新型梳状共聚物在准固态染料敏化太阳能电池中的应用及其对电子复合的影响

张仁开 孙喆* 谢焕焕 梁茂 薛松*

(天津理工大学化学化工学院, 天津 300384)

摘要: 合成了乙烯基咪唑碘盐(VImI)和聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA)的梳状共聚物. 利用 VImI/PEGMA 共聚物制备了准固态聚合物电解质. 通过光电流密度-电压($J-V$)曲线和电导率测定以及电化学阻抗分析, 探讨了基于此电解质的染料敏化太阳能电池的电荷传输与界面电子转移机制. 结果表明, VImI/PEGMA 共聚物可以有效抑制 TiO_2 /电解质界面电子复合并提高 TiO_2 导带能级, 敏化电池的光伏性能并不完全取决于电解质的电导率. 通过考察共聚物中 VImI 与 PEGMA 单元的摩尔比与开路电压的关系, 发现共聚物对电子复合的抑制作用主要源于 VImI 链段. 此外, 开路电压衰减(OCVD)和瞬态光电流测试结果说明, 共聚物能够提高 TiO_2 薄膜的电子寿命, 而且对陷阱电子能级的分布具有调节作用. 当共聚物在电解质中的质量分数为 50%, VImI 与 PEGMA 的摩尔比为 5.0 时, 准固态染料敏化太阳能电池于 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光强下获得了 4.10% 的光电转换效率.

关键词: 共聚物; 准固态电解质; 染料敏化太阳能电池; 电子复合; 电子寿命
中图分类号: O646

New Comb-Like Copolymer for Quasi-Solid Electrolyte Based Dye-Sensitized Solar Cells and Its Effects on Electron Recombination

ZHANG Ren-Kai SUN Zhe* XIE Huan-Huan LIANG Mao XUE Song*

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, P. R. China)

Abstract: A comb-like copolymer based on *N*-propylvinylimidazolium iodide (VImI) and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA) was synthesized. The VImI/PEGMA copolymer was used to prepare quasi-solid electrolytes. The charge transport and interfacial charge transfer of the dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on the quasi-solid electrolytes were investigated using photocurrent density-voltage ($J-V$) curves, ionic conductivities, and impedance spectra. It was found that the copolymer plays an active role in decreasing the electron recombination at TiO_2 /electrolyte interface and increases the conduction band edge of TiO_2 . The photovoltaic characteristics of the DSSCs are therefore not determined entirely by the conductivity of the quasi-solid electrolyte. Based on the dependence of the open-circuit voltage on the VImI/PEGMA molar ratio, the decrease of recombination is primarily ascribed to the contribution of VImI segments. In addition, open-circuit voltage decay (OCVD) and photocurrent transient results indicate that the introduction of the copolymer not only extends the electron lifetime but also tunes the energy distribution of the localized electrons. When the VImI/PEGMA molar ratio reaches 5.0 and the mass fraction of copolymer in the quasi-solid electrolyte is 50%, the DSSC yields an energy conversion efficiency of 4.10% under an illumination intensity of $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Received: November 21, 2011; Revised: February 1, 2012; Published on Web: February 23, 2012.

*Corresponding authors. SUN Zhe, Email: zhesun@tjut.edu.cn; Tel: +86-22-60214259. XUE Song, Email: xuesong@ustc.edu.cn; Tel: +86-22-60214250.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21003096, 21103123).

国家自然科学基金(21003096, 21103123)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: Copolymer; Quasi-solid electrolyte; Dye-sensitized solar cells; Electron recombination; Electron lifetime

1 引言

染料敏化太阳能电池(DSSCs)是近20年发展起来的新型“激子”薄膜电池.¹⁻³ 此类电池不必采用高纯度半导体或稀土材料,能够同时实现光伏器件的低成本和高效率.目前,染料敏化太阳能电池的实验室光电转换效率已经达到12.3%,⁴ 电池组件效率也超过8%.⁵ 染料敏化电池普遍采用液态电解质,电解液的低粘度和氧化还原电对的高扩散系数保证了电池内部的有效电荷分离和较高的光电转换效率.但是,基于液态电解质的染料敏化电池在实际应用中存在难于封装、有机溶剂挥发泄漏等问题,直接影响了电池的使用寿命.为解决这些问题,研究者已经着手开发固态和准固态电解质,包括有机空穴传输材料、*p*型半导体、聚合物电解质、聚合物凝胶电解质等.^{2,6,7} 其中,聚合物凝胶电解质是利用高分子聚合物对电解液进行凝胶化处理得到的准固态电解质.此类电解质虽不具有流动性,但电荷输运机制类似于液态电解质,因此在解决电池的长期使用问题的同时,可以获得与液态电解质近似的光电转换效率.

