[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201206191

www.whxb.pku.edu.cn

电化学阻抗谱研究聚合物凝胶电解质对染料敏化太阳能电池性能的影响

戴玉华^{1,*} 栗晓杰^{1,2} 方艳艳³ 史秋飞¹ 林原³ 杨明山¹

(¹北京石油化工学院材料科学与工程系, 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617; ²北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; ³中国科学院化学研究所分子科学中心, 光化学重点实验室, 北京 100080)

摘要: 用甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA)与 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)共聚物 P(HEMA-NVP)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)与 *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物 P(MMA-NVP)为原料制备了聚合物凝胶电解质, 用电化学阻抗谱(EIS)研究了聚合物凝胶电解质中聚合物基质的结构与组成对固态染料敏化太阳能电池(DSSCs)光伏性能的影响. 不同交联剂用量、不同 HEMA 用量的 P(HEMA-NVP)共聚物及不同 MMA 用量的 P(MMA-NVP)吸收液态电解质后分别形成 HGelI、HGelII、MGel 凝胶电解质. 结果发现, 随共聚物 P(HEMA-NVP)中交联剂由 0.1%(w, 下同)增大到 0.6%时, 形成的 HGelI 组装的 DSSCs 的光电转化效率(η)先增大后降低, 交联剂用量为 0.4%时, DSSCs 的 η 为最大, 为 5.54%(光强 100 mW·cm⁻²). 同时, 比较 HGelII 系列和 MGel 系列 DSSCs 的光电性能参数发现, 含有羟基的 HGel 系列的 η 要高于 MGel 系列, 而后的开路电压(V_{oc})值高于前者. 在 HGelII 系列中, HEMA 含量为 60%(w)时, DSSCs 的 η 最高. 电化学阻抗谱分析表明共聚物中交联结构的不同影响了电池内部的界面阻抗及离子的传输, 引入羟基有利于降低界面阻抗. 通过调整共聚物中交联剂用量和羟基含量可改善 DSSCs 的光伏性能.

关键词: 染料敏化太阳能电池; 聚合物电解质; 电化学阻抗谱; 羟基; 交联结构; 光伏性能

中图分类号: O646

Influence of Polymer Gel Electrolyte on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Analyzed by Electrochemical Impedance Spectroscopy

DAI Yu-Hua^{1,*} LI Xiao-Jie^{1,2} FANG Yan-Yan³ SHI Qiu-Fei¹
LIN Yuan³ YANG Ming-Shan¹

(¹Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composite Materials, Department of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, P. R. China; ²College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China; ³Key Laboratory of Photochemistry, Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: The effects of gel electrolyte polymer matrix structure and composition on the photovoltaic properties of quasi-solid state dye-sensitized solar cells (DSSCs) were investigated using two series of copolymers, poly(hydroxy ethyl methacrylate-*N*-vinyl) pyrrolidone P(HEMA-NVP) and poly(methyl methacrylate-*N*-vinyl pyrrolidone) P(MMA-NVP), by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). P(HEMA-NVP) copolymers with various crosslinking agent and *N*-vinyl pyrrolidone (NVP) contents, as well as P(MMA-NVP)

Received: April 6, 2012; Revised: June 18, 2012; Published on Web: June 19, 2012.

*Corresponding author. Email: daiyuhua@bupt.edu.cn; Tel: +86-10-81292129.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51103013), Scientific Research Project of Beijing Municipal Education Commission, China (KM201110017007) and Funding Project for Academic Human Resources Development in Institutions of Higher Learning under the Jurisdiction of Beijing Municipality, China (PHR201108359).

