

聚苯胺基固态染料敏化太阳能电池中 电子输运性能的研究*

郭 力^{1,2)} 梁林云¹⁾ 陈 冲¹⁾ 王命泰^{1,3)†} 孔明光⁴⁾ 王孔嘉¹⁾

1) 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

2) 中国人民解放军徐州空军学院, 徐州 221000)

3) 安徽建筑工业学院材料科学与工程系, 合肥 230022)

4) 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

(2006 年 8 月 18 日收到, 2006 年 12 月 7 日收到修改稿)

以导电聚苯胺为空穴传输材料, 制备了固态染料敏化太阳能电池(DSC). 利用强度调制光电流谱(IMPS)和强度调制光电压谱(IMVS)研究了 TiO₂ 多孔膜内的电子输运及复合过程. 通过 TiO₂ 多孔膜内电子的平均传输时间(τ_d)和电子寿命(τ_n)及对 IMPS 实验数据的拟合, 获得电子在 TiO₂ 膜内的有效扩散系数(D_n)和扩散长度(L_n). 这些聚苯胺基电池中的 τ_n 值为相应的液体型电池的 1/10 倍左右, 表明在该固体电池中存在严重的光生电子的复合过程, 这很可能主要是与氧化态染料分子和导电电子间的复合有关. 随着 TiO₂ 膜厚的增加, τ_n 和 τ_d 均变小, 但 D_n 和 L_n 随之增加, 只有在合适的膜厚范围内才能获得较高的光伏性能.

关键词: 聚苯胺, 染料敏化太阳能电池, IMPS, IMVS

PACC: 8630K, 7280L, 3365, 7300

1. 引 言

染料敏化太阳能电池(DSC)由于其低成本、易组装和较高的光电转换效率等特点, 有望成为传统硅太阳能电池的一种廉价替代品^[1]. 典型的 DSC 通常由夹在两电极间的染料敏化纳米 TiO₂ 多孔薄膜和电解质溶液组成. 光照条件下染料分子被激发, 激发态染料分子将电子快速注入 TiO₂ 导带, 该电子注入过程通常发生在亚皮秒到皮秒量级, 且效率接近 100%^[2]. 一方面, 注入到 TiO₂ 薄膜内的电子向 TiO₂ 膜的背面电极传输, 主要驱动力是电子的浓度梯度, 电子输运的形式是扩散而不是漂移^[3]; 由于 TiO₂ 本身存在着大量能级位于禁带之中的表面态陷阱, 束缚了电子在 TiO₂ 导带中的运动, 使得电子在 TiO₂ 薄膜中的传输时间相对较长^[3,4], 在微秒至秒的量级^[5]. 另一方面, TiO₂ 膜内的电子与电解质离子(I₃⁻)发生复合, 这已成为制约电池的光电转换效率的重要原因. 虽然液态电解质 DSC 能够达到约 11% 的光

电转换效率^[6], 但随之而产生电池密封和稳定性等问题严重影响到电池的实际使用. 利用固体电解质代替液体电解质已引起人们的兴趣, 例如, 基于无机 p 型半导体^[7,8], 小分子有机空穴导体^[9]、导电聚合物空穴导体^[10-12] 和固态加成化合物复合电解质^[13-15] 等材料的固体 DSC. 对于导电聚合物而言, 其来源广泛, 具有很好的成膜性能等, 在固体 DSC 中有着重要潜在应用. 导电聚合物基电池, 以及由其他空穴导体(HTM)组成的电池, 在工作原理上与液体型的电池类似^[16], 有下列几个步骤: 激发态染料分子将电子注入到 TiO₂ 薄膜并扩散到 TiO₂ 膜的背电极上聚集, 氧化态染料分子通过将空穴传递给导电聚合物而被还原, 导电聚合物将空穴传递到对电极来实现还原. 目前, 聚合物 DSC 的光电转换效率大都小于 1%^[17], 远远低于液态 DSC. 研究认为其中原因主要是聚合物渗透并填充到 TiO₂ 多孔膜中的性能较差, 导致染料分子和聚合物间的电接触不好^[18,19].

