的光电转化效率随温度增加呈现出先增大后减小的趋势, 并在 45°C 时效率达到最大值(凝胶态和液态电池分别为 5.16% 和 9.6%). 液态电池较高的短路电流和填充因子源于液态电解质较好的导电性

图5 (a, b) 电池在光照和暗态条件下的 J - V 曲线; 开路电压(c)以及短路电流和光电转化效率(d)随温度的变化, 其中方块代表液态电池, 圆圈代表凝胶态电池(网络版彩图)

能和对光阳极的渗透性, 这弥补了液态电池开路电压的不足, 使其表现出比凝胶态电池更高的光电转化效率.

3.4 基于阻抗技术的 TiO_2 上电子输运动力学分析

为了揭示上述光电参数变化的本质, 采用EIS阻抗谱系统研究了 TiO_2 上光生电子的传输和复合动力学过程. 如图6所示, 在0.35 V的低偏压下, 电池的EIS谱图主要由高频段出现的 TiO_2 电极/电解质界面的电子复合电阻(R_{ct})和化学电容(C_{μ})并联形成的大圆弧构成, 而低频段电子在 TiO_2 电极上的传输电阻(R_t)信号不明显. 在0.6~0.7 V偏压下, EIS谱图由高频段Pt电极/电解质界面形成的第一个圆弧和低频段 TiO_2 电极/电解质界面形成的第二个圆弧构成; 与之相比, 当在0.8 V的高偏压时, EIS谱图中出现由电解质扩散形成的第三个圆弧.

在同一温度下, 随着外置电压的增大, 电池的 R_t

和 R_{ct} 值均逐渐减小, 这与文献[21,22]报道相吻合. 在同一电压下, 电池的 R_t 和 R_{ct} 值随温度增加呈指数下降, 如图7(a, b)所示, 其关系可以分别用式(5)和(6)描述^[21]. 分析认为, 由外置偏压和温度增加带来的驱动力的增加使得 TiO_2 上电子的迁移运动更加容易, 促进了电子的传输和其向氧化态电解质的转移过程, 导致 R_t 和 R_{ct} 值相应减小. 此处, TiO_2 上电子向电解质的转移回复随温度升高而增强, 由此产生的暗电流随之增大, 这是造成小节3.3中电池暗电流随温度变化的本质原因. 根据式(7), 由图7(a)中拟合的 $\ln R_{ct}-1/T$ 直线的斜率得到在0.6、0.7和0.8 V电压下, 凝胶态(液态)电池中 TiO_2 /电解质界面处的电子复合因子(α)分别为0.78 (0.65)、0.52 (0.38)和0.37 (0.22). 在同一电压下, 凝胶态电池的电子复合因子明显大于液态电池, 其界面电子复合比液态电池更加困难, 这可能是凝胶电解质对 TiO_2 电极表面的包覆作用抑制了 TiO_2 上光生电子向电解质的复合过程.

图6 液态电池(a~d)和凝胶态电池(e~h)在不同温度25~75℃和电压0.35、0.6、0.7、0.8 V下的Nyquist阻抗谱(网络版彩图)

图7 TiO_2 电极上的电子复合电阻(a), 电子传输电阻(b), 扩散长度(c, d), 以及电池的收集效率(e~f)随温度和电压的变化关系(网络版彩图)

TiO_2 电极上的电子扩散长度(L_d)和电子收集效率(η_{cc})由式(8)^[21]和(9)^[23]分别得到, 二者随温度和电压的变化关系如图7(c~f)所示. 电子扩散长度(L_d)由电子传输电阻(R_t)和电子复合电阻(R_{ct})共同决定, 随着温度(或电压)增加, R_t 和 R_{ct} 值均逐渐减小, 并且 R_{ct} 减小的速率

比 R_t 快, 导致 L_d 值随温度(或电压)的增加逐渐减小. 电子收集效率由扩散长度决定, 因此, 其随温度和电压的变化关系呈现出与扩散长度相同的变化趋势. 两种类型电池中 TiO_2 电极上的电子扩散长度均大于 $10 \mu\text{m}$ (大于 TiO_2 膜厚), 电子可以顺利通过 TiO_2 电极到达导电

面完成收集, 电池的电子收集效率达到70%~80%. 在相同的温度和电压下, 凝胶态电池的 L_d 和 η_{cc} 值比液态稍低, 这是由电子传输和电子回复两个过程之间的竞争及由此导致的二者在电池界面电荷过程中不同的占比造成的. 此处较低的 L_d 和 η_{cc} 值是造成凝胶态电池转化效率偏低的原因.