目前,准固态电解质中使用的聚合物材料主要有丙烯酸-乙二醇共聚物,⁸ 聚氧乙烯,⁹ 聚偏氟乙烯,^{10,11} 聚甲基硅氧烷等.^{12,13} 这些材料虽然能够对电解质进行有效地凝胶化,但聚合物只起到凝胶骨架作用,对促进电荷分离提高电池性能没有贡献.小分子咪唑碘盐已被证实能够在TiO₂/电解质界面形成

Helmholtz双电层,抑制电子复合从而提高电荷收集效率.² 为此,研究者将咪唑碘盐作为修饰基团引入聚合物端基或侧链以提高敏化电池的光伏性能.^{14,15} 在本文中,我们直接将咪唑碘盐引入聚合物主链,合成了具有梳状结构的乙烯基咪唑碘盐/聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯共聚物,并制备了基于此共聚物的准固态电解质.在表征共聚物及其电解质结构的同时,本文着重研究了基于此电解质的敏化电池的光伏性能与共聚物组成和浓度的关系,利用电化学阻抗谱分析了准固态电池的电荷输运与界面电子转移特性,讨论了共聚物对TiO₂薄膜的电子寿命的影响.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA, M_w 约为300 g·mol⁻¹, Sigma-Aldrich); 导电玻璃(FTO, 15 Ω·□⁻¹, 大连七色光太阳能科技开发有限公司); N719染料((TBA)₂-*cis*-Ru(Hdcbpy)₂-(NCS)₂, Solaronix, 瑞士); 氯铂酸(H₂PtCl₆, Sigma-Aldrich). 乙烯基咪唑(VIm), 1-碘丙烷, 偶氮二异丁腈(AIBN), γ-丁内酯(GBL), 碘和碘化锂均为市售分析纯试剂. 共聚物及电解质的红外光谱采用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪(Avatar-370DTGS, Thermo Nicolet 公司, 美国)测得. 利用电化学工作站(LK2005B, 天津兰立科化学电子有限公司)分别测定了电解质的电导率和敏化电池

图1 VImI/PEGMA 共聚物的合成路线

Fig.1 Synthetic route for VImI/PEGMA copolymer

AIBN: azobisisobutyronitrile

的交流阻抗谱(EIS). 采用本实验室开发的光电化学测试系统(包括电化学工作站(LK2005A, 天津兰立科化学电子有限公司), 卤灯(150 W, 颐光科技有限公司, 美国), 515 nm LED探针光源(8 W, 东莞奥普特科技有限公司), 精密电子定时器(GCI-73, 大恒新纪元科技股份有限公司)等)测定电池的开路电压衰减曲线和光电流瞬态电子寿命. 电池的光电流密度-电压($J-V$)曲线由太阳光模拟器(Oriel 91160-1000, Newport公司, 美国)和数字源表(2400, Keithley公司, 美国)在AM1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)条件下测定.

2.2 VIml/PEGMA 共聚物的合成

VIml/PEGMA 共聚物的合成路线(图1)如下: 10 g 乙烯基咪唑与一定摩尔比的PEGMA在60 mL 氯仿中混合后, 由170 mg 偶氮二异丁腈于75 °C引发聚合. 反应6 h后, 所得共聚物使用乙醚-甲醇溶解沉淀3次. 将提纯后的共聚物样品与过量1-碘丙烷于甲醇溶液中回流8 h, 然后减压蒸除溶剂并在真空干燥箱中干燥48 h.

2.3 聚合物电解质的制备

在10 g γ -丁内酯中溶解1.6 g I_2 和0.3 g LiI形成液态电解质, 然后, 在室温下将一定质量的VIml/PEGMA 共聚物加入电解液中. 将混合后电解质置于密闭烧瓶中, 于70 °C下加热搅拌, 直至聚合物完全溶解形成均一溶液. 冷却至室温后, 得到含有一定质量分数的共聚物的凝胶电解质.