研究 DSC 中电子在 TiO₂ 薄膜内的输运动力学

* 中国科学院“百人计划”和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: mtwang@ipp.ac.cn

特点,能为高效器件中的材料和结构优化提供理论依据.强度调制光电流谱(IMPS)和强度调制光电压谱(IMVS)已被证实是研究液体型 DSC 中 TiO_2 薄膜内部的输运动力学的有力光谱手段^[3],但对基于空穴导体的固体 DSC 的 IMPS 和 IMVS 研究报道很有限^[20].IMPS 和 IMVS 是一种测量光生电流与电压对一定扰动光强所产生的响应的手段.IMPS 测量电池的周期性光电流响应,可以提供电池在短路条件下的电子传输和复合动力学信息;而 IMVS 是在相同条件下测定电池的周期性光电压响应,能够确定电池在开路条件下的电子寿命.本文利用 IMPS 和 IMVS 研究了聚苯胺基 DSC 中电子传输和复合过程.结果表明严重的光生电子复合是影响电池性能的主要原因.

2. 实验部分

2.1. 试剂及聚合物材料

樟脑磺酸(CSA)、苯胺单体(An)和钛酸四异丙酯购买于 ACROS 公司,过硫酸铵(APS)和间甲酚(m-cresol)从上海化学试剂有限公司购买.按照文献[21]所述的方法制备聚苯胺(PANI),具体过程如下:分别在 10 ml HCSA 水溶液(1 mol/L)中溶解 3.2 mmol 的单体 An 和 0.8 mmol 的 APS,并将两种溶液在超声下混合,混合液于冰水浴中(0—4 °C)静置 8 h,得到墨绿色 HCSA 掺杂的 PANI 悬浮液,抽滤并用水洗涤后即得 PANI 粉末.

2.2. 电池制备

在导电玻璃($\text{SnO}_2:\text{F}$) TEC-8, LOF, 8—10 Ω/\square)的导电面上旋涂两层钛酸四异丙酯的乙醇溶液($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1\text{v}/10\text{v}$),在红外烧结炉内(电子部 43 所恒力公司, HSL-3007 型)于 450 °C 空气气氛下烧结 30 min,形成 TiO_2 致密层.采用 sol-gel 法制备 TiO_2 胶体溶液并配制成浆料^[22,23],将 TiO_2 浆料旋涂于致密层上,在 450 °C 空气气氛下烧结 30 min 形成 TiO_2 纳米多孔层(膜厚 $d = 3.5, 7.4$ 和 $16.5 \mu\text{m}$)待 TiO_2 降温到 80 °C 时,立即浸入 5×10^{-4} mol/L 的联吡啶钌染料顺二异硫氰根-双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)合钌(II) $[\text{Ru}(\text{Hdcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ 的无水乙醇溶液中,浸泡 12 h,电极表面残存的染料用无水乙醇冲洗除去.将制备的 PANI 的

m-cresol 溶液(浓度约 2 wt%)滴加到染料敏化的 TiO_2 电极表面,形成一层约 20 μm 厚的电解质层,溶液干燥后将另一块干净的镀 Pt 导电玻璃压到 PANI 层上,用夹子夹住构成固态 DSC.用黑色遮光膜贴在光阳极 FTO 表面,得到电池的有效光照面积为 0.25 cm^2 .

2.3 性能表征

采用轮廓仪(XP-2, Ambios Technology Inc., USA)测量 TiO_2 多孔薄膜的厚度.用太阳模拟器(氙灯 300SQ, AM1.5, 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 光斑面积 30 $\text{cm} \times 30 \text{cm}$, 光强不均匀度小于 3%,中国科学院长春光机所)和数据源表(Keithley 2420, USA)测量电池的光伏性能,光强通过标准单晶硅电池(国防 3004 校准实验室,编号 0035)标定.使用德国 ZAHNER 公司的 CIMPS 系统进行 IMPS/IMVS 测试,光源由 PP210 驱动的波长为 470 nm 的蓝色发光二极管提供,正弦扰动光强为直流光强的 10%,频率从 1 kHz—0.1 Hz.

3. IMPS/IMVS 基本理论

当忽略光的散射时, DSC 中 TiO_2 膜内光生电子的输运过程可由下列连续方程来描述,可以表示为^[3,24—26]

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \rho\alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_n \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t) - n_0}{\tau_n}, \quad (1)$$

其中 ρ 是电子注入效率, α 是吸收系数, I_0 是入射光强, D_n 是电子的有效扩散系数, τ_n 是电子寿命, $n(x,t)$ 是光照下的电子浓度, n_0 是暗态下的平衡电子浓度.(1)式的第一项反映出电子的产生,第二项反映电子在 TiO_2 膜中的扩散,第三项反映了 TiO_2 中光生电子的复合.在液体电解质 DSC 中复合主要是电子与 I_3^- 之间的反应^[25,26].IMPS 和 IMVS 测量过程中,电池被一小幅正弦交流扰动调制的光强照射,因此照射光强与时间有关,照射函数表达为

$$I(t) = I_0(1 + \delta e^{i\omega t}), \quad (2)$$

其中 $\omega = 2\pi f$ 为可变调制频率,且 $\delta \ll 1$.

