

染料敏化太阳能电池中非碘电解质研究进展

鲁建峰[†], 白杰[†], 徐晓宝, 李志鸿, 曹昆, 崔金, 王鸣魁^{*}

格兰泽尔介观太阳能电池研究中心, 武汉光电国家实验室(筹), 华中科技大学, 武汉 430074

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: mingkuiw@yahoo.com

2011-10-30 收稿, 2012-02-27 接受

国家重点基础研究发展计划(2011CBA00703)、国家自然科学基金(20903030, 201173091)、湖北省自然科学基金(2011CDB0.4)、华中科技大学“海外人才引进计划”、教育部新世纪优秀人才计划(NCET-10-0416)和中央高校基本科研业务费(HUST: 2011TS021)资助

摘要 染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSC)是蓬勃发展的一种新型光电转换技术, 其显著特点是透明和颜色可调. 电解质是影响 DSC 电池光伏特性关键性因素之一. 氧化还原电解质正逐渐成为敏化太阳能电池、甚至光电化学领域中的研究重点. 本文对 DSC 电池中非碘电解质体系的研究进展, 重点针对氧化还原电对分子的电荷性质、溶剂化作用、对电极等对器件性能的影响规律, 深入讨论有机氧化还原电对体系在这些领域中的应用. 由于有机氧化还原电对体系具有可控性和可变性的优势, 相信通过结合新型染料敏化剂和对电极, 会在光伏新能源领域中展现出美好的应用前景.

关键词

太阳电池
染料
氧化还原电对
新能源
纳米材料
电化学

1 研究背景

能源、环境和资源是人类赖以生存和发展的基础. 如何开发利用对环境友好的可再生能源、缓解全球所面临的能源危机成为人类亟待解决的重大课题. 太阳能作为清洁的可再生能源, 是解决这些问题的最佳途径之一. 太阳能电池吸收太阳光子后, 将之直接转换为电能, 是利用太阳能资源的有效手段^[1]. 目前, 硅基太阳能电池以及其他无机材料 p-n 异质结电池垄断整个光伏产业. 这类电池通过半导体异质结吸收太阳光谱中的部分光子(吸收峰从 0.8~0.9 eV 进行), 利用光伏效应将光能直接转换为电能, 效率高达 25%^[2]. 但制备这类电池需要消耗大量电能, 生产成本低, 而且整个过程涉及有毒或资源匮乏的材料. 因此, 制备高效、稳定、低成本、环境友好、材料来源广泛的太阳能电池成为我国目前在新能源领域发展的重要目标.

太阳能电池研究重点逐渐向第三代光伏技术发展, 其中染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSC, 也称 Grätzel 电池)最引人注目^[3]. 传统硅基太

阳电池中, 硅元素在捕获入射光的同时, 也扮演传递电荷的角色. DSC 电池中这两个过程分开进行, 与自然界光合作用工作原理相同. 因此 DSC 电池技术常被描述为“人造光合作用”.

DSC 电池制造工艺简单. 在 TiO₂ 纳米晶表面吸附一层染料分子后, 将其浸在电解质溶液中即可制备 DSC 电池. 电池结构如图 1 所示, 由夹在两块透明导电玻璃或塑料间形成类似三明治的结构. 当光子被敏化剂吸收后, 电荷在 TiO₂ 纳米晶/敏化剂界面进行分离, 电子由染料注入半导体导带, 并由其收集、传输到外电路, 完成电流回路. 近年来随着染料的不断创新与发展, 如采用宽光谱吸收敏化剂, 光谱响应从可见光区拓展到涵盖从紫外到近红外的大部分区域. 充分利用太阳光中大部分光谱能量可以有效提高器件的光电转换效率.

目前 DSC 电池在标准条件下光电转换效率为 13%(实验室报道数据), 户外应用大面积模块电池效率 8%~9%. DSC 电池在弱光条件下也能进行有效光电转换, 因此可以直接用作建筑材料替换传统幕墙

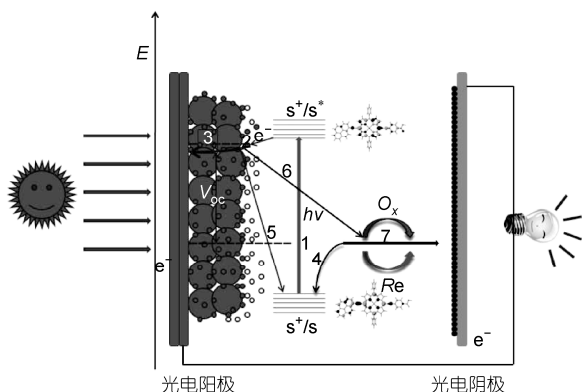


图1 纳米晶染料敏化太阳电池的工作原理

在电池内部电子传递的一些主要过程：过程1，染料光致激发；过程2，电子向 TiO₂ 半导体导带注入；过程3，电子在 TiO₂ 中扩散；过程4，氧化态染料分子通过空穴传输材料再生；过程5和6，分离的电荷直接复合以及注入的电子和空穴传输材料中氧化性物质之间的复合；过程7，电荷在空穴传输材料中传输

玻璃等，而不用更换整个屋顶或额外占据使用空间。DSC 电池是目前唯一一种可以做到全透明的光伏器件，其颜色依赖于敏化剂的选择。图2展示的是作者所在研究中心制备的透明彩色器件。采用只在近红外或紫外区域吸收的敏化剂，可以制备类似玻璃、几乎完全透明的 DSC 电池。也可以将电极材料印刷在塑料薄膜上制备柔性 DSC 电池^[4,5]，尽管转换效率比最好的薄膜电池低，但是这种柔性太阳电池具有高性价比，与化石能源相比具有很强的竞争力。这是一种具有巨大商业潜力的技术，DSC 电池为人们提供了从技术上替代目前常规 p-n 异质结光伏器件的理念和方法。尽管目前该技术仍处于发展的初级阶段，但是其低生产成本优势为有效利用太阳能提供了广泛应

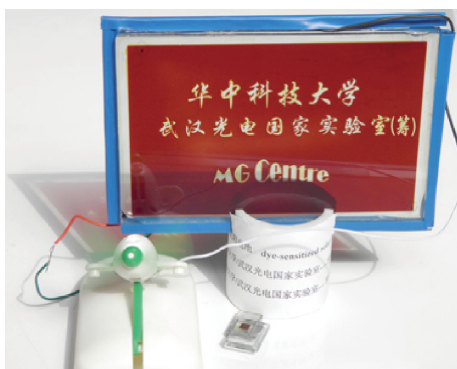


图2 武汉光电国家实验室格兰泽尔介观太阳能电池研究中心制备的 DSC 电池器件

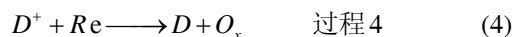
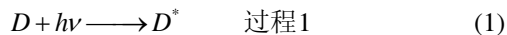
用前景。英国 G24i 公司于 2009 年 7 月推出了首款搭载 DSC 电池组件的商用背包，为人们全新利用太阳能提供了充分遐想(<http://www.g24i.com/>)。