2.4 染料敏化太阳能电池的制备

将FTO导电玻璃在无水乙醇中清洗, 然后浸入40 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 溶液中于70 °C水解35 min. 采用塑料刮刀将 TiO_2 浆料(按照文献¹⁶方法制备)涂布于处理过的导电玻璃表面, 并将其放入烘箱中于120 °C干燥10 min. 将干燥后的薄膜(约12 μm)放入马弗炉中在500 °C烧结30 min. 冷却后的薄膜再次用上述 TiCl_4 溶液处理, 并重复烧结一次. 待薄膜冷却至80 °C将其置于0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ N719乙醇溶液中浸泡12 h. 待薄膜形成对敏化染料的饱和和吸附后, 将其取出并用氮气吹干. 染料敏化电池的对电极是通过将0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯铂酸异丙醇溶液旋涂在导电玻璃表面并在390 °C下焙烧15 min制得. 将聚合物电解质升温至70 °C, 然后涂布在敏化后的 TiO_2 薄膜表面上(约25 μm). 待电解质在 TiO_2 薄膜中充分渗透后将对电极覆盖在电解质表面上, 用夹子夹紧并冷却到室温, 使之成为准固态染料敏化太阳能电池. 由于 γ -丁内酯不具有挥发性, 因此在测量 $J-V$ 曲线、电

化学阻抗谱和电子寿命时未对电池进行封装.

3 结果与讨论

3.1 VIml/PEGMA 共聚物及准固态电解质的 FT-IR 分析

图2a为VIml/PEGMA 梳状共聚物的红外光谱图. 其中位于3073 cm^{-1} 的吸收峰为咪唑环中C-H伸缩振动吸收. 咪唑环的C-N伸缩振动出现在1551 cm^{-1} , 同时1202 cm^{-1} 的吸收峰说明咪唑基团以阳离子的形式存在. 共聚物中的PEGMA链段的特征峰包括1722 cm^{-1} 的C=O伸缩振动吸收, 1106 cm^{-1} 处的C-O-C伸缩振动吸收, 以及位于1346, 1280 cm^{-1} 的氧乙烯链上 CH_2 摇摆振动的特征吸收. 准固态电解质由VIml/PEGMA 梳状共聚物、 γ -丁内酯和LiI/ I_2 组成, 其红外光谱如图2b所示. 可以看出, γ -丁内酯的存在虽然导致咪唑阳离子环的吸收峰明显减弱, 但仍然可以观察到咪唑环的C-H伸缩振动位移到3095 cm^{-1} , C-N伸缩振动也蓝移到1561 cm^{-1} . 位于1770 cm^{-1} 的C=O强伸缩振动吸收和1170 cm^{-1} CH_2 的摇摆振动吸收主要来自溶剂的贡献. 在 γ -丁内酯环境下C-O-C特征吸收出现在1082 cm^{-1} , 较之图2a中PEGMA链段的特征吸收, 我们发现准固态电解质中存在 Li^+ 与C-O-C结构的络合作用, 这一作用能够强化凝胶电解质中的电荷输运.^{17,18}

3.2 准固态染料敏化电池的光伏性质

将不同共聚物质量分数(w_p)的电解质制备成为准固态DSSCs, 电池的 $J-V$ 曲线如图3所示. 曲线对应的电池参数列于表1. 可以看出, 共聚物质量分数

图2 VIml/PEGMA 共聚物(a)及准固态电解质(b)的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of VIml/PEGMA copolymer (a) and the copolymer based quasi-solid electrolyte (b)

图3 不同共聚物质量分数下准固态DSSCs的 J - V 曲线
Fig.3 J - V curves of the DSSCs based on the quasi-solid electrolytes with various mass fractions of the copolymers
 w_{cp} : mass fraction of the copolymer