国家自然科学基金(51103013), 北京市教育委员会科技计划(KM201110017007)和北京市属高等学校人才强教计划(PHR201108359)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

copolymers with various NVP content, absorbed liquid electrolyte to form gel electrolytes HGeII, HGeIII, and MGel, respectively. It was found that with increasing copolymer P(HEMA-NVP) crosslinking agent content, from 0.1 to 0.6% (w), the power conversion efficiency (η) of DSSCs based on HGeII initially increased and then decreased. A maximum conversion efficiency of 5.54% at $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ was observed when crosslinker content was 0.4% (w). Meanwhile, we compared the parameters of DSSCs based on HGeIII with those of DSSCs based on MGel. The conversion efficiencies of the former, which contained hydroxy groups, were all higher than those of the latter, while the open circuit voltages (V_{oc}) of the latter were larger than those of the former. DSSCs assembled with HGeIII with a HEMA content of 60% exhibited the highest conversion efficiency, at $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) investigations showed that copolymer crosslinking structure affected the internal resistance and ionic conductivity of the resulting DSSCs, while addition of hydroxy groups decreased the interfacial resistance. Thus, the photovoltaic performance of DSSCs can be improved by tuning the crosslinking structure and the hydroxy content of the copolymer.

Key Words: Dye-sensitized solar cell; Polymer electrolyte; Electrochemical impedance spectroscopy; Hydroxy group; Crosslinking structure; Photovoltaic performance

1 引言

染料敏化纳米晶太阳能电池(DSSCs)自1991年开发以来,由于其制作简单、成本低廉、转换效率较高等特点而引起了广泛的关注和研究,¹⁻⁶并取得了一定的进展.这类电池具有三明治型的结构,由吸附染料的纳米氧化钛导电膜作为光阳极,由镀铂的导电膜作为光阴极,中间由含有氧化还原电对的液态、固态或准固态物质作为电解质.作为DSSCs的主要组成部分,电解质起着传输电子和再生染料的作用,对电池的光电性能有重要影响.由于液态电解质存在易泄漏、易挥发等问题,使其影响电池的长期稳定性及使用性能,因此近年来研究者更为关注固态或准固态电解质的研发,⁷⁻¹²聚合物型准固态电解质,既具有较高的电导率,又便于结构设计和性能调节,已成为人们研究的热点.张玉香等⁹以偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物P(VDF-HFP)固化含 I^-/I_3^- 的3-甲氧基丙腈形成凝胶电解质,在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光强下,电池的光电转化效率(η)为6.47%,在 60°C 持续老化1000 h后, η 仍为初始值的83%,显示出良好的长期稳定性.Wu等¹³制备出一种基于聚丙烯酸(PAA)和聚乙二醇(PEG)的热固性凝胶电解质(PAA-PEG),PAA具有超强吸收能力,PEG可以增加分子链的柔性,二者结合形成的凝胶电解质电导率高达 $6.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, η 为6.10%,60天后电池的性能依然良好, η 为初始值的95%.

在染料敏化太阳能电池中,存在多个电子传输过程和传输界面,如 TiO_2 |电解质界面、Pt|电解质界面等,而界面阻抗的大小将明显影响电池的性能.研究者已采用多种方法研究DSSC内部的电子转移

过程,如强度调制光电流(电压)谱法、^{14,15}开路光电压衰减法、¹⁶短路光电流法、^{17,18}及电化学阻抗谱(EIS)法等.¹⁹⁻²⁶其中,电化学阻抗谱是一种常用的电化学测试技术,广泛应用于电极参数的测量、界面反应特征的描述及反应机理的分析等方面.在染料敏化太阳能电池的电化学阻抗谱中,从高频到低频的三个半圆分别对应Pt|电解质界面的电荷转移阻抗、 TiO_2 |电解质界面的电荷传输阻抗及电解质中 I_3^- 的能斯特扩散阻抗.由此看出,作为三明治结构的夹心层,电解质与两电极的接触状态将影响界面阻抗.

准固态电解质虽解决了液态电解质易泄漏、难组装、电池稳定性差的问题,但也存在与电极界面接触性较差、电池转化效率较低等问题.很多研究者研究了准固态电解质中聚合物的浓度、 I_3^- 浓度、纳米粒子等条件对界面阻抗的影响,²⁷⁻³¹为改善准固态电池的性能提供了依据.但通过改变聚合物自身结构与组成而改善界面接触的研究却鲜有报道.本文即以丙烯酸酯类的系列共聚物P(HEMA-NVP)(甲基丙烯酸 β -羟乙酯与 N -乙烯基吡咯烷酮共聚物)、P(MMA-NVP)(甲基丙烯酸甲酯与 N -乙烯基吡咯烷酮共聚物)制成凝胶电解质并组装成电池,通过电化学阻抗谱来分析共聚物组成与结构对界面阻抗及电池性能的影响,进而通过优化共聚物制备条件来提高电池的光电性能.