在这篇评述中，我们从选择材料开始，简要介绍 DSC 电池基本工作原理，表征氧化还原电对电学性质的实验方法，以及电荷传输、表面修饰的最新研究进展，最后详述基于非碘有机电解质 DSC 电池的近期发展，并对这个热门领域中存在的关键性问题和挑战进行讨论。

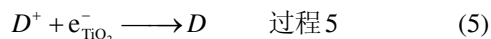
1.1 DSC 电池材料选择、工作原理以及特性介绍

DSC 电池主要由三部分结构组成：光阳极、氧化还原对和对电极(即阴极)。光阳极通常由吸附有宽光谱吸收染料(如图3中 RuL₂(NCS)₂ 配合物, N3)的纳米晶(如 TiO₂)构成^[6]，导电玻璃(transparent conducting oxide, TCO)作为基底。常用空穴传输材料(hole transporting material, HTM)采用 I/I₃ 氧化还原电对^[7]。对电极一般为表面沉积有贵金属铂的 TCO 玻璃，用以还原电解质中氧化态介质形成完整的电子回路。光阳极采用介孔 TiO₂ 薄膜，相比于比表面只有 10 m²/g 的平板单晶材料，极大地增加了电极的比表面积(200~300 m²/g)，从而增强了电池对光的捕获能力。这种纳米晶材料可以采用印刷技术在柔性衬底上实现太阳电池生产，和硅基太阳电池比较，制作成本更低。

DSC 电池工作过程包括分子激发态 D* 的生成(图1中过程1，方程(1))，电子注入到半导体导带 e⁻_{TiO₂} (图1中过程2，方程(2))，电子传递到对电极还原电解质中的氧化态 O_x (图1中过程7，方程(3))，氧化态染料被电解质中还原态分子还原成染料基态 D (图1中过程4，方程(4))，构成完整回路，整个过程无净化学反应产生。



注入到氧化物半导体导带中的电子 (e⁻_{TiO₂}) 通常由两种方式消耗，其一是注入的电子回传到氧化态敏化剂 (D⁺)，使其再生回到基态 (D)，也称作电子背向反应(图1中过程5)：



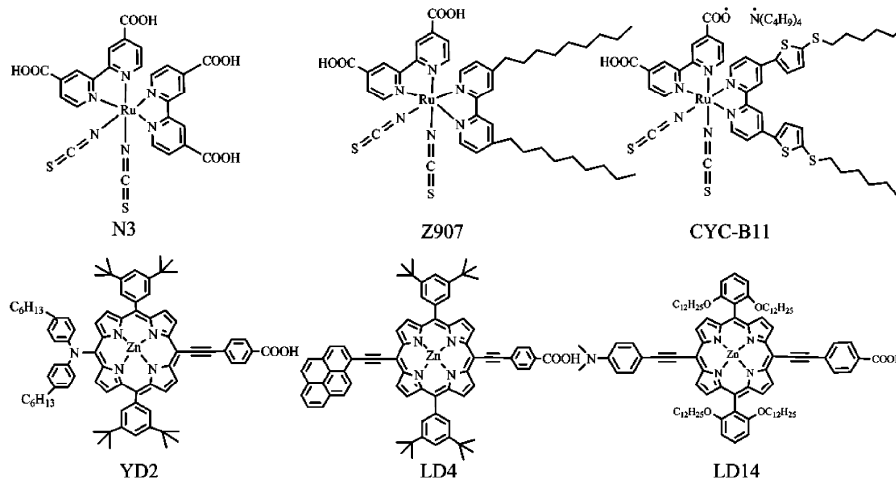


图3 钌染料和卟啉敏化剂分子结构示意图

不难理解, 当对电极和氧化还原对介质不存在时, 染料激发、电子注入以及背向反应之间无净化学反应. 另一个电子的消耗方式为注入的电子在光阳极 TCO 或宽禁带半导体材料裸露表面还原 HTM 中氧化态分子的过程(图 1 中过程 6, 方程(6)).



1.2 DSC 电池的工作模型

DSC 电池光转换效率 η 由短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 以及填充因子(FF , 为 J - V 曲线形状)共同决定, 如下方程所示:

$$\eta = \frac{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times FF}{P_{\text{in}}}, \quad (7)$$

其中 P_{in} 为照射在电池上的总光能量, 标准条件下为 100 mW cm^{-2} (AM 1.5).

通常光伏器件的 J - V 曲线可以采用基于二极管的模型进行解释:

$$J = J_{\text{ph}} - J_0 \left[\exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{mk_B T}\right) - 1 \right] - \frac{V + JR_s}{R_{\text{sh}}}, \quad (8)$$

其中 J_{ph} 为光电流, 在电路模型中为电流源, J_0 为二极管的反向饱和电流, q 为电子电荷, m 为理想因子, R_s 和 R_{sh} 分别为电池的串联电阻和分流电阻.

运用非线性最小二乘法(NLLS), 预设其他参量(包括 J_{ph} , J_0 , R_s , R_{sh} 和 m), 可以通过无限逼近的方法获得 J_{sc} 和 V_{oc} 真实值. 其中二极管不同参量(R_s , R_{sh} , J_0 , J_{ph} 以及 m 等)对器件物理性质的影响可以通过模拟 DSC 电池 J - V 特征曲线进行预测, 部分结果见图

4. 在假定其他参量不变的情况下, 增加 R_s 会首先大幅度降低器件的 FF , 其次是 J_{sc} , 但是对 V_{oc} 几乎没有影响(图 4(a)); 分流电阻 R_{sh} 对 J_{sc} 和 V_{oc} 影响不明显, 但明显影响 FF (图 4(b)). R_s 是器件串联电阻的总和, 包括电极电阻、薄膜和电极的接触电阻, 而分流电阻主要与载流子复合损失有关. 大幅度降低 R_{sh} 会使电池性能变得极差. 反向饱和电流 J_0 对 V_{oc} 有明显影响(图 4(d)): 降低 J_0 时 V_{oc} 增加, 主要原因是氧化物纳米晶/溶液界面的电荷分离得到增强, 而 V_{oc} 与敏化纳米晶半导体/电解质界面电荷复合过程相关^[7]. 因此在开路状态下, 所有光致载流子在电池内部进行复合. 如果复合反应降至最低程度时, 器件 V_{oc} 将达到最高值. TiO_2 薄膜理想因子 m 值对 DSC 电池 J - V 特征曲线影响规律是: 当 m 值增加时(即一个高整流二极管), J_{sc} 几乎为常数, 但 V_{oc} 和 FF 显著增加(图 4(c)). 分析图 4 我们可以得到以下结论: R_{sh} 和 m 越大, R_s 和 J_0 越小, 则器件 J - V 曲线的 FF 越好, 电池的光电转换效率越高.