的增加提高了DSSCs的开路电压(V_{oc}).这是因为共聚物质量分数的提高,增大了VImI链段的含量,导致TiO₂纳米晶体与电解质界面形成的Helmholtz双电层的厚度增加,减弱了I₃与TiO₂导带电子的复合作用.与此同时,共聚物质量分数的提高使敏化电池的短路电流呈减小趋势.在短路条件下,共聚物中VImI链段对电子复合的抑制作用使敏化电池的电荷收集效率(η_{col})接近1.0,因此短路电流密度正比于光捕集效率(η_{lh})和电子注入效率(η_{inj})的乘积,¹⁹即:

$$J_{sc} \propto \eta_{lh} \eta_{inj} \quad (1)$$

η_{lh} 只依赖染料结构,与电解质无关,所以短路电流的减小说明了 η_{inj} 的降低.由于 η_{inj} 决定于染料激发态能级(E_{ox}^*)与TiO₂导带能级(E_c)之差,因而可以认为敏化电池中的共聚物不仅具有凝胶固化效果,而且能够提高TiO₂导带能级.需要说明的是,在共聚物质量分数 $w_{cp}=0$ 时的短路电流略低于 $w_{cp}=5\%$ 的情况,这可能是因为无共聚物时电解质不能充分抑制电子复合,其电荷收集效率 η_{col} 要小于1.0.

为了进一步考察共聚物的VImI与PEGMA结

表1 DSSCs特性参数与共聚物质量分数的关系
Table 1 Dependence of DSSC characteristic parameters on the mass fraction of the copolymer

$w_{cp}/\%$	V_{oc}/mV	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	$\eta/\%$
0	484	11.46	0.63	3.50
5	489	12.21	0.57	3.41
10	503	11.55	0.58	3.37
30	548	11.37	0.54	3.39
50	638	10.78	0.55	3.81

V_{oc} : open circuit voltage, J_{sc} : short circuit current density, FF: fill factor, η : energy conversion efficiency. The mole ratio of VImI to PEGMA of the copolymers is 7.0. The active area of the DSSCs is 0.16 cm².

图4 不同VImI与PEGMA摩尔比下准固态DSSCs的暗电流密度-电压曲线
Fig.4 Dark current density-voltage curves of the DSSCs based on the quasi-solid electrolytes with various mole ratios of VImI to PEGMA

The mass fraction of the copolymer is maintained at 50%.

构单元对TiO₂/电解质界面电子转移作用的关系,我们测定了在不同VImI与PEGMA摩尔比下准固态敏化电池的暗电流曲线.在图4中,所有电解质的 w_{cp} 均为50%,暗电流曲线只与VImI与PEGMA的相对比例有关.由于我们进行的乙烯基咪唑与PEGMA共聚合反应足够彻底,因此本文以聚合前二者的单体浓度之比表示VImI与PEGMA摩尔比.如图4所示,在相同的外加偏压下,VImI与PEGMA摩尔比的提高导致暗电流的减弱,说明VImI链段对敏化电池的界面电子转移具有抑制作用.在电池受光条件下,这种抑制作用会减弱I₃与TiO₂导带的电子复合,提高电池的开路电压.

表2说明了共聚物中VImI与PEGMA的摩尔比对敏化电池光伏性能的影响.可以看出,在VImI/PEGMA摩尔比为0.0,即凝胶剂为PEGMA均聚物

表2 VImI与PEGMA的摩尔比对DSSCs特性参数和电解质电导率的影响

Table 2 Dependence of DSSC performance parameters and ionic conductivities on the mole ratio of VImI to PEGMA

$n(VImI)/n(PEGMA)$	$\frac{\sigma}{(mS \cdot cm^{-1})}$	V_{oc}/mV	$\frac{J_{sc}}{(mA \cdot cm^{-2})}$	FF	$\eta/\%$
0.0	2.36	480	10.85	0.59	3.06
1.0	2.61	559	11.57	0.61	3.92
3.0	3.08	569	14.65	0.44	3.69
5.0	3.24	570	14.90	0.48	4.10
7.0	4.49	638	10.78	0.55	3.81

The mass fraction of the copolymer is maintained at 50%. The active area of the DSSCs is 0.16 cm². The mole ratio of VImI to PEGMA equals to 0.0, which means that the quasi-solid electrolyte is gelled by poly(PEGMA).