2 实验部分

2.1 聚合物凝胶电解质的制备

实验所用试剂:甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA,

分析纯)、偶氮二异丁腈(AIBN, 经95%乙醇重结晶)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯)均为天津市福晨化学试剂厂产品; *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP, 分析纯, 河南博爱新开源制药有限公司), 双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯(TEGDMA, 分析纯, 美国 Sartomer 公司), γ -丁内酯(GBL, 分析纯, 北京恒业中远化工有限公司), 联吡啶染料 N719 ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{TBA}$, 瑞士 Solamix 公司)。

按一定质量配比称取一定量的 HEMA、NVP、无水乙醇, 用 TEGDMA 作交联剂, AIBN 作引发剂, 将上述试剂置于 100 mL 三口烧瓶中, 在室温下搅拌 30 min, 使引发剂和交联剂完全溶解, 通氮气 30 min, 而后加装冷凝管置于 60 °C 的恒温磁力搅拌器中反应 4.5 h. 反应结束后将产物取出, 放入 60 °C 真空箱干燥至恒重, 即得固态共聚物. 通过改变交联剂用量, 及 HEMA 与 NVP 的比例可以制得两个系列的共聚物, 将此共聚物吸收优化后的液态电解质得到两系列准固态电解质, 分别命名为 HGeII、HGeII, 液态电解质组成为: $\varphi(\text{NMP})=30\%$, $\varphi(\text{GBL})=70\%$, $c_{\text{KI}}=0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{I}_2}=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Py}}=0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Py 为吡啶). 用电导率仪(DDSJ-308A 型, 上海精密科学仪器有限公司)测其 25 °C 时的电导率。

按上述条件, 改变甲基丙烯酸甲酯(MMA, 分析纯, 精制后使用)与 NVP 用量制备 P(MMA-NVP)系列共聚物, 吸收液态电解质后形成凝胶电解质 MGeI。

2.2 DSSCs 的组装

将纳米多孔 TiO_2 薄膜电极浸入 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 联吡啶染料 N719 的无水乙醇溶液中, 室温避光 12 h 后取出, 用无水乙醇冲洗干燥后待用. 将凝胶电解质涂敷在吸附染料的 TiO_2 纳米多孔电极膜上, 再将修饰有铂的对电极面朝下与 TiO_2 电极夹住凝胶电解质, 两片玻璃微微错开, 留出约 4 mm 宽的导电部分作为电池测试用, 用力压紧, 以确保电解质能完全渗入到多孔薄膜中, 用夹子把电池夹住, 然后用热封装薄膜封住四周, 得到准固态染料敏化太阳能电池。

2.3 光电性能测试

电池的光电性能测试采用恒电位仪/恒电流仪(EG&G Model273, 美国)在室温下测量, 光源为卤钨灯, 测量光强为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电池的有效面积为 $0.4 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 。

2.4 电化学阻抗谱测试

以 Solartron 1255B 频率响应器和 Solartron SI 1287 恒电位仪(solartron 公司, 英国)组成电化学测量系统进行电化学阻抗谱图的测试, 测量的频率范围为 $0.01 \text{ Hz} - 1 \times 10^9 \text{ Hz}$, 并以 Z-view 软件对测试数据进行模拟计算。

3 结果与讨论

对于适用于染料敏化太阳能电池的聚合物型准固态电解质要具备两个条件: 一是较高的电导率;¹⁰⁻¹² 二是电解质与电极之间的接触良好. 较高的电导率可以保证离子的有效传输, 并降低 I_3^- 的能斯特扩散阻抗;^{27,29} 良好的界面接触可以有效降低 TiO_2 | 电解质界面的阻抗, 从而改善电池的性能.^{24,32} 较高的电导率与聚合物分子吸收、锁定液体电解质的能力有关. 而电解质与电极之间的接触与聚合物分子的结构有关. 聚合物的结构和组成可以通过改变聚合物的制备条件来进行调整。