通常在定义 TiO_2 膜中的电子被抽提到其背面电极上($x = 0$)的速率常数 k_{ext} 的基础上求得(1)式满足开路 and 短路情况下的解,边界条件为

$$D_n \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} = k_{\text{ext}} n_{x=0},$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = 0.$$

这里, d 为 TiO_2 膜厚. 当从背电极这边照射时, 由 (1) 式解得时间依赖的电子浓度为

$$n(x, t) = u(x) e^{i\omega t}, \quad (3)$$

其中

$$u(x) = A e^{\gamma x} + B e^{-\gamma x} + C e^{-\alpha x},$$

$$A = C \frac{\alpha e^{-\alpha d} (k_{\text{ext}} + \gamma D_n) - \gamma e^{-\gamma d} (k_{\text{ext}} + \alpha D_n)}{\gamma [k_{\text{ext}} (e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}) + D_n \gamma (e^{\gamma d} - e^{-\gamma d})]},$$

$$B = -C \frac{\alpha e^{-\alpha d} (k_{\text{ext}} - \gamma D_n) + \gamma e^{\gamma d} (k_{\text{ext}} + \alpha D_n)}{\gamma [k_{\text{ext}} (e^{\gamma d} + e^{-\gamma d}) + D_n \gamma (e^{\gamma d} - e^{-\gamma d})]},$$

$$C = \frac{\alpha \delta I_0 / D_n}{\gamma^2 - \alpha^2},$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{D_n \tau_n} + i \frac{\omega}{D_n}}.$$

当 $k_{\text{ext}} = 0$ 时, 得到开路情况 ($x = 0$) 下的 IMVS 响应. IMVS 响应为复平面上第四象限的半圆, 电子寿命 τ_n 可直接从 IMVS 响应的最低点 ω_{min} 计算得到

$$\tau_n = \frac{1}{\omega_{\text{min}}(\text{IMVS})} = \frac{1}{2\pi f_{\text{min}}(\text{IMVS})}. \quad (4)$$

IMPS 响应反映了电子的扩散和复合过程, 其比 IMVS 要复杂得多. 当设定 k_{ext} 是一个大的数值时, 得到扩散限制性的电子抽取过程, 这时的光电流可通过对 $u(x)$ 求微分得到

$$j_{\text{photo}}(\omega) = q D_n \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0} = q D_n (\gamma A - \gamma B - \alpha C). \quad (5)$$

(5) 式的不足在于允许 $k_{\text{ext}} \rightarrow \infty$, 而实际中当 $D_n = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 时 $k_{\text{ext}} > 1 \text{ cm s}^{-1}$ [22, 23]. 理论上, IMPS 的响应可由交流光电流的转换效率 $\Phi(\omega)$ 来表示 [27]:

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) &= \frac{j_{\text{photo}}}{q \delta \rho I_0} \\ &= \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \frac{e^{\gamma d} - e^{-\gamma d} + 2\alpha \frac{e^{-\alpha d} - e^{-\gamma d}}{\gamma - \alpha}}{e^{\gamma d} + e^{-\gamma d} + \frac{D_n \gamma}{k_{\text{ext}}} (e^{\gamma d} - e^{-\gamma d})} \end{aligned} \quad (6)$$

其中, q 是单位电荷. (6) 式是光生电流在电池内部的表达式, 用它对实验 IMPS 响应的拟合可获得在 TiO_2 膜内的扩散系数, 但用 Bode 图来进行拟合比用复平面图要好 [3]. IMPS 响应是一个位于复平面第四象限的半圆, 电子在 TiO_2 膜内的传输时间 τ_d 可直接从 IMPS 响应谱的最低点 ω_{min} 计算得到, 即

$$\tau_d = \frac{1}{\omega_{\text{min}}(\text{IMPS})} = \frac{1}{2\pi f_{\text{min}}(\text{IMPS})}. \quad (7)$$

对于外电路测得的光电流转换效率 $\Phi_{\text{ext}}(\omega)$ 还会受到电极的电阻 (R) 和电容 (C) 的影响. 为获得较好的 IMPS 响应的拟合结果, 需要将 (6) 式乘以 RC 衰减因子 [3, 27, 28]:

$$\Phi_{\text{ext}}(\omega) = \Phi_{\text{int}}(\omega) A(\omega), \quad (8)$$

其中

$$A(\omega) = \frac{1 - j\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}.$$

这里, $A(\omega)$ 为 RC 衰减因子, Φ_{int} 为由 (6) 式定义的内电路光电流转换效率.