时, 获得的开路电压与不含共聚物的电解质的开路电压相同. 随着 VImI 链段比例的增加, 准固态电池开路电压呈上升趋势. 结合暗电流测试的结果可以认为共聚物对电子复合的抑制作用主要来源于 VImI 链段. 此外, 短路电流的最大值在 VImI/PEGMA 摩尔比为 5.0 时出现, 这意味着电子注入效率 η_{inj} 受到了 PEGMA 和 VImI 链段的共同影响. 事实上, VImI 链段比例的提高增加了 I⁻ 的浓度, 提高了染料阳离子的还原速率, 有利于电子注入. 而 PEGMA 链段主要由 C—O—C 单元组成, 该结构能够通过 TiO₂ 表面的 Lewis 酸碱作用强化共聚物与 TiO₂ 的接触, 同样有利于提高 η_{inj} . 因此, 短路电流出现最大值是两种链段的共同作用的结果, 而且在 VImI/PEGMA 摩尔比为 5.0 时, 准固态电池的光电转换效率 (η) 达到了 4.10%. 表 2 同时列出了不同 VImI/PEGMA 摩尔比下聚合物电解质的电导率 (σ), 结果表明 σ 随 VImI 链段比例的加大而增大. 比较电池特性参数与电导率测定结果, 可以看出准固态电池的光伏性能不完全决定于电解质电导率, 它与共聚物与 TiO₂ 薄膜之间的作用存在紧密联系.

3.3 电化学阻抗分析

为表征准固态敏化电池的电解质与 TiO₂ 薄膜间的电荷转移行为, 我们在不同共聚物质量分数下测定了敏化电池的交流阻抗谱. 如图 5 所示, 在 100 kHz—0.1 Hz 的频率范围内, 不同共聚物浓度的敏化电池的 Nyquist 图均为两个半弧, 第一个半弧反映了电解质与对电极之间的电荷转移, 而低频区间的第

图 5 不同共聚物质量分数下准固态 DSSCs 的 Nyquist 图

Fig.5 Nyquist plots for the DSSCs based on the quasi-solid electrolytes with various mass fractions of copolymers

The characteristic time of interfacial charge transfer for various w_{cp} is marked with the corresponding color in the figure. The impedance spectra were measured in the dark, bias potential: -0.5 V; frequency range: 100 kHz—0.1 Hz; AC perturbation: 10 mV

二个半弧表征了电解质与 TiO₂ 之间的界面电荷反应.²⁰⁻²² 第二个半弧的虚部最大值对应频率的倒数为界面电荷转移特征时间 τ (在曲线的对应位置标出). 可以看出, 随着电解质中共聚物质量分数的增大, τ 呈现上升趋势, 即电解质/TiO₂ 的界面电荷转移受到了共聚物的抑制. 由于阻抗谱是在无光照条件下测定的, 所以这种抑制作用表明共聚物的存在降低了 I₃ 与 TiO₂ 之间的电子复合.

交流阻抗谱在表征电解质与 TiO₂ 的界面电荷转移行为的同时, 也描述了注入电子在 TiO₂ 多孔薄膜内部的传输特性. 为此, 我们对添加和不添加共聚物的准固态敏化电池进行了阻抗分析(图 6). 测定的阻抗曲线采用如图 6(d) 所示的等效电路进行拟合, 其中 r_t 表示电子在 TiO₂ 薄膜内的传输电阻, r_{ct} 和 R_{pt} 分别表示电解质/TiO₂ 和电解质/对电极界面的电荷转移电阻, C_{μ} 和 C_{pt} 则表示以上两类界面的化学电容, Z_d 为 Warburg 阻抗, R_s 为串联电阻. 依据 Fabregat-Santiago 等提出的传输线(transmission line)模型,^{23,24} 总的薄膜传输电阻 R_t 、电荷转移电阻 R_{ct} 及分散化学电容 C_{μ} 可以分别表示为 $R_t=r_tL$, $R_{ct}=r_{ct}/L$ 和 $C_{\mu}=c_{\mu}L$, 这里 L 表示薄膜厚度. 利用等效电路在 0.40—0.70 V 之

图 6 不同偏压下 DSSCs 的电化学阻抗谱(EIS)参数

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) parameters of the DSSCs under various voltages

(a) R_t (total charge transfer resistance of film); (b) R_{ct} (charge transfer resistance); (c) C_{μ} (disperse chemical capacitance); (d) equivalent circuit for fitting. Here, r_t is the transport resistance in the TiO₂ film; r_{ct} and R_{pt} are the charge transfer resistances at the TiO₂/electrolyte interface and the counter electrode, respectively; C_{μ} and C_{pt} are chemical capacitance at the TiO₂/electrolyte interface and the counter electrode, respectively. Z_d is the Warburg element, and R_s is the series resistance.