3.1 聚合物交联结构对电池性能的影响

共聚物 P(HEMA-NVP)按制备时交联剂用量不同得到系列聚合物 PI, 分别吸收一定量的液态电解质后形成凝胶电解质 HGeII. 由 HGeII 系列凝胶电解质组装的准固态 DSSCs 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 模拟太阳能光下进行性能测试, 得到电池光电转化效率列于表 1 中, HGeII 的 $J-V$ 特性曲线如图 1 所示. 同时对电池进行 EIS 分析, 得到的阻抗数据列于表 1 中. EIS 测试见图 2, 频率的范围 $0.01 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$. 图 2 中三个半圆由左至右分别为 R_1 、 R_2 、 R_3 , R_1 是表征 Pt 和电解质界面的阻抗, R_2 是表征电子在二氧化钛薄膜/染料/电解质中传输和复合阻抗, R_3 是表征电解质的能斯特扩散引起的阻抗, R_s 是表征高频处电解质和导电玻璃基底的总电阻,²² R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_s 构成了 DSSC 内部总的阻抗 R_{tot} 。

由表 1 中的数据可以看出, 在实验范围内, 随共聚物中交联剂用量的变化, 由 0.1% 至 0.6%, 形成的凝胶电解质的电导率先增后降, 由其组装的 DSSCs 的光电转化效率亦呈先增后降的变化, 在交联剂用量为 0.4% 时, 电池光电转化效率最高, 达到 5.54%. 由此说明共聚物交联结构的变化会影响其吸收、锁定液态电解质的能力, 引起凝胶电解质电导率的变化, 并进一步影响电池的光电性能. 同时可以看出, 随交联剂用量的增大, 电池内各部分的阻抗基本呈先降低后增大的变化趋势. 其中 R_3 与 R_s 都是与离子传导率相关的参数. 当交联剂用量为

表1 含不同质量分数交联剂(w_{cross})的HGelI型凝胶电解质DSSCs的性能参数Table 1 Performance parameters of DSSCs based on HGell type gel electrolyte with different mass fractions of crosslinking agent (w_{cross})

HGelI	$w_{\text{cross}}/\%$	Conductivity/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\eta/\%$	R_s/Ω	R_1/Ω	R_2/Ω	R_3/Ω	R_{tot}/Ω	$\omega_{\text{max}}/\text{Hz}$
HGelI-1	0.1	5.31	1.60	41.64	6.21	35.69	14.56	98.10	0.0755
HGelI-2	0.2	5.39	3.76	39.79	6.03	23.62	13.50	82.94	0.0819
HGelI-3	0.3	5.61	4.75	34.80	5.35	20.74	9.91	70.80	0.0695
HGelI-4	0.4	6.15	5.54	28.44	4.50	19.33	8.65	60.92	0.1521
HGelI-5	0.5	5.20	4.64	38.94	5.11	21.33	8.98	74.36	0.0695
HGelI-6	0.6	4.84	4.07	35.36	7.28	22.73	13.80	79.17	0.1188

HGelI: copolymer P(HEMA-NVP)($w_{\text{NVP}}=40\%$)+ $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{I}_2+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ in an organic solvent mixture of 30% (φ) NMP and 70% (φ) GBL;

NMP: *N*-methyl pyrrolidone; GBL: 1,4-butyrolactone; crosslinking agent: triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA); η : power conversion efficiency; ω_{max} : peak frequency of the Nernst impedance; R_s : serial resistance; R_1 : charge resistance of Pt/electrolyte interface; R_2 : charge resistance of TiO_2 /dye/electrolyte interface; R_3 : resistance of Nernst diffusion in electrolyte; $R_{\text{tot}}=R_s+R_1+R_2+R_3$.