4. 结果与讨论

虽然 IMVS/IMPS 理论主要基于液态电解质, 实验结果 [20] 表明 IMVS/IMPS 可用于研究 p 型半导体电解质 DSC 中的电子传输与复合特性. 图 1 是试验测得的聚苯胺基固态 DSC 的 IMVS 和 IMPS 响应的复平面图. IMVS 和 IMPS 响应均具有半圆形特征. 显然, 光电压和光电流响应滞后于光源的照射, 导致 IMVS 和 IMPS 响应在复平面的第四象限 (正实部和负虚部) [20, 25]. IMPS 响应中的这种滞后现象是由于光生电子传输到背电极的延后时间造成的, 而在 IMVS 中是由于电子与空穴发生复合造成的电子弛豫 [20, 25]. IMVS 虚部最低点对应的频率是 47 Hz, 由 (4) 式计算得到 TiO_2 膜内电子寿命 τ_n 为 3.37 ms. 另外, 根据 IMPS 响应虚部最低点的频率 (116 Hz), 计算出光生电子在 TiO_2 膜内的传输时间 τ_d 为 1.37 ms. 这一结果与在相近的光强下测得的液体 [27] 和小分子空穴导体固体 [20] 电池中传输时间相近, 表明这些情况下电子在背电极上的聚集速率没有太大的差别. 电子传输时间 τ_d 反映了短路条件下扩散/复合混合型控制的电子在 TiO_2 薄膜背电极上的聚集情况, 而电子寿命 τ_n 则与开路条件下复合控制的电子向背电极传输有关 [3]. 在相近测试光强下, 液体电池中 τ_d 与 τ_n 相差达到 1—2 个数量级 ($\tau_d < \tau_n$), 反映出 TiO_2 膜中的电子抽取到背电极上效率很高 [24—27]. 聚苯胺基固体电池中, τ_n 值为液体电池的 1/10 左右 [26, 27], 但 τ_d 与 τ_n 相差仅 2.5 倍. 电子寿命 τ_n 主要取决于 TiO_2 膜中的电子复合过程 [3], 因此我们的结果表明聚苯胺基电池中存在比液体电池更为严重的光生电子复合现象.

电子在 TiO_2 膜中的扩散系数可用 τ_d 来初步估计 [4, 28], 即 $D_n \approx d^2 / \tau_d$ ($= 4.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). 但确