间拟合了一系列偏压下的阻抗数据, 得到如图 6 (a-c) 的 EIS 特征参数. 可以看出, 在不同偏压(V)下添加共聚物的电池均得到更高的 R_t . 依据公式²⁵

$$R_t = R_t^0 \exp\left(\frac{E_c - E_{\text{Redox}} - qV}{k_B T}\right) \quad (2)$$

其中, E_c 为导带能级, E_{Redox} 为氧化还原电对能级, q 为单位电荷电量, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, R_t^0 为常数. 可知添加共聚物提高了 TiO_2 薄膜导带能级, 这与前面对开路电压的分析是一致的. 图 6 (b) 说明共聚物在增大电子传输电阻的同时, 提高了电解质/ TiO_2 的电荷转移电阻 R_{ct} , 这是 VIImI/PEGMA 共聚物抑制界面电子复合的又一实验证据. 根据图 6(c), 添加共聚物增大了电解质/ TiO_2 的界面电容, 说明共聚物抑制界面电子复合可能是通过共聚物吸附在 TiO_2 纳米晶体表面增大界面的 Helmholtz 双电层厚度实现的.

3.4 电子寿命分析

敏化电池的电子寿命是影响敏化电池效率的另一关键因素. 图 7 说明了共聚物的加入与敏化电池表观电子寿命 τ_n 的关系. τ_n 由开路电压衰减 (OCVD) 曲线 (图 7 插图), 经公式 (3)²⁶ 计算得到:

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{q} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right) \quad (3)$$

由图 6 可知, 在开路电压衰减过程中电子浓度的降低减小了 TiO_2 与电解质之间的界面电子转移概率, 因此 τ_n 随 V_{oc} 的下降而增长. 在任一 V_{oc} 下, 添加共聚物的敏化电池较无共聚物添加的电池具有更长的电子寿命, 这是共聚物抑制界面电子复合的直接结果. 在 OCVD 后期, TiO_2 的陷阱态电子浓度 n_L 远大于

图 7 共聚物的添加对 DSSCs 的表观电子寿命(τ_n)的影响
Fig.7 Effects of the copolymer addition on the apparent electron lifetimes of the DSSCs (τ_n)

Inset shows the measured results of open circuit voltage decay (OCVD).

图 8 共聚物的添加对 DSSCs 的光电流瞬态电子寿命的影响

Fig.8 Effects of the copolymer addition on the photocurrent transient electron lifetimes of the DSSCs

导带电子浓度 n_c , 这样 τ_n 与 V_{oc} 存在如下近似关系:^{27,28}

$$\ln \tau_n = A_0 + \frac{(T/T_c - 1)k_B T}{q} V_{oc} \quad (4)$$

其中, A_0 为常数, T_c 是影响陷阱电子能态分布的特征温度.²⁶ 对 OCVD 后期 $\ln \tau_n - V_{oc}$ 曲线进行拟合, 可以得到敏化电池的 T_c , 如图所示添加和未添加共聚物情况下的 T_c 分别为 371 和 468 K. 这一结果说明在敏化电池中, 添加共聚物不仅提高了 TiO_2 的导带能级, 而且对陷阱电子的能态分布具有调节作用.

开路电压衰减是无光照条件下的非稳态过程, 在此过程中 TiO_2 薄膜的电子浓度始终保持均匀分布. 然而, 敏化电池的实际工作状态为受光条件下的稳态, 此状态下注入电子呈现大梯度浓度分布, 二者有一定区别. 为此, 我们采用瞬态光电流方法测定了电池的电子寿命 τ_j .²⁹ 由于瞬态光电流测定为微扰过程, 所以 τ_j 可以说明添加共聚物对近稳态电池界面电子复合的影响. 图 8 为共聚物对 DSSCs 的光电流瞬态电子寿命的影响. 如图 8 所示, 添加共聚物的敏化电池 τ_j 高于无共聚物添加的情况, 这与表 1 中 V_{oc} 随共聚物质量分数的提高而增大的结果是一致的, 进一步说明共聚物的存在能够抑制电解质/ TiO_2 界面对注入电子的消耗.