0.4%时(HGelI-4), 电池的 R_3 与 R_s 值最小, R_3 所对应的相角峰值 ω_{max} 最大. 根据Adachi等²⁰提出扩散系数(D_{app})公式(1)计算

$$D_{\text{app}}(I_3) \approx \delta^2 \omega_{\text{max}} / 2.5 \quad (1)$$

其中 δ 为组装的DSSCs中凝胶电解质形成的膜厚. 由于组装方式相同, 各电池的 δ 相同. 由(1)式可看出, ω_{max} 越大, $D_{\text{app}}(I_3)$ 越大, 离子的运动性增强, 电子的传输加快, 因此电池性能提高.

在DSSCs中, 电解质与工作电极(TiO_2 光阳极)和对阴极(Pt对电极)接触, 起着传输电子和再生染料的双重作用. 电解质与两电极是否接触良好, 会影响其界面阻抗值 R_2 、 R_1 , 进而影响电池的性能. 由表1可以看出, 交联剂用量为0.4%时(HGelI-4), 模拟得到的界面阻抗值 R_1 (电解质与Pt对电极)、 R_2 (TiO_2 膜/染料/电解质)最小, 分别为4.50和19.33 Ω . 这可能是由于交联剂用量改变, 导致聚合物凝胶电解质的结构有所不同所致. 当交联剂用量较少时, 共聚

物中的交联度较低, 形成的交联网络较为稀疏、松散, 液态电解质易进、易出, 不能有效吸收、锁定液态溶剂分子, 为形成凝胶电解质, 需要加入较大量的聚合物, 导致与 TiO_2 膜的接触困难, 界面阻抗增大. 而交联剂用量较大时, 形成的交联结构较为致密, 具有一定的刚性, 也导致电解质与 TiO_2 电极接触困难, 界面阻抗增大. 而当交联剂用量为0.4%时, 形成的交联结构疏密相宜, 既能有效吸收、锁定液态电解质, 电导率较高, 分子结构也具有一定的柔性, 易于与电极紧密接触, 界面阻抗较低, 由其组装的DSSCs的性能最佳. 由此可见, 改变聚合物合成时交联剂的用量, 可以得到不同交联结构的共聚物, 这既影响电解质中离子的扩散, 同时也影响电解质与 TiO_2 膜的渗透、接触, 从而影响电池的光电性能.

3.2 共聚物组成对电池性能的影响

图1 含不同质量分数交联剂的HGell型凝胶电解质DSSCs的 J - V 曲线

Fig.1 J - V curves of the DSSCs based on HGell type gel electrolyte with different mass fractions of crosslinking agent

V_{oc} : open circuit voltage; J_{sc} : short circuit photocurrent density

图2 含不同质量分数交联剂的HGell型凝胶电解质DSSCs的交流阻抗谱图

Fig.2 (a) EIS spectra of DSSCs based on HGell-type gel electrolyte with different mass fractions of crosslinking agent

The insert is the equivalent circuit of fitting the DSSCs impedance spectroscopy^{30,33}; C_1 , C_2 , C_3 : constant phase elements

表2 HGelII和MGel电解质组装的准固态DSSCs光电性能参数

Table 2 Performance parameters of DSSCs based on HGelII and MGel electrolyte

Electrolyte	$w_{\text{NVP}}/\%$	V_{oc}/mV	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	ff	$\eta/\%$
HGelII	40	575	19.28	0.50	5.54
MGel	40	619	12.16	0.46	3.05

ff: fill factor; MGel: copolymer P(MMA-NVP)($w_{\text{NVP}}=40\%$)+0.05 mol·L⁻¹ I₂+0.5 mol·L⁻¹ KI in an organic solvent mixture of 30% (φ) NMP and 70% (φ) GBL

共聚物的组成包括聚合单体的结构和比例. 表2列出了两种共聚物P(HEMA-NVP)和P(MMA-NVP)凝胶电解质组装的准固态DSSCs光电性能参数. 由P(HEMA-NVP)型凝胶电解质组装的DSSC的光电性能明显优于P(MMA-NVP)型的DSSC(前者HGel II的 $J_{\text{sc}}=19.28 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=575 \text{ mV}$ 、填充因子ff=0.50、光电转化效率 $\eta=5.54\%$; 后者MGel的 $J_{\text{sc}}=12.16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}}=619 \text{ mV}$, ff=0.46、 $\eta=3.05\%$).