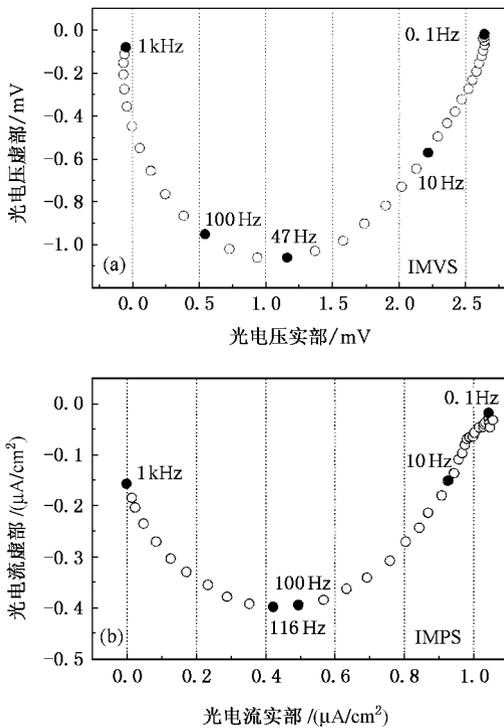


图 1 聚苯胺电池 ($d = 7.4 \mu\text{m}$) 的 IMVS (a) 和 IMPS (b) 响应图

定 D_n 值的较好办法是用(6)式来对实验结果进行拟合.理论上,典型的 IMPS 响应与 IMVS 响应一样,应该在复平面图呈现理想的半圆形状^[3,26].在液体电池中,从光电极方向照射电池得到的实验 IMPS 响应相对于理论预测来说常有变形现象.例如,谱图穿过虚部的纵轴进入复平面的第三象限,这归因于染料在 TiO_2 膜上吸附的不均匀性和/或 RC 效应所致^[4,27,28];在低频部分表现出较好的半圆特点,但在高频部分出现一个 45° 倾角的扩散特点,这被归因为 RC 衰减效应^[3,24,28].在小分子空穴导体固体 DSC 中还观察到高频部分为较好的半圆特点而在低频部分偏离半圆的现象^[20].所有这些偏离半圆特点实验 IMPS 响应均可在考虑 RC 衰减因子的影响的情况下由(8)式得到较好的拟合,说明电极的电容和串联电阻将对实验 IMPS 响应有不可忽略的影响.用(8)式对我们的 IMPS 实验结果进行拟合,所得的 Bode 图拟合结果如图 2 所示.在数据拟合中,相位角的拟合结果较好,而电流模量拟合结果存在一些偏差(图 2).IMPS 模型在建立时设定为不考虑电解质对光的吸收及染料能够及时被电解质还原形成持续的光电流^[3].在聚苯胺基 DSC 中,由于固态电解质对 TiO_2 多孔薄膜的渗入问题,部分氧化态染料无法及时被还原,不能生成光电流,这导致了 IMPS 拟合图形在

中频部分出现了拟合电流高于实验值的情况;在低频部分一方面也同样会由于上述原因出现电流降低的情况,另一方面 IMPS 的最低频部分还表示电池在 IMPS 实验单色光照射下的 IPCE^[2,26,27],IPCE 与染料对入射光的吸收成正比关系,聚苯胺薄膜为墨绿色,对光有无法忽视的吸收作用中,使得测定的 IPCE 数值高于实际的 IPCE 值,两个方面共同作用的结果致使 IMPS 实验数值略高于理论拟合数值.本文结果(图 2)与在相近实验条件下测得的液体^[27]和小分子空穴导体固体^[20]电池中传输时间及扩散系数都较为一致.这进一步说明,虽然电池的电解质不同但纳米 TiO_2 薄膜形成的光电极中电子输运的机理还是相同的^[20],且 IMPS/IMVS 是研究光电极中电子输运和复合问题的有力工具.据文献报道^[3,4,20,28], $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 界面电容 C 和电阻 R 分别约为 10^{-5} — 10^{-4} F 和 10 — 20Ω .本实验中电容 C 的拟合值与文献较好地符合;但电阻 R 的拟合值比文献数值和所用导电玻璃的电阻值(8 — 10Ω)高出 5 — 10 倍左右,这主要是由于电池中聚合物电解质与 TiO_2 接触不好造成的^[29].拟合结果表明我们的聚苯胺基电池中 D_n 值为 $8.21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,与液体电池中得到的数据相近^[27].根据 $L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}$,计算得到电子在 TiO_2 膜内的扩散长度 L_n 为 $5.26 \mu\text{m}$.在已发表的文献中,液体电解质电池中电子扩散长度一般在 $10 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 之间变化^[25].小分子空穴导体电池($L_n = 4.4 \mu\text{m}$)和本实验的聚苯胺基电池($L_n = 5.26 \mu\text{m}$)中的电子扩散长度相对液体电池来说要小得多;显然,这主要是由电子寿命 τ_n 的减少造成的,因为实验结果表明扩散系数 D_n 在这些液体和固体电池中差别不是太大.

在液态 DSC 中, I^- 离子很容易渗透到 TiO_2 薄膜的空穴内,使得 I^- 离子与染料分子有很好的电接触,进而使得氧化态的染料分子能快速地被 I^- 还原,因此,对电池效率不利的光生电子复合过程主要发生在 TiO_2 膜内电子与 I_3^- 之间^[3].在聚合物及其他空穴导体 (HTM) 形成电池中, TiO_2 -dye/HTM 界面处的电子复合通常由两部分组成^[30,31]: 1) 氧化态染料分子在将空穴传给 HTM 前被 TiO_2 膜中的电子还原; 2) TiO_2 膜中的电子与 HTM 中的空穴结合.由于聚合物较难渗入到纳米 TiO_2 薄膜的孔隙中,使得染料分子和聚合物间的电接触较差,氧化态染料分子不能快速被聚合物电解质还原,导致电子与染料分