4 结 论

利用合成的乙烯基咪唑碘盐 (VIImI) 和聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 (PEGMA) 梳状共聚物及其电解质制备了准固态染料敏化电池. 通过 $J-V$ 曲线和电化学阻抗分析, 发现 VIImI/PEGMA 共聚物在两方面影响了敏化电池的电荷分离与输运. 一方面, 共聚物有效抑制了电解质/ TiO_2 界面的电子复合, 且抑

制作用主要来自于 VImI 链段的贡献; 另一方面, 共聚物提高了 TiO_2 的导带能级, 增大了 TiO_2 薄膜的传输电阻. OCVD 和瞬态光电流测试证实共聚物的存在提高了敏化电池的电子寿命, 并且对陷阱电子的能级分布具有调控作用. 准固态电池在共聚物质量分数为 50%, VImI 与 PEGMA 的摩尔比为 5.0 的情况下获得了 4.10% 的光电转换效率.

References

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- (2) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- (3) Ardo, A.; Meyer, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 115.
- (4) Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C. Y.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, 334, 629.
- (5) Han, L. Y.; Fukui, Y.; Chiba, Y.; Islam, A.; Komiya, R.; Fuke, N.; Koide, N.; Yamanaka, R.; Shimizu, M. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 013305.
- (6) Nogueira, A. F.; Longo, C.; De Paoli, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1455.
- (7) Haque, S. A.; Park, T.; Xu, C. G.; Koops, S.; Schulte, N.; Potter, R. J.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 435.
- (8) Wu, J. H.; Lan, Z.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Hao, S. C.; Sato, T.; Yin, S. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4006.
- (9) Kang, M. S.; Ahn, K. S.; Lee, J. W. *J. Power Sources* **2008**, 180, 896.
- (10) Saikia, D.; Han, C. C.; Chen-Yang, Y. W. *J. Power Sources* **2008**, 185, 570.
- (11) Yang, Y.; Zhang, J.; Zhou, C. H.; Wu, S. J.; Xu, S.; Liu, W.; Han, H. W.; Chen, B. L.; Zhao, X. Z. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 6594.
- (12) Lee, J. Y.; Bhattacharya, B.; Kim, D. W.; Park, J. K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12576.
- (13) Xiang, W. C.; Zhou, S. H.; Yin, X.; Xiao, X. R.; Lin, Y.; Fang, S. B. *Polym. Adv. Technol.* **2009**, 20, 519.
- (14) Kim, J. Y.; Kim, T. H.; Kim, D. Y.; Park, N. G.; Ahn, K. D. *J. Power Sources* **2008**, 175, 692.
- (15) Wang, M.; Lin, Y.; Zhou, X. W.; Xiao, X. R.; Yang, L.; Feng, S. J.; Li, X. P. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 107, 61.
- (16) Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 4613.
- (17) Freitas, F. S.; De Freitas, J. N.; Ito, B. I.; De Paoli, M. A.; Nogueira, A. F. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2009**, 1, 2870.
- (18) Benedetti, J. E.; Gonçalves, A. D.; Formiga, A. L. B.; De Paoli, M. A.; Li, X.; Durrant, J. R.; Nogueira, A. F. *J. Power Sources* **2010**, 195, 1246.
- (19) Wang, H. X.; Peter, L. M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18125.
- (20) Patel, R.; Seo, J. A.; Koh, J. H.; Kim, J. H.; Kang, Y. S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, 217, 169.
- (21) Yang, Y.; Hu, H.; Zhou, C. H.; Xu, S.; Sebo, B.; Zhao, X. Z. *J. Power Sources* **2011**, 196, 2410.
- (22) Lin, X.; Wu, M. X.; An, J.; Miao, Q. Q.; Qin, D.; Ma, T. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 2577. [林 道, 武明星, 安 江, 苗青青, 覃 达, 马廷丽. 物理化学学报, **2011**, 27, 2577.]
- (23) Fabregat-Santiago, F.; Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J.; Zaban, A.; Salvador, P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 334.
- (24) Jennings, J. R.; Wang, Q. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 1715.
- (25) Sun, Z.; Zhang, R. K.; Xie, H. H.; Liang, M.; Du, R. H.; Xue, S. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 7555.
- (26) Bisquert, J.; Zaban, A.; Greenshtein, M.; Mora-Seró, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13550.
- (27) Zaban, A.; Greenshtein, M.; Bisquert, J. *ChemPhysChem* **2003**, 4, 859.
- (28) Peter, L. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6601.
- (29) Barnes, P.; O'Regan, B. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 19134.