1.3 提高 DSC 电池效率的途径和方法

如上所述, 为提高太阳电池的转换效率, 直接方法是改善器件 J_{sc} , V_{oc} 或 FF . 事实上, DSC 电池研究领域已展开了多个方向, 包括优化已有材料、拓展材料新用途、设计合成新材料、发展新型电池结构等有效措施, 目标是采用简易工序制备高效、稳定的电池器件^[7-10]. 近期研究表明, 可以通过拓展电池光谱捕获范围(从可见光区域到近红外区)提高电池效率. 如谢桂香等人^[11]掺入上转换发光粉, 使染料不能

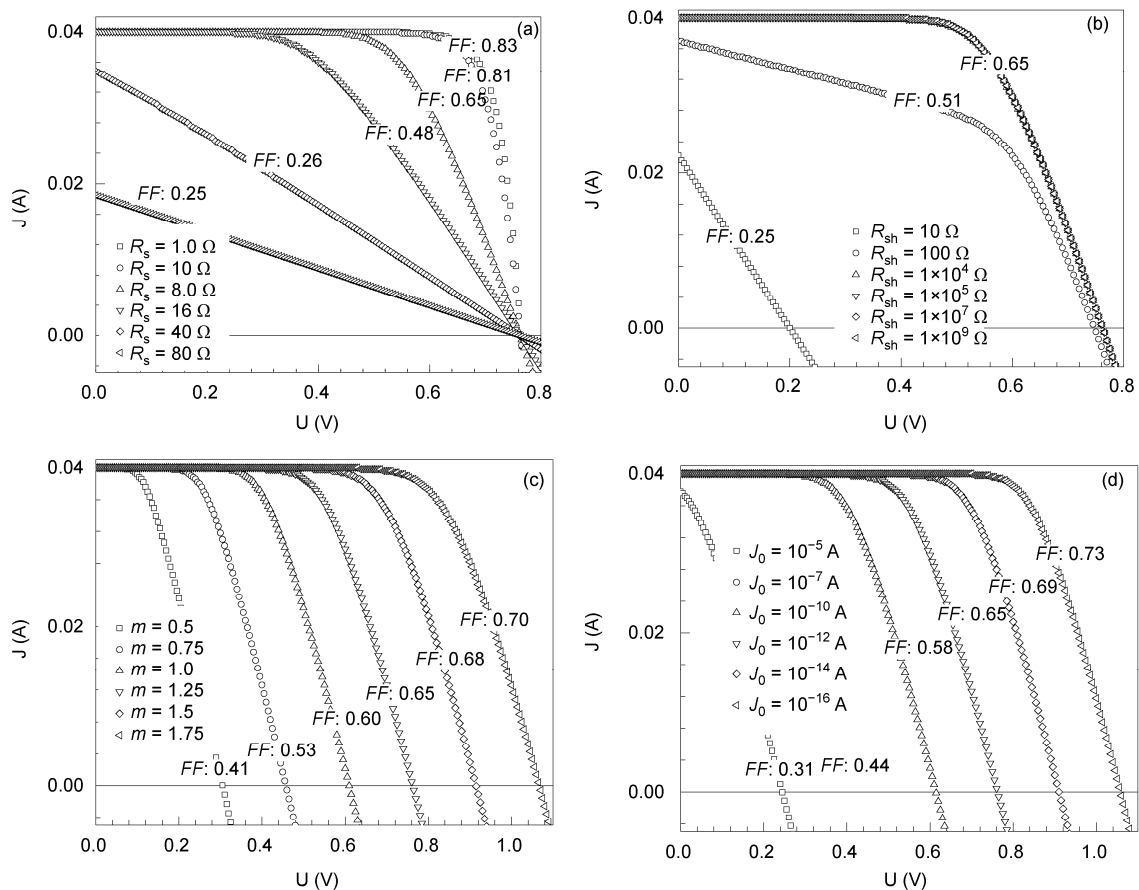


图4 运用二极管模型模拟(a) 串联电阻 R_s , (b) 分流电阻 R_{sh} , (c) 半导体理想因子 m 以及(d) 反向饱和电流 J_0 对 DSC 电池 J - V 曲线特性的影响

吸收的红外光转换为可见光(510~700 nm), 有效提高电池效率. 近年来钌配合物(部分如图3所示)^[12-14]和给体-受体结构卟啉(部分如图3所示)^[15-17]得到深入探索和发展. 通过对配体进行有效改性, 如在钌配合物分子结构中疏水性烷基链和吡啶环之间插入给电子体, 能够有效调节配合物分子的 HOMO 和 LUMO 能级分布, 增强电子向 TiO_2 导带注入以及空穴与氧化还原电对之间的作用, 是发展新型高效染料分子的可行路线^[18]. 增长 π -共轭和增加卟啉分子极性可以拓宽光谱吸收峰并红移, 同时也能相对增强 Q 带吸收强度. 以此为策略, 基于卟啉染料的太阳电池光电转换效率已接近钌基电池所能达到的水平. 最近, Lu 等人^[19]报道了效率超过 10% 的卟啉基 DSC 电池. 所使用的染料以羧基团作为连接基团, 以对炔基苯环为桥体, 在 meso 位引入电子给体基团, 延长 π -共轭程度的卟啉分子, 有效拓宽与红移其吸收带. 如带有乙炔基的 LD4 染料, 其吸收带(400~800 nm)

几乎覆盖了整个可见光区域.

通过同时调节配合物分子 LUMO 与 HOMO 电子能级分布, 增强染料对入射光的吸收能力, 从而有望提高器件 J_{sc} . 通常有两种方法减小染料分子光学带隙(即扩展染料吸收到红外区域): 降低 LUMO 能级或提高 HOMO 能级. 显而易见, 为保证光致电子向半导体导带快速注入, 与其促使染料分子激发态电势向正方向移动, 不如让染料分子基态电势向负方向移动的方法可行. 但是采用这种策略需要对氧化还原电对进行重新认识和设计, 从而满足氧化态染料的快速再生. 最近关于 DSC 电池超过 11% 光电转换效率的进展和新型染料分子设计与合成离不开^[12-14,19,20].

DSC 电池所能产生的最大光电压近似相当于 TiO_2 纳米晶与电解质中的氧化还原电对的费米能级之差. 因此理论上氧化还原电对平衡电势越高, 电池产生光电压越大, 器件光电转换效率也越高. 通过氧

化还原电对组分进行优化可以调节 DSC 电池的光电压, 而对 FF 值影响较小. FF 通常在 0.6~0.75 之间. 如上所述, FF 决定于电池总串联电阻的大小. 所以, 深入研究氧化还原电解质对改善器件性能至关重要.