图3为两种共聚物组装的准固态DSSCs的电化学阻抗谱图. 从图中可以看出, 由P(MMA-NVP)系凝胶电解质(MGel)组装的DSSCs的电池的阻抗要大于由P(HEMA-NVP)系列凝胶电解质(HGelII)组装电池的阻抗. 这说明由共聚物P(HEMA-NVP)形成的凝胶电解质与工作电极TiO₂和对电极Pt接触良好. 这可能与HEMA中含有羟基有关. 由于纳米晶TiO₂电极表面也存在大量的羟基, 因此含有羟基的HGelII型凝胶电解质有利于与TiO₂膜密切接触, 从而可使TiO₂膜中吸附的处于氧化态的染料分子快速被电解质中的I⁻所还原, 使染料分子快速再生($\text{TiO}_2[\text{S}^++3\text{I}^- \rightarrow \text{TiO}_2[\text{S}_0+\text{I}_3^-]$), 产生较大的光电流($19.28 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). 另一方面电解质与TiO₂膜的良好接触, 可能会影响电池的开路电压. 由表2可看出, 基于

图3 基于HGelII和MGel系列凝胶电解质DSSCs的交流阻抗谱图

Fig.3 EIS spectra of DSSCs based on HGelII and MGel electrolytes

HGelII电解质电池的开路电压 V_{oc} 低于MGel的, 这是由于接触良好的电解质与TiO₂膜中, TiO₂导带电子与电解质中的I₃⁻的复合反应($2\text{e}^-+\text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}^-$)也加快的缘故. Grätzel等³⁴已证明电池中的复合反应(即暗电流)越大, 电池的 V_{oc} 越低.

为验证HGel型凝胶电解质中羟基的影响, 改变HEMA、MMA的用量分别合成了两个系列共聚物, 由其形成的凝胶电解质HGelII、MGel组装的DSSCs的光电性能参数如表3所示. 共聚物中NVP的含量由紫外光谱法表征, 实验结果表明, 共聚物中NVP的含量基本等同于聚合时的投料比, 本文中便以投料比来表示NVP的含量.

由表3中数据可以看出, 在P(HEMA-NVP)系列中, 当HEMA含量较高时(90%(w,下同)), 电池的 V_{oc} 值较低, 随着HEMA含量的降低, 电池 V_{oc} 值增大, 在HEMA含量为70%时, V_{oc} 值达到585 mV; 当HEMA含量低于70%后, V_{oc} 值又稍有降低, 在570 mV左右, 但变化不大. 由此进一步说明电解质中羟基含量增大, 电解质与TiO₂膜接触良好, 电子复合随之增大, 导致 V_{oc} 降低. 而当羟基含量低于一定值后(70%), 电子复合将不再是影响 V_{oc} 的主要因素. 同时由表中数据也可看出, 虽然电池的 J_{sc} 值与电导率值的变化趋势相同, 即随HEMA含量的降低而先增大后降低, 但仔细分析不难看出, 当HEMA含量在50%–70%范围, 电池的 J_{sc} 值变化并不大, 而当HEMA含量分别为40%、80%和90%时, 虽然其电导率相差不大, 但 J_{sc} 值却相差较大, 分别为9.38、16.90和

表3 HGelII、MGel系列凝胶电解质组装的DSSCs的性能参数

Table 3 Performance parameters of DSSCs assembled by HGelII series gel electrolytes and MGel series gel electrolytes

	$w_{\text{HEMA}}/\%$	Conductivity ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	V_{oc}/mV	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	ff	$\eta/\%$
HGelII	90	4.70	512	14.65	0.51	3.81
	80	4.91	563	16.90	0.49	4.63
	70	5.59	585	17.65	0.46	4.81
	60	6.15	575	19.28	0.50	5.54
	50	5.47	567	16.53	0.50	4.73
	40	4.68	569	9.38	0.66	3.52
MGel	$w_{\text{MMA}}/\%$					
	90	1.14	641	3.00	0.60	1.15
	70	1.92	615	11.01	0.42	2.84
	60	2.17	619	12.16	0.40	3.05
	50	1.42	623	9.03	0.46	2.07
	40	1.04	637	3.53	0.68	1.53

14.65 mA·cm⁻², 原因可能是 HEMA 含量较高时, 电解质与 TiO₂膜接触良好, 有利于电子传输; 而 HEMA 含量较低时, 电解质与 TiO₂接触不良, 电子不易顺利传输, 导致 J_{sc} 值降低.