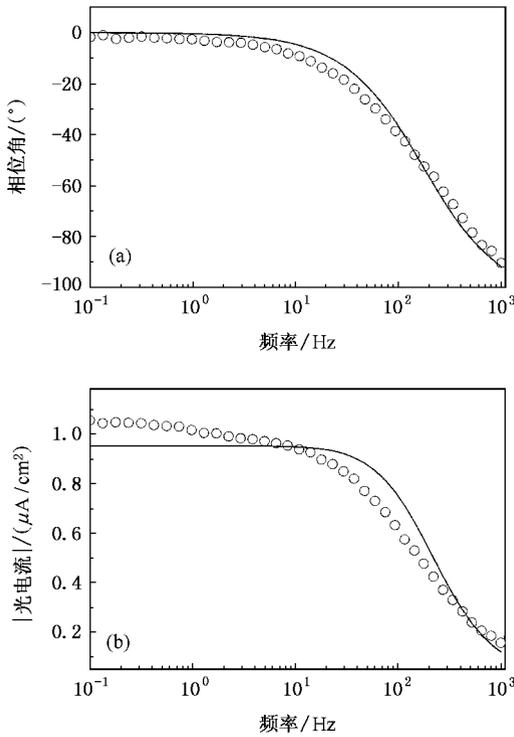


图2 聚苯胺电池($d = 7.4 \mu\text{m}$)IMPS 响应 Bode 图(\circ 为实验值, $—$ 为拟合值(拟合参数 $D_n = 8.21 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $R = 100 \Omega$, $C = 10^{-5} \text{F}$, $\tau_n = 3.37 \text{ms}$))

子间的复合概率大大提高;另外,聚合物中载流子运动能力相对较小,空穴不能快速传递至对电极,使得电子与聚合物间的复合情况较易发生.研究表明当空穴导体 CuSCN 与 TiO_2 薄膜形成互穿型的体型(TiO_2 -dye/CuSCN)异质结时,其中电子的寿命比相应的平板型(TiO_2 -dye/CuSCN)异质结中的小^[31];这也进一步说明增加 TiO_2 和 HTM 间的距离能减少光生电子与 HTM 间的复合速率^[30].本实验中,由于聚苯胺的 *m*-cresol 溶液黏度很高,导致溶液难以充分渗入 TiO_2 膜中,使得 TiO_2 与聚合物的接触面积有限.因此,认为聚苯胺基固态电池中的电子复合极有可能主要是发生在 TiO_2 膜中的光生电子与氧化态染料分子之间.

表1 不同膜厚聚苯胺电池 IMPS/IMVS 参数及光电转换效率

$d/\mu\text{m}$	τ_n/ms	τ_d/ms	$D_n/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$L_n/\mu\text{m}$	L_n/d	$\eta/\%$
3.5	4.26	3.37	1.15×10^{-5}	2.21	0.63	0.023
7.4	3.37	1.37	8.21×10^{-5}	5.26	0.71	0.048
16.5	2.67	1.11	4.30×10^{-4}	10.72	0.65	0.013

电子寿命的缩短降低了电子的扩散长度,最终降低电子在背电极上的聚集和电池的光电转换效

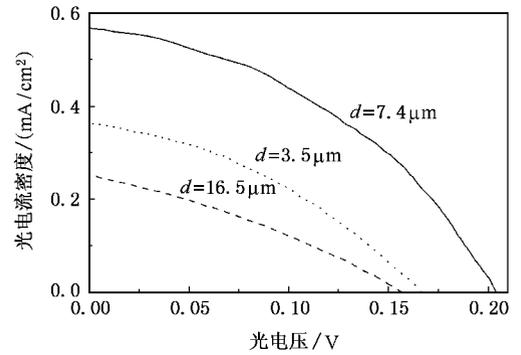


图3 AM1.5 照射条件下($100 \text{mW}/\text{cm}^2$),不同膜厚聚苯胺电池($d = 3.5, 7.4, 11.2$ 和 $16.5 \mu\text{m}$)的光伏行为