1.4 电解质的选择

电解质作为 DSC 电池的一个关键组成部分, 其性质对器件光电转换效率和稳定性有明显影响. 选择电解质的标准是保证染料快速再生过程以及缓慢的界面电荷复合过程. 如前所述, 氧化态染料的快速再生及其电子注入是保证高效率 DSC 电池的先决条件. 理想条件下, 电解质氧化还原能级必须尽可能接近 D^+/D 的能级, 这样才有可能提高器件 V_{oc} , 同时保证染料的快速再生. 由于染料再生过程涉及到电子从氧化还原电对中的还原态转移, 需要提供满足反应进行的驱动力. 离子对该过程也有一定影响, 例如碱金属离子、季铵盐二烷基咪唑盐有机离子以及 4-叔丁基吡啶(tBP)等小分子添加剂. 尽管已有很多关于电解质对 DSC 电池光伏特性影响的研究, 但仍有很多问题急需解决. 目前, DSC 电池中电解质氧化还原电对应尽量减少其氧化态与光阳极中电子的复合(图 1 中过程 6), 增加在媒介中的扩散, 在对电极上具有快速电子转移动力学等特征^[21-24].

2 I/I_3^- 电解质的优缺点

到目前为止, I/I_3^- 电解质是最有效、使用最广泛的氧化还原电对, 具有接近理想状态下的动力学特征: 单电子 I 氧化过程保证了染料的有效再生(图 1 中 k_{REG}), 同时 I_3^- 在光阳极表面上的还原过程效率相对较低. 这种不对称性行为, 是碘基 DSC 电池高效率工作的基础. 尽管碘基电解质在 DSC 电池中有卓越表现, 但科学家们寻找非碘电解质的热情一直没有减弱, 主要基于以下考虑: I/I_3^- 电解质吸收部分可见光, 降低电池的光电转换效率; DSC 电池规模化生产时, I 对许多金属包括金或银的腐蚀行为必须考虑; 染料离子 D^+ 的氧化还原电势($E_{F,redox} \approx 1.0$ V vs. NHE)与 I/I_3^- ($E_{F,redox} \approx 0.4$ V vs. NHE)不匹配(约 0.6 V), 造成 V_{oc} 损失. 碘在染料离子还原过程的作用机理仍不清晰. 近年来, 科学家希望通过扩展有机染料吸收光谱, 提高电池效率, 但该尝试受到挫折, 部分原因就是这些新染料不能被 I 有效还原再生.

3 研究氧化还原电对的方法

目前有多种方法研究氧化还原对的相关动力学参数(图 1 中过程 4, 6, 7). 纳秒-微秒瞬态吸收光谱可以用来进行 DSC 电池中和电解质有关的电子传输动力学、功函波动力学等研究. 电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)也被广泛应用于探索暗态条件下, 发生在 DSC 电池中的动力学过程. 在施加直流偏压的同时, EIS 测量样品对交流微扰信号的响应. 光电压和光电流瞬态衰减测量法是研究动力学参数的一种有效手段. 在这种情况下, 偏置光在纳米晶半导体中建立了一个稳定电子浓度分布, 当加载一个微扰脉冲后, 光致产生的载流子使电子浓度微量变化, 而系统即时测量样品受此暂态扰动后回归稳态的过程. 通过分析开路条件下光电压微扰的衰减可以得到电子复合过程速率参数, 短路条件下光电流微扰的衰减可以得到在纳米晶二氧化钛颗粒网络之间的电子传输速率参数. 强度可调光电流/光电压谱(intensity modulated photovoltage spectroscopy, IMVS; intensity modulated photocurrent spectroscopy, IMPS)用来测量开路状态下电荷复合的相对时间常数和电荷收集复合过程, 以及短路状态下纳米晶 TiO_2 /电解质界面电荷复合. 最近, 扫描电化学显微镜被开发研究 I^- 和吸附在 ZnO 膜上的光氧化染料分子(Eosin Y^+)之间的电荷传输动力学^[25].

4 作为 DSC 电解质的非碘体系氧化还原电对

4.1 过渡金属络合物体系

研究报告表明, 过渡金属络合物单电子氧化还原电对可在 DSC 电池中应用. Nusbaumer 等人^[26]采用 Co 配合物的电解质制备 DSC 电池, 在弱光条件下器件效率高达 8%. 进一步实验结果表明, Co 氧化态物质(Co^{III})在 TCO 基底复合过程过快, 还原态(Co^{II})参与氧化态染料分子再生过程困难, 同时电解质分子尺寸太大, 离子迁移扩散困难, 限制了强光条件下 (100 mW cm^{-2}) 高光电流的产生. Feldt 等人^[27]设计系列有机染料, 结合多吡啶钴氧化还原介质(见图 5), 在同等测试条件下比碘电解质更有效. 值得指出的是, 在标准太阳光谱照射条件下电池并没有明显的

离子扩散行为. 因此, 他们认为, 器件效率的提高主要归因于三苯胺基有机染料和 Co 联吡啶氧化还原电对之间小的空间位阻效应, 从而增强电荷传递、减缓复合过程. 在这种情况下, 具有高摩尔消光系数的有机染料结合外电荷氧化还原媒介体, 借助更薄的 TiO₂ 膜, 从而降低界面电荷复合. 他们报道的电池在标准太阳光谱下效率 6.7%, 开路电压超过 0.9 V. 利用同样策略, 一些 Co 络合物电解质基 DSC 电池效率超过了 9%^[28]. 这些突破性进展和通过增加新型染料的空间效应抑制界面电荷复合, 从而提高器件电荷收集效率密切相关.

Li 等人^[29]报道了系列 Ni^{III/IV} bis(dicarbollide)配合物(见图 5)作为快速扩散、无腐蚀性电解质在 DSC 电池中应用, 这些材料分子结构中具有给电子和拉电子框架. 通过在 Ni-bis(dicarbollide)B(9/12)位置进行化学修饰, 可在 200 mV 内调节 Ni^{III/IV} 的氧化还原电势, 因此在 DSC 电池应用中极具优势. 利用该氧化还原对, 研究者得到了标准太阳光谱条件下光电转换效率 1.5% 的 DSC 电池. 无可置疑, 这种通过调节氧化还原对官能团改变材料极性、溶解性、交联性, 是获得高效器件的可行途径之一^[30].

一直以来, 二茂铁及其氧化物(Fc⁺/Fc)的单电子转移、外层空阻、快速动力学等性质受到广泛关注.