$$R_t = R_t^0 \cdot \exp\left(\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}\right) \quad (5)$$

$$R_{ct} = R_{ct}^0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot e \cdot V}{k_B T}\right) \quad (6)$$

$$\ln R_{ct} = \frac{\alpha \cdot e \cdot V}{k_B T} \cdot \frac{1}{T} + \ln R_{ct}^0 \quad (7)$$

$$L_d = d \sqrt{\frac{R_{ct}}{R_t}} \quad (8)$$

$$\eta_{cc} = \frac{L_d}{d} \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{L_d}\right)\right) \quad (9)$$

其中, R_{ct}^0 和 R_t^0 分别为外加偏压为0时的电子复合

电阻和电子传输电阻, α 为电子复合因子, V 为外置电压, k_B 为玻尔兹曼常数, E_c 和 E_{Fn} 分别为 TiO_2 导带能级和费米能级, T 为体系温度, d 为样品电池阳光极厚度, L_d 为电子扩散长度, η_{cc} 为电子收集效率.

3.5 基于暂态响应的 TiO_2 上电子输运动力学分析

为了进一步研究 TiO_2 上的光生电子输运过程, 以入射光强(ϕ)为参量, 采用暂态光电压衰减和暂态光电流衰减技术分别表征电池在开路条件下的电子复合寿命(τ_n)和短路下的电子传输寿命(τ_e). 电池的暂态衰减光电压/光电流谱随光强的变化关系如图8所示, 对图中光电压和光电流暂态响应的衰减部分采用指数方程(10~11)进行拟合得到 τ_n 和 τ_e , 再通过方程(12, 13)^[23]和方程(9)^[23]分别得到电子扩散长度(L_d)和电子收集效率(η_{cc}), 电荷过程动力学参数随光强的变化关系如图9所示, 数据列于表2.

$$V(t) = V_1 + \Delta V \times e^{[-(t-t_0)/\tau_n]} \quad (10)$$

$$I(t) = \frac{V_i(t)}{R_p} = I_0 + \Delta I \times e^{[-(t-t_1)/\tau_e]} \quad (11)$$

图8 电池的暂态光电压(a, c)以及光电流(b, d)衰减曲线(网络版彩图)

图9 由暂态衰减拟合的电池的开路电压(a), TiO₂上的电子传输寿命(b), 电子复合寿命(c), 电子扩散长度(d)以及电池收集效率(e)随光强的变化关系(网络版彩图)

表2 DSSC的动力学参数随光强的变化

ϕ (%)	LE-DSSC					GE-DSSC				
	V_{oc} (V)	τ_e (s)	τ_n (s)	L_d (μ m)	η_{cc} (%)	V_{oc} (V)	τ_e (s)	τ_n (s)	L_d (μ m)	η_{cc} (%)
2.5	0.572	0.027	0.232	15.8	74.0	0.611	0.048	0.405	15.3	73.4
5.0	0.598	0.019	0.164	15.5	73.7	0.658	0.035	0.277	14.3	72.0
10	0.626	0.013	0.105	14.2	71.8	0.701	0.030	0.221	13.2	70.0
25	0.663	0.011	0.084	13.7	70.9	0.752	0.025	0.182	12.9	69.6
50	0.692	0.008	0.057	13.5	70.6	0.786	0.016	0.109	12.6	69.0
100	0.720	0.003	0.020	12.8	69.4	0.813	0.010	0.062	11.1	65.9

$$D_n = d^2 / C_1 \tau_e \quad (12)$$

$$L_d = \sqrt{D_n \cdot \tau_n} = d \sqrt{\frac{\tau_n}{C_1 \cdot \tau_e}} \quad (13)$$

其中, $V(t)$ 和 $I(t)$ 为光电压和光电流测量值, τ_n 和 τ_e 为电子的复合寿命和传输寿命, V_1 和 I_0 为稳态条件下电池两端的电压和电流值, ΔV 和 ΔI 为样品电压和电流的变化量, D_n 为TiO₂上的电子扩散系数, d 为样品电池光阳极厚度, C_1 为经验值2.77.