对于 P(MMA-NVP)系列, 在实验范围内 MMA 含量的变化引起凝胶电解质电导率的变化, 并引起电池 J_{sc} 值的变化, 但电池的 V_{oc} 值没有明显变化, 在 615–641 mV 之间. 由此说明不含羟基的 MMA 含量的变化基本不影响电解质与 TiO₂膜的接触.

此外, 综合两大系列的数据不难发现, MGel 系列的 V_{oc} 值均要高于 HGel 系列, 而后的 J_{sc} 值大多要高于前者.

综上所述, 通过调节 P(HEMA-NVP)中 HEMA 的用量来改变共聚物中羟基的含量, 使得到的凝胶电解质既与 TiO₂膜接触良好, 产生较小的界面阻抗, 而得到较大的光电流, 同时又能适当地控制暗电流, 使 V_{oc} 较高, 从而得到性能较好的准固态 DSSCs. 由此可以看出, 改变共聚物的组成, 如共聚物中是否含有羟基及羟基的含量对所制备的准固态 DSSCs 的性能有着重要影响.

4 结 论

通过分析不同系列的聚合物 P(HEMA-NVP)、P(MMA-NVP)凝胶电解质所组装的 DSSCs 的光电性能, 发现两大系列电池的最佳光电转化效率分别为 5.54%、3.05%, 含有羟基的 HGel 系列电池的性能要优于 MGel 系列. 电化学阻抗谱分析表明, 聚合物结构中含有羟基形成的凝胶电解质易于与 TiO₂膜形成紧密接触, 降低电池内部的界面阻抗, 通过调节聚合物中羟基的含量可以改善 DSSCs 的性能. 同时通过改变聚合物制备时交联剂的用量, 可以得到不同交联结构的共聚物. 交联结构的不同会影响凝胶电解质电导率的高低, 并影响与 TiO₂工作电极的界面接触, 从而影响 DSSCs 的光电性能. 由此可见, 可以通过改变形成凝胶电解质共聚物的组成与结构来改善 DSSCs 的光电性能.