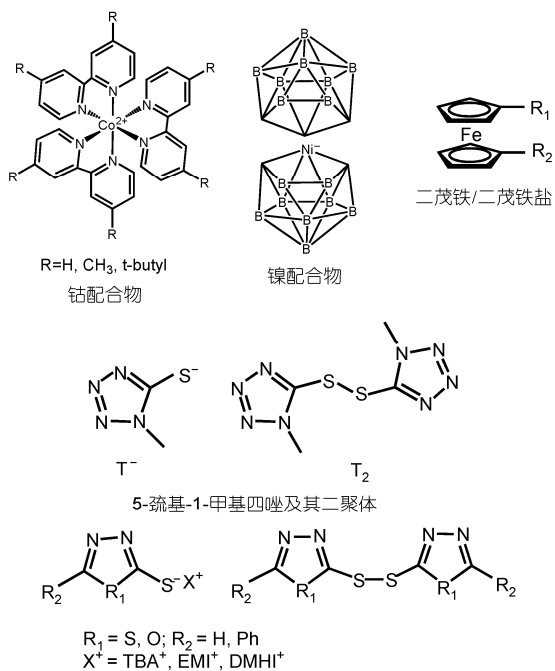


图 5 不同氧化还原电对分子结构示意图

Gregg 等人^[31]的初期工作表明, Fc⁺/Fc 氧化还原对不适合 DSC 电池, 主要原因是电子从 TiO₂ 和基底快速回传导致暗电流增加. 通过一些手段(如原子沉积), 在纳米介孔层产生一层绝缘层可以有效阻止该复合反应, 但同时影响了电子注入, 因此电池光电转换效率低(大多数低于 0.5%). 直到最近, Daeneke 等人^[32]报道了 Fc⁺/Fc 基高效率 DSC 电池, 其中采用了含咪唑给体-受体结构的有机非金属染料, 以及鹅去氧胆酸共吸附剂. 有机染料和共吸附剂分子的结合有效阻碍了电子向 Fc⁺/Fc 传递, 在 AM1.5 的条件下电池 V_{oc} 为 842 mV, J_{sc} 为 12.2 mA cm⁻², 光电转换效率达到 7.5%. 电池效率的提高主要归因于染料分子 HOMO- LUMO 带隙的减小, 在染料快速再生的同时增大了电子注入效率. 值得指出的是, 在该研究中电解质和电池器件的组装都在惰性气体手套箱中进行, 避免了氧气对氧化还原电对的影响, 这是在以前研究工作中没有注意到的.

4.2 固态空穴传输材料

应用固态空穴传输材料替换液态电解质, 可以有效避免在电池封装及电池长期稳定性方面遇到的难题. 原则上所有具有 p 型半导体性质的材料(即可以从染料离子接受空穴)都能够替换液态电解质. 这些材料可以是无机盐, 如 CuI 和 CuSCN, 或有机分子固体或聚合物, 如三苯胺衍生物 spiro-MeOTAD. 1998 年最初报道的固态 DSC 电池只有 0.74% 的光电转换效率, 但提供了制备光伏器件的一种可行性方案. 最近通过提高敏化剂摩尔消光系数以及延长电子复合寿命, 固态 DSC 电池效率不断提高, 达到 4.0%~7.0%^[33]. 岳根田等人^[34]利用 P3HT/PCBM 作为柔性 DSSC 中的固态电解质, 传导电荷的同时利用 P3HT 对可见光和红外光的吸收, 其柔性电池效率达到 1.43%. 为了进一步促进空穴导体和染料修饰光阳极之间的接触, 一些研究者合成了在常温下为液态的空穴导体应用于 DSC 中. 经过 p 型掺杂(利用 NOBF₄)后, 这些导体表现出极好的导电性能, 电池效率接近 3%, 外量子效率超过 50%^[35]. 电化学表征表明, 这些液态空穴导体和对应固态材料具有相似的电荷传递机理.

4.3 有机氧化还原电对

最近, 作者和合作者报道了一种硫醇盐/二硫醇

盐的氧化还原电对(1-methy-1H-tetrazole-5-thiolate, T, 及其二聚体 T₂, 见图5)在DSC中的应用^[36]. 该电对氧化还原电势与 I/I₃相当, 但有更好的有机介质相容性, 更少的可见光吸收性质. 图 6(a)展示了器件 A, B 和 C 的入射光转化成光电流效率(incident photon to current efficiency, IPCE)结果. 和器件 C(I/I₃基)比较, 器件 A(T/T₂基)在 360~460 nm 具有更宽的 IPCE 响应. 积分器件 A 在波长 360~460 nm 范围内的光谱响应电流密度从 1.49 增加到 2.03 mA cm⁻², 增幅为 36%. 主要原因是: 和 I/I₃体系比较, 新有机电解质对光的吸收能力更弱, 分出的光子被染料吸收后增加光电流. 通过在电解质中添加 TBP 和 Li⁺, 器件 B 效率达到 5.8%(图 6(b), 表 1). TiO₂ 薄膜层厚度增加 20 nm (从 8 增加到 11 μm 的双层结构), 电池效率提高到 6.44%. 在图 6 中, 我们发现采用了新氧化还原电对, 器件的填充因子相较于 I/I₃降低. 用方程(8)对 J-V 曲线进行拟合的结果表明, 新氧化还原电对在对电极的电荷传输电阻(包括离子扩散电阻)是相同条件下 I/I₃体系的 5 倍, 因此电池填充因子较低(结果见表 1). 假设新氧化还原对的 R_s减小到与 I/I₃相当, 填充因子随之升高(FF=0.78), 电池效率将会从 5.8%上升至 7.6%.

EIS 可用来研究界面复合动力学. 在偏压-0.725 V 时 EIS 测量器件结果在图 7(a)中以 Nyquist 谱形式给出, 3 个轮廓明显的半圆从高频到低频分别对应于对电极的电化学反应过程(区域 I), 电子在氧化物/电解质界面的传输以及在纳米颗粒网络中的扩散过程(区域 II), 以及氧化还原介质 Nernst 扩散过程(区域 III). 电子传输和电荷复合在较低偏压下的阻抗谱有明显表现. 有多种模型可以描述 DSC 电池中的电荷传输过程, 其中有限长度传输模型(图 7(b))得到广泛认可^[36]: 2 个平行电荷传输通道, 代表了电子在 TiO₂ 中的传输和空穴在 HTM 中的传输. 该模型引入一个扩展分布元件 DX 解释电子和空穴穿越染料敏化异质界面阻抗.