图9(a)显示, 两种类型电池的 V_{oc} -log₁₀ ϕ 半指数曲线呈现良好的线性关系, 复合反应的经验级数(β)可由函数关系式(14)对应直线的斜率得到^[24], 液态和凝胶态

电池的 β 值分别为0.66和0.51, 与Bisquert等^[25]和Wang等^[26]基于阻抗技术得到的 $0.5 \leq \beta \leq 0.7$ 的结论相吻合, 表明该电子复合反应具有非理想电子复合的特征, 即电池中TiO₂上的电子复合由TiO₂导带电子向电解质直接复合和表面态电子间接复合(导带电子先被表面态捕获, 再从表面态向电解质复合)两种途径组成. 从复合反应机制上来看, 凝胶态电池的 β 值较低说明从TiO₂表面态向电解质的间接电子复合过程减弱, TiO₂表面态可能被凝胶电解质中聚合物分子的包覆作用所改善.

$$V_{oc} = 2.303 \frac{k_B \cdot T}{\beta \cdot q} \log_{10} \phi + A_0 \quad (14)$$

其中, V_{oc} 为开路电压, β 为复合反应级数, k_B 为玻尔兹曼

常数, q 为电子电量, ϕ 为入射光强, 此实验中 $T=300\text{ K}$.

图9(b, c)显示, 随着入射光强的增大, 电池中的 τ_e 和 τ_n 值均逐渐减小, 这是由于光强增大导致了电池中的注入电荷浓度增加, 从而增加了电池内部的点电荷正向传输和逆向复合的驱动力, 反过来降低了电子的寿命. 同一光强下, 凝胶态电池的 τ_e 和 τ_n 值均高于液态电池, 说明凝胶电解质对光阳极的包覆作用抑制了其界面处的电子传输和回复过程, 这与EIS分析中的结论(凝胶态的电子传输和回复电阻均高于液态电池)相吻合. 图9(d, e)显示, 电池的扩散长度(L_d)和电子收集效率(η_{cc})均随光强增加而减小, 并且在同一光强下, 凝胶态电池的 L_d 和 η_{cc} 值均低于液态电池, 这使得前者的总体光电转化效率比后者要低. 凝胶态电池较小的扩散长度限制了其光阳极半导体膜的厚度, 这就要求在较薄的膜厚下要尽量改善敏化剂的吸光性能以提高凝胶态电池的光电性能, 这也是目前凝胶态敏化电池研究的热点问题.

4 结论

本文采用聚环氧乙烷(PEO)和聚乙烯吡咯烷酮

(PVP)为凝胶剂制备了(PEO-PVP)/LiI/I₂凝胶电解质, 并组装得到凝胶态的敏化电池. 通过研究不同电解质环境下, DSSC中的两大核心电荷过程(导电离子迁移和TiO₂上的电子输运)随着三参量(温度、偏压或光强)的变化规律, 揭示了凝胶态与液态电池性能差异的本质原因. 结果表明, 与液态电池相比, 一方面, 凝胶电解质中I₃⁻较高的迁移活化能、较低的离子扩散系数和电导率使电池的光电性能(尤其光电流)受限; 另一方面, 较大的界面复合电阻(在25℃, 0.7 V偏压下液态/凝胶态电池 R_{ct} 值为90.33/484.4 Ω)和电子复合寿命(100%光强下, 液态/凝胶态电池 τ_n 值为0.0204/0.0618 s), 表明凝胶态电池的电子复合过程被抑制, 并且暂态衰减分析进一步表明, 凝胶态电池的界面电子复合具有非理想复合特征($0.5 \leq \beta \leq 0.7$), 凝胶电解质对TiO₂的包覆作用使导带电子直接复合减弱, 同时使TiO₂表面态向电解质的间接电子复合减少, 导致电池暗电流减小, 光电压提高. 凝胶态电池中TiO₂上光生电子正向传输和逆向复合二者比例的差异使电池的电子扩散长度减小, 电池的电子收集效率偏低, 这是凝胶态电池光电效率偏低的另一原因.