References

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737. doi: 10.1038/353737a0
- (2) Kang, M. S.; Kim, J. H.; Won, J.; Kang, Y. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5222. doi: 10.1021/jp067621k
- (3) Shi, J. F.; Xu, G.; Miao, L.; Xu, X. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1287. [史继富, 徐刚, 苗蕾, 徐雪青. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1287.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110603
- (4) Lee, B.; Buchholz, D. B.; Guo, P. J.; Hwang, D. K.; Chang, R. P. H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9787. doi: 10.1021/jp201555n
- (5) Lim, S. J.; Choi, Y. J.; Song, K. S.; Kim, D. W. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 1281.
- (6) Liang, M.; Xu, Y. J.; Wang, X. D.; Liu, X. J.; Sun, Z.; Xue, S. *Acta Chim. Sin.* **2011**, *69*, 2092. [梁茂, 徐英军, 王旭达, 刘秀杰, 孙喆, 薛松. 化学学报, **2011**, *69*, 2092.]
- (7) Qin, D.; Guo, X. Z.; Sun, H. C.; Luo, Y. H.; Meng, Q. B.; Li, D. M. *Progress in Chemistry* **2011**, *23*, 557. [秦达, 郭晓枝, 孙惠成, 罗艳红, 孟庆波, 李冬梅. 化学进展, **2011**, *23*, 557.]
- (8) Yin, X.; Tan, W. W.; Xiang, W. C.; Lin, Y.; Zhang, J. B.; Xiao, X. R.; Li, X. P.; Zhou, X. W.; Fang, S. B. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5803. doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.026
- (9) Zhang, Y. X.; Huo, Z. P.; Zhang, C. N.; Dai, S. Y. *Acta Chim. Sin.* **2009**, *67*, 2253. [张玉香, 霍志鹏, 张昌能, 戴松元. 化学学报, **2009**, *67*, 2253.]
- (10) Lee, H. S.; Han, C. H.; Sung, Y. M.; Sekhon, S. S.; Kim, K. J. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, S158.
- (11) Lim, S. J.; Kang, Y. S.; Kim, D. W. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2031. doi: 10.1016/j.electacta.2010.12.027
- (12) Wu, J. H.; Hao, S. C.; Lan, Z.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Huang, Y. F.; Fang, L. Q.; Yin, S.; Sato, T. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2645. doi: 10.1002/adfm.200600621
- (13) Wu, J. H.; Lan, Z.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Hao, S. C.; Sato, T.; Yin, S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4006. doi: 10.1002/adma.200602886
- (14) Schlichthörl, G.; Park, N. G.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8841.
- (15) Schlichthörl, G.; Park, N. G.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 782.
- (16) Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K. G. U. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 658. doi: 10.1016/S1388-2481(00)00097-7
- (17) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12093. doi: 10.1021/jp0513770
- (18) Boschloo, G.; Hagman, L.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144. doi: 10.1021/jp0619641
- (19) van de Lagemaat, J.; Park, N. G.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2044. doi: 10.1021/jp993172v
- (20) Adachi, M.; Sakamoto, M.; Jiu, J. T.; Ogata, Y.; Isoda, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13872. doi: 10.1021/jp061693u
- (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. doi: 10.1021/jp064256o
- (22) Wang, Q.; Moser, J. E.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14945. doi: 10.1021/jp052768h
- (23) Hauch, A.; Georg, A. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3457. doi: 10.1016/S0013-4686(01)00540-0
- (24) Han, L. Y.; Koide, N.; Chiba, Y.; Islam, A.; Mitate, T. C. R. *Chimie* **2006**, *9*, 645. doi: 10.1016/j.crci.2005.02.046

- (25) Gao, R.; Ma, B. B.; Wang, L. D.; Shi, Y. T.; Dong, H. P.; Qiu, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 413. [高 瑞, 马蓓蓓, 王立铎, 史彦涛, 董豪鹏, 邱 勇. 物理化学学报, **2011**, *27*, 413.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110234
- (26) Wang, W. L.; Lin, H.; Zhang, L. Z.; Lin, X.; Cui, B.; Li, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1249. [汪文立, 林 红, 张罗正, 李 鑫, 崔 柏, 李建保. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1249.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100505
- (27) Benedetti, J. E.; Goncalves, A. D.; Formiga, A. L. B.; De Paolo, M. A.; Li, X.; Durrant, J. R.; Nogueira, A. F. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1246. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.008
- (28) Toshikawa, T.; Ikebe, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5286. doi: 10.1016/j.electacta.2006.01.053
- (29) Lim, S. J.; Kang, Y. S.; Kim, D. W. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1037. doi: 10.1016/j.elecom.2010.05.018
- (30) Lai, Y. H.; Lin, C. Y.; Chen, J. G.; Wang, C. C.; Huang, K. C.; Liu, K. Y.; Lin, K. F.; Lin, J. J.; Ho, K. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 668. doi: 10.1016/j.solmat.2009.11.027
- (31) Lai, Y. H.; Chiu, C. W.; Chen, J. G.; Wang, C. C.; Lin, J. J.; Lin, K. F.; Ho, K. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1860. doi: 10.1016/j.solmat.2009.06.027
- (32) Patel, R.; Seo, J. A.; Koh, J. H.; Kim, J. H.; Kang, Y. S. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2011**, *217*, 169. doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.10.005
- (33) Zhang, Y. G.; Zhao, J.; Sun, B. Q.; Chen, X. J.; Li, Q.; Qiu, L. H.; Yan, F. *Electrochim. Acta* **2012**, *61*, 185.
- (34) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382. doi: 10.1021/ja00067a063