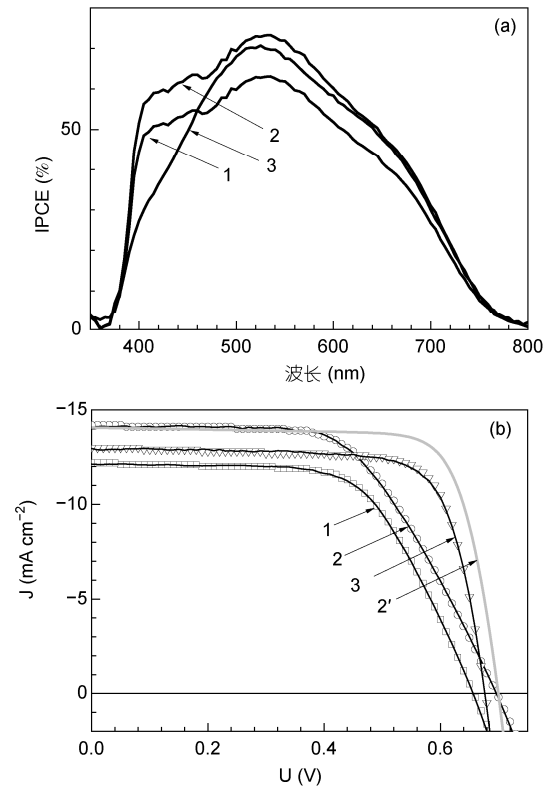


图 6 器件 A, B, C 的 IPCE(a)和 J-V 特征曲线(b)

器件 A 和 B 采用新型有机氧化还原电解质, 器件 C 采用常规碘电解质. 电解质浓度(0.4 mol/L)和使用溶剂相同. Li⁺和 tBP 作为添加剂加入器件 B. 1, 器件 A; 2, 器件 B; 3, 器件 C; 2', 器件 B 的 R_s 降低至器件 C 时的拟合曲线

采用有限长度传输模型, 一些重要元件如电子扩散电阻(R_t)和复合电阻(R_{ct})可以通过拟合阻抗数据获得, 计算表观复合寿命(τ_c, τ_c=R_{ct}C_μ). R_t依赖于电子在导带(conduction band, CB)中的密度(n_{cb})和迁移率(μ_e; μ_e=(D_eq)/(k_BT)):

$$R_t = \frac{k_B T N_{cb}}{q^2 D_e} \exp\left(-\frac{E_{F,n} - E_{cb}}{k_B T}\right) = R_0 \exp\left(\frac{E_{cb} - E_{F,redox}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (9)$$

其中 R₀ (R₀=(k_BTN_{cb})/(qD_e))为施加偏压下(U=E_{F,n}-

表 1 器件 A, B, C 的光伏参数及用简单二极管模型拟合 J-V 曲线得到的电气元件参数

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)	J _{ph} (mA cm ⁻²)	m ^{b)}	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	α
器件 A	0.656	12.166	0.63	4.99	12.1	1.11	11.52	1430	0.46
器件 B	0.969	14.231	0.58	5.79	14.1	1.16	13.39	1910	0.33
器件 C	0.676	12.81	0.75	6.48	13	1.14	2.15	1080	0.38
器件 B ^{a)}	0.698	14.06	0.78	7.62	14.1	1.16	2.15	1910	

a) 模拟结果: 器件 B 中 R_s 降低至器件 C 中水平时电池的光伏参数; b) 半导体理想因子

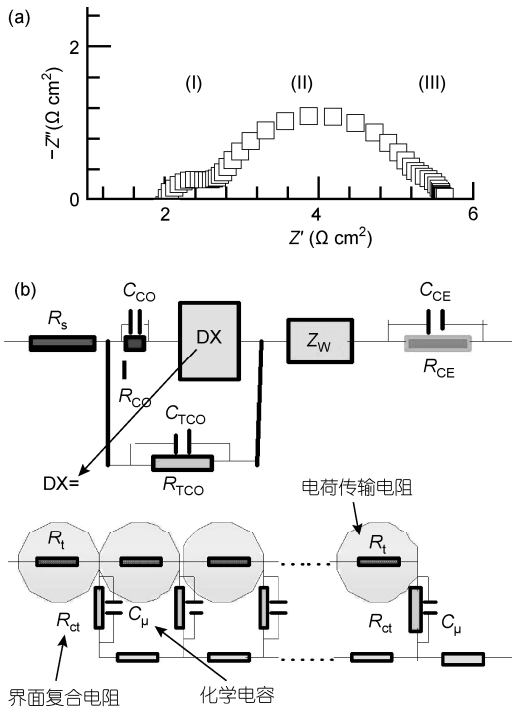


图7 器件C在-0.725 V偏压下的电化学交流阻抗谱(a)和有限长度传输模型(b)

$E_{F,redox}$ 的薄膜电阻,此时电子费米能级($E_{F,n}$)靠近导带底(E_{cb}). $E_{F,redox}$ 为电解质中氧化还原电对的平衡电势. 方程(9)中右边首项和带隙中缺陷态捕获和释放电子过程有关,第二项和导带底位置有关,第三项是施加在敏化 TiO_2 电极上的偏压. 图 8(a)描述了暗态下不同施加偏压 U 电子传输电阻 R_t 的情况. 不同器件电子传输电阻对数值相互平行,表明在稳态条件下 R_t 的变化主要是由 TiO_2 材料中带底位置的改变或电子迁移率的改变

造成的. 其中器件 A 相对器件 C, R_t 曲线向低偏压的方向移动约 -67 mV, 这主要是由于 2 种氧化还原对的氧化还原电势差异(约 51 mV)造成的. 相对器件 C, 含有 tBP 和 Li^+ 添加剂的器件 B, 其 E_{cb} 负移更多(约 27 mV).

另一个重要参数, 化学电容 C_μ , 也可由阻抗测量获得. C_μ 定义为纳米晶氧化物电子费米能级增加 1 eV 所提供的电子电荷数量. 因此 C_μ 代表了电子或空穴作为载流子的电子能级. 考虑到各种电子包括自由电子和局域电子等状态, DSC 电池 C_μ 可以表示为:

$$C_\mu = e^2 \frac{\partial(n_c + n_t)}{\partial\mu_n} = C_\mu^{cb} + C_\mu^{trap}. \quad (10)$$

方程(10)右边的第一项 C_μ^{cb} 和导带中的自由电子有关:

$$C_\mu^{cb} = e^2 \frac{n_c}{k_B T}, \quad (10a)$$

第二项 C_μ^{trap} 和局域化缺陷态释放的电子有关:

$$C_\mu^{trap} = e^2 \frac{\partial n_t}{\partial E} = e^2 \int_{E_2}^{E_1} f(E - E_F) \cdot g(E) dE \approx e^2 g(E). \quad (10b)$$

图 8(b)呈现了 TiO_2 薄膜暗态下 C_μ 和偏压关系图(指数关系), 从而可以获得缺陷态释放电子浓度分布情况(通过特征参数 T_0 描述). 在这里我们引入了一个无量纲参量 α ($\alpha = T/T_0$). 通常情况下, α 越小, 缺陷态的分布越陡峭. 如图 8(b)所示, 在同一偏压下采用了新氧化还原对的电池 A 和 B, 其缺陷态对化学电容的贡献要比 Γ/I_3 基电池的高. 拟合图 8(b)中曲线, 可以得到器件 A, B 和 C 的参量 α 值分别为 0.36, 0.33