参考文献

- O'Regan B, Graetzel M. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- Grätzel M. *Nature*, 2001, 414: 338–344
- Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod BFE, Ashari-Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin MK, Grätzel M. *Nat Chem*, 2014, 6: 242–247
- Kim J, Koh JK, Kim B, Ahn SH, Ahn H, Ryu DY, Kim JH, Kim E. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 4633–4639
- 兰章, 吴晚霞, 阙兰芳, 吴季怀. 中国科学: 化学, 2016, 46: 382–388; Lan Z, Wu WX, Que LF, Wu JH. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 382–388
- Wang H, Zhang X, Gong F, Zhou G, Wang ZS. *Adv Mater*, 2012, 24: 121–124
- Xu B, Bi D, Hua Y, Liu P, Cheng M, Grätzel M, Kloo L, Hagfeldt A, Sun L. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 873–877
- Wang G, Yan C, Zhang J, Hou S, Zhang W. *J Power Sources*, 2017, 345: 131–136
- Katsaros G, Stergiopoulos T, Arabatzis IM, Papadokostaki KG, Falaras P. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2002, 149: 191–198
- Wang P, Zakeeruddin SM, Comte P, Exnar I, Grätzel M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1166–1167
- 兰章, 吴季怀, 林建明, 黄妙良. 中国科学: 化学, 2011, 41: 1719–1724; Lan Z, Wu JH, Lin JM, Huang ML. *Sci Sin Chim*, 2011, 41: 1719–1724
- Mohamad AA. *J Power Sources*, 2016, 329: 57–71
- Sygekridou D, Rapsomanikis A, Stathatos E. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 159: 600–607
- Stephan AM. *Eur Polym J*, 2006, 42: 21–42
- Kim TY, Song D, Barea EM, Lee JH, Kim YR, Cho W, Lee S, Rahman MM, Bisquert J, Kang YS. *Nano Energy*, 2016, 28: 455–461
- Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Fabregat-Santiago F, Ferriols NS, Bogdanoff P, Pereira EC. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 2287–2298
- Bisquert J. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 325–333
- Kang MS, Kim JH, Won J, Kang YS. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2006, 183: 15–21
- Sakaguchi S, Ueki H, Kato T, Kado T, Shiratuchi R, Takashima W, Kaneto K, Hayase S. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2004, 164: 117–122
- Huang SY, Schlichthörl G, Nozik AJ, Grätzel M, Frank AJ. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 2576–2582

- 21 Wang Q, Ito S, Grätzel M, Fabregat-Santiago F, Mora-Seró I, Bisquert J, Bessho T, Imai H. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25210–25221
- 22 徐雪青, 徐刚. 中国科学: 化学, 2011, 41: 37–43
- 23 Bai J, Xu X, Xu L, Cui J, Huang D, Chen W, Cheng Y, Shen Y, Wang M. *ChemSusChem*, 2013, 6: 622–629
- 24 Barnes PRF, Anderson AY, Durrant JR, O'Regan BC. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 5798
- 25 Bisquert J, Zaban A, Salvador P. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 8774–8782
- 26 Bai Y, Zhang J, Zhou D, Wang Y, Zhang M, Wang P. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11442–11445

Photo-induced charge transfer dynamics in the dye-sensitized solar cells based on the gel electrolytes

Danni Zhang^{1†}, Jie Liu^{1†}, Wangnan Li¹, Meihua Chen¹, Jingyang Wang¹, Kaifeng Wu², Guijie Liang^{1,2*}

¹Hubei Key Laboratory of Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China

²State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116011, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author (email: guijie-liang@hotmail.com)

Abstract: The effect of three kinetic parameters (temperature, potential, and incident intensity) on the two core charge transfer processes in the dye-sensitized solar cells (DSSC), the ion migration in electrolyte and the electron transport on TiO₂, were investigated by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and transient decay technique, in order to elucidate the performance difference between the DSSC based on gel electrolyte and liquid electrolyte (gel-DSSC and liquid-DSSC). It was found that as driving force for transmission, the temperature, potential and incident intensity decided the charge transfer process and then the photoelectric performance of the DSSC. Compared with the liquid-DSSC, the higher migration activation of I₃[−] in gel-DSSC limited their ion diffusion and the photoelectric properties (especially the photocurrent) of the cells. The gel-DSSC has a non-ideal electron recombination feature. The covering effect on TiO₂ by the gel electrolyte reduced the TiO₂ conduction band electron recombination (electron recombination lifetime/resistance increased), while reducing the non-ideal electron recombination from the TiO₂ surface state to the electrolyte (recombination reaction order decreased), resulting in reduced dark current and increase of photovoltage of the DSSC. The difference between the electron transfer and the reverse recombination processes on the TiO₂ made the electron diffusion length of the gel-DSSC smaller than that of the liquid-DSSC, which contributed to its low electron collection efficiency.

Keywords: gel electrolyte, ionic migration, interfacial electron transfer, electron recombination kinetics, transient decay

doi: [10.1360/N032017-00112](https://doi.org/10.1360/N032017-00112)