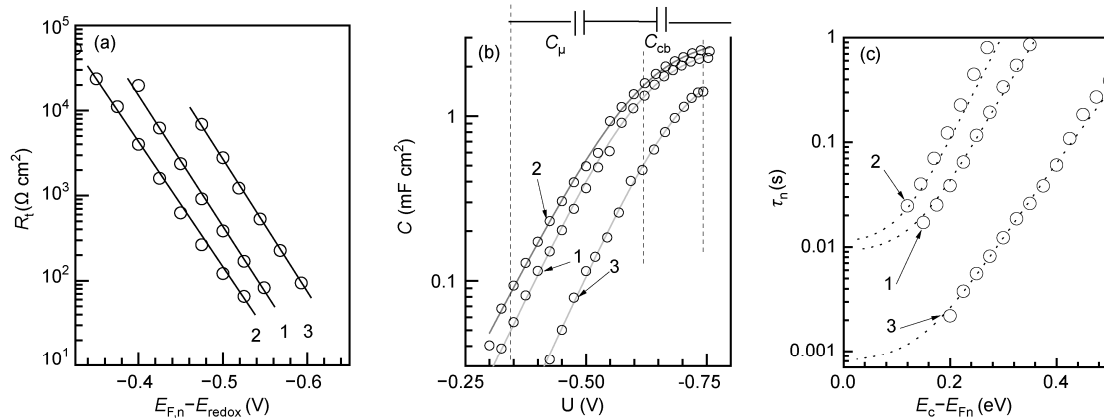


图8 暗态下电化学交流阻抗测量结果

(a) 电子传输电阻和施加偏压的关系, 实线为方程(9)的拟合结果; (b) 化学电容和施加偏压的关系, 实线为双指数方程拟合结果; (c) 电子寿命与导带底和费米能级之差的关系, 虚线为方程(12)的拟合结果. 1, 器件 A; 2, 器件 B; 3, 器件 C

和 0.38.

界面复合电阻(R_{ct})和化学电容(C_{μ})的乘积是表观电子寿命($\tau=R_{ct}C_{\mu}$). 图 8(c)比较了 EIS 测试结果. 器件 C 在所有测试样品中表观电子寿命最短. 通过表观电子寿命, 可以进一步获得导带电子寿命和电荷传输速率常数等信息.

氧化态敏化剂和 TiO_2 导带电子之间的非绝热电子转移反应动力学通常用 Marcus 模型分析. 借助电子通过缺陷态随机迁移传输特性, 不同能级下的表观电荷复合寿命(τ_n)与导带电子寿命(τ_0)的联系如下:

$$\tau_n = \tau_0 \left(1 + \frac{\partial n_t}{\partial n_c} \right), \quad (11)$$

其中 τ_0 为背向反应准一阶反应速率常数. 大多数电子束缚于带隙内能级中, 因此, 可以确定这些能级与高比表面积特性 TiO_2 颗粒的表面态, 或者颗粒-颗粒之间的缺陷态能级有关. 方程(11)可写为

$$\tau_n = \tau_0 \left[1 + \frac{N_{t,0}}{N_c T_0} \exp \left(\frac{E_{cb} - E_{Fn}}{k_B T} \right)^{(\tau_0 - \tau)/\tau_0} \right], \quad (12)$$

其中 $N_{t,0}$ 和 N_c 为缺陷态和导带中可填充的态密度. 阻抗测量的表观电荷复合寿命 τ_n 取决于缺陷占有能级, 而自由电子寿命(τ_0)不同. 自由电子寿命(τ_0)和表观电荷复合寿命(τ_n)之间的关系由方程(12)描述.

为了在相同电子浓度条件下比较电子寿命, 需要用导带底和电子费米能级之差($E_c - E_{Fn}$)替换正向施加偏压作为图 8(c)中的横坐标. 在给定费米能级条件下, 和器件 A(无添加剂)比较, 含有添加剂 Li^+ 和 tBP 器件 B 的电子复合表观寿命 τ_n 减少, 而采用碘电解质的器件 C 电子复合表观寿命(τ_n)最短. 图 8(c)同时给出了暗态条件下方程(12)的拟合结果, 器件 A, B 和 C 的导带自由电子寿命(τ_0)分别为 9, 11 和 0.8 ms. 因为氧化还原电对浓度和溶剂都相同, 所以界面上的电子复合反应动力学依赖于氧化还原电对材料特性. 新型有机氧化还原电对对氧化态分子和电子发生的界面复合反应主要和表面缺陷态释放的电子有关, 而目前常规 Γ/I_3^- 体系, 其氧化态分子和电子发生的界面复合反应主要和导带中自由电子有关.

最近, Tian 等人^[37,38]合成了系列有机硫醇盐/二硫化物氧化还原电对, 结合有机染料在 DSC 电池中的应用. 利用 PEDOT 作为对电极, 这些非碘电解质电池效率高达 6%. Ning 等人^[39]报道了 2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻唑衍生物纯有机氧化还原电对其量子点敏

化太阳电池. 研究表明, 这些有机电解质不仅明显减少电荷复合, 而且金属腐蚀情况少. 因此, 有机电解质逐渐成为量子点敏化太阳电池研究的一个热点.

4.4 新型结构染料敏化太阳电池

近年来利用对太阳光有响应的阴极和光阳极结合制备叠层电池成为 DSC 研究领域的热点之一. 有机氧化还原对电解质具有透明、快速扩散等优点, 在 p 型 DSC 电池中应用前景广泛. 相信通过不断努力, 叠层 DSC 电池的光电转换效率能超过传统 n 型电池. Gibson 等人^[40]应用系列不同取代基多吡啶钴配合物为氧化还原介质制备 p 型 DSC 电池, 结果表明, 电池光电流和光电压依赖于氧化还原电对的空间位阻, 而非电化学电势, 采用大体积的取代基可以减缓氧化镍 p 型半导体界面上的电荷复合反应, 因而器件开路电压得以提高. Nattestad 等人^[41]利用钴配合物为氧化还原介质实现的 p-n 叠层 DSC 电池, 尽管器件光电流密度只有 0.97 mA cm^{-2} , 光电转换效率只有 0.55%, 但是开路电压 0.91 V 与单个光电极应用获得电压值相加的总和很匹配. 这些研究结果进一步强调了新型电解质在 p 型太阳电池的重要作用.

5 展望

本文针对非碘电解质中电荷传输和界面电荷复合的动力学过程及其在 DSC 电池中的应用进展进行了跟踪报道. 电子传递过程对新一代有机光电子器件的性能影响明显, 因此, 本文大部分内容介绍诸如电子传递等过程的速率测量以及模拟计算.

目前 DSC 电池的光电转换效率已经超过了 13%, 和其他类型器件比较仍然太低, 如已报道多节太阳电池效率超过 41%. 尽管目前 DSC 电池在光电转换效率方面表现欠佳, 但是该电池的主要优势是制造工艺简单、生产成本低. 因此, 为了促进 DSC 电池商业化, 研究人员需要进一步提高电池效率使其超过 15%, 模块电池效率超过 10%, 才有可能成为全球光伏太阳电池市场中一个强有力的竞争者. 为了实现电池效率高于 15%, 必须提高目前电池电流密度和开路电压. 其中拓宽敏化剂的吸收范围到近红外区是提高光电流密度有效措施之一. 尽管计算表明通过提高电池在 800~900 nm 范围内电流响应是可行的, 但是目前还未有高光电流的实验数据报道, 主要

原因是来自涉及到氧化还原电对的界面电荷复合以及过电势的限制。因此,结合新型敏化剂和非碘有机电解质,有效抑制电荷复合,可望实现高效率 DSC 电池。

致谢 感谢武汉光电国家实验室(筹)格兰泽尔介观太阳能电池研究中心程一兵教授、陈炜副教授和赵志新副教授的讨论。

参考文献

- 1 Shah A, Torres P, Tscharnner R, et al. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 1999, 285: 692–698
- 2 Würfel P. *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005
- 3 O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- 4 王岳, 吴季怀, 兰章, 等. 柔性染料敏化太阳能电池多孔纳米 TiO₂ 薄膜的制备. *科学通报*, 2011, 56: 1317–1321
- 5 肖尧明, 吴季怀, 李清华, 等. 柔性染料敏化太阳能电池光阳极的制备及其应用. *科学通报*, 2009, 54: 2425–2430
- 6 Nazeeruddin M, Rodicio A, Humphry-Baker R, et al. Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6382–6390
- 7 Boschloo G, Hagfeldt A. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts Chem Res*, 2009, 42: 1819–1826
- 8 Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2003, 4: 145–153
- 9 Nazeeruddin M, Humphry-Baker R, Liska P, et al. Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 8981–8987
- 10 Snaith H, Schmidt-Mende L. Advances in liquid-electrolyte and solid-state dye-sensitized solar cells. *Adv Mater*, 2007, 19: 3187–3200
- 11 谢桂香, 林建民, 吴季怀, 等. 上转换发光在染料敏化太阳能电池中的应用. *科学通报*, 2010, 55: 2742–2747
- 12 Chiba Y, Islam A, Watanabe Y, et al. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Jpn J Appl Phys Part 2*, 2006, 45: L638–L640
- 13 O'Regan B, Durrant J. Kinetic and energetic paradigms for dye-sensitized solar cells: Moving from the ideal to the real. *Accounts Chem Res*, 2009, 42: 1799–1808
- 14 Nazeeruddin M, De Angelis F, Fantacci S, et al. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16835–16847
- 15 Bessho T, Zakeeruddin S M, Yeh C Y, et al. Highly efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor-substituted porphyrins. *Angew Chem-Int Edit*, 2010, 49: 6646–6649
- 16 Imahori H, Umeyama T, Ito S. Large π -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Accounts Chem Res*, 2009, 42: 1809–1818
- 17 Wu S L, Lu H P, Yu H T, et al. Design and characterization of porphyrin sensitizers with a push-pull framework for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 949–955
- 18 Chen C Y, Wu S J, Wu C G, et al. A ruthenium complex with superhigh light-harvesting capacity for dye-sensitized solar cells. *Angew Chem-Int Edit*, 2006, 45: 5822–5825
- 19 Lu H P, Mai C L, Tsia C Y, et al. Design and characterization of highly efficient porphyrin sensitizers for green see-through dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 10270–10274
- 20 Gao F, Wang Y, Shi D, et al. Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10720–10728
- 21 Papageorgiou N. Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 1421–1446
- 22 Hamann T, Ondersma J W. Dye-sensitized solar cell redox shuttles. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 370–381
- 23 Hamann T, Jensen R, Martinson A, et al. Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2008, 1: 66–78
- 24 Halme J, Vahermaa P, Miettunen K, et al. Device physics of dye solar cells. *Adv Mater*, 2010, 22: E210–E234
- 25 Shen Y, Nonomura K, Schlettwein D, et al. Photoelectrochemical kinetics of eosin Y-sensitized zinc oxide films investigated by scanning electrochemical microscopy. *Chem-Eur J*, 2006, 12: 5832–5839
- 26 Nusbaumer H, Zakeeruddin S M, Moser J E, et al. An alternative efficient redox couple for the dye-sensitized solar cell system. *Chem-Eur J*, 2003, 9: 3756–3763

- 27 Feldt S, Gibson E, Gabrielsson E, et al. Design of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16714–16724
- 28 Bai Y, Zhang J, Zhou D, et al. Engineering organic sensitizers for iodine-free dye-sensitized solar cells: Red-shifted current response concomitant with attenuated charge recombination. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11442–11445
- 29 Li T, Spokoyny A, She C, et al. Ni(III)/(IV) bis(dicarbollide) as a fast, noncorrosive redox shuttle for dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4580–4582
- 30 Spokoyny A, Li T, Farha O, et al. Electronic tuning of Nickel-based bis(dicarbollide) redox shuttles in dye-sensitized solar cells. *Angew Chem-Int Edit*, 2010, 49: 5339–5343
- 31 Gregg B, Pichot F, Ferrere S, et al. Interfacial recombination processes in dye-sensitized solar cells and methods to passivate the interfaces. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 1422–1429
- 32 Daeneke T, Kwon T H, Holmes A, et al. High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes. *Nat Chem*, 2011, 3: 211–215
- 33 Wang M, Grätzel C, Moon S, et al. Surface design in solid-state dye sensitized solar cells: Effects of zwitterionic co-adsorbents on photovoltaic performance. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2163–2172
- 34 岳根田, 吴季怀, 肖尧明, 等. 基于 PCBM/P3HT 异质结的柔性染料敏化太阳能电池. *科学通报*, 2010, 55: 835–840
- 35 Snaith H, Zakeeruddin S, Wang Q, et al. Dye-sensitized solar cells incorporating a “liquid” hole-transporting material. *Nano Lett*, 2006, 6: 2000–2003
- 36 Wang M, Chamberland N, Breau L, et al. An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells. *Nat Chem*, 2010, 2: 385–389
- 37 Tian H, Yu Z, Hagfeldt A, et al. Organic redox couples and organic counter electrode for efficient organic dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 9413–9422
- 38 Tian H, Jiang X, Yu Z, et al. Efficient organic-dye-sensitized solar cells based on an iodine-free electrolyte. *Angew Chem-Int Edit*, 2010, 49: 7328–7331
- 39 Ning Z, Tian H, Yuan C, et al. Solar cells sensitized with type-II ZnSe-CdS core/shell colloidal quantum dots. *Chem Commun*, 2011, 47: 1536–1538
- 40 Gibson E, Smeigh A, Le Pleux L, et al. A p-type NiO-based dye-sensitized solar cell with an open-circuit voltage of 0.35 V. *Angew Chem-Int Edit*, 2009, 48: 4402–4405
- 41 Nattestad A, Mozer A J, Fischer M, et al. Highly efficient photocathodes for dye-sensitized tandem solar cells. *Nat Mater*, 2010, 9: 31–35