率.因此,在制作这些固体电池时, TiO_2 膜厚将是一个重要的影响因素.如表1所示,随着 TiO_2 膜厚的增加,电子寿命 τ_n 与电子传输时间 τ_d 也均出现逐渐变小的趋势,扩散系数 D_n 有较大幅度的增加,扩散长度 L_n 也随之相应增加.这是由于薄膜较厚时,光生电子浓度比较大,电子的扩散驱动力更大,故电子的扩散速率更大, D_n 增大,使得膜越厚电子在传输过程所需时间越短,并且较厚 TiO_2 薄膜中存在更多的表面态,增加了电子被表面态俘获的概率,导致电子寿命的降低.在 IMPS/IMVS 研究的各种参数中,扩散长度 L_n 是将微观电子传输/复合与宏观光伏性能联系起来的重要参数,在三种膜厚的实验数据中,虽然随着膜厚增加 L_n 值也相应增大,但是对于 $3.5 \mu\text{m}$, $7.4 \mu\text{m}$ 和 $16.5 \mu\text{m}$ 膜厚的 TiO_2 膜, L_n 数值均小于 TiO_2 薄膜的厚度, L_n 占总膜厚的百分比分别为 0.63, 0.71 和 0.65,说明在膜厚过薄($d = 3.5 \mu\text{m}$)和过厚($d = 16.5 \mu\text{m}$)的电池中存在更为严重的电子-空穴复合现象,从而使得电池的光伏性能降低.所以,一方面,由于严重的光生电子的复合现象,太厚的 TiO_2 膜将不利于电子在导电玻璃上的收集;另一方面, TiO_2 膜过薄时相应的染料吸附量少,不利于光生电子浓度的提高.因此,制备电池时需要考虑到这两个相互矛盾的因素,当电子扩散长度与 TiO_2 膜厚较为接近时才能获得较好的转换效率.图3给出了由不同厚度的 TiO_2 膜制成的聚苯胺基固体电池的光伏行为.在本文的试验条件下,当 TiO_2 膜厚为 $7.4 \mu\text{m}$ 时,电池光伏行为相对较好;而当 TiO_2 膜厚增加到 $16.5 \mu\text{m}$ 或减小至 $3.5 \mu\text{m}$,电池能量转换效率均明显变差.说明只有在一个比较合适的 TiO_2 膜厚范围之内,电池才能够得到较好的光电转换效

率.在液态 DSC 中,薄膜的 V_{oc} 通常比厚膜大.根据传统观点,电池的光电压原则上取决于 TiO_2 的费米能级与电解质的氧化-还原电势之差,虽然近年来对该理论进行了进一步的研究与修正,但最终的 V_{oc} 表现形式与传统理论相同^[32].同时, V_{oc} 也会受到复合问题的影响.特别是在固态 DSC 中,如基于 OMeTAD 的电池, V_{oc} 就从最初的 0.342 V ^[9] 在抑制复合后提高到了 0.91 V ^[33].因此我们认为,之所以薄膜的 V_{oc} 略小于厚膜的,这是由于电子-空穴复合的影响:由于薄膜吸附的染料较少,光生电子也较少,但薄膜表面存在大量的表面态,使得产生复合的电子所占光生电子的百分数更高,如 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚 DSC 中 τ_n 与 τ_d 的数值仅相差 1.26 倍,远低于液态电解质 DSC,也低于 $7.4\text{ }\mu\text{m}$ 膜厚固态 DSC,说明存在异常严重的复合问题,导致了 V_{oc} 的降低.此外,就本实验中能量转换效率相对较好的电池($d = 7.4\text{ }\mu\text{m}$)而言,其开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)和转换效率(η)分别为 0.204 V 、 $0.57\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 0.413 和 0.048 .研究表明^[34-36]液体电解质 DSC 的填充因子通常在 $0.65-0.75$ 之间,固体电池中较低的填充因子也进一步反映了电池中存在较高的界面电阻和

严重的电子复合问题.

5. 结 论

制备了以 PANI 为空穴导电材料的 DSC,应用 IMPS/IMVS 谱研究了纳米 TiO_2 多孔薄膜内电子传输和复合过程.结果表明这些固态电池中存在严重的光生电子复合,使得电子寿命与液体电池相比大大减小.随着 TiO_2 膜厚的增加, τ_n 和 τ_d 逐渐变小, D_n 有较大幅度的增加,扩散长度 L_n 也随之相应增加,但均小于 TiO_2 薄膜的厚度.当 TiO_2 膜过厚时,光生电子复合现象严重, L_n 占膜厚 d 的比例较低,影响到较厚 TiO_2 膜在固体 DSC 中的使用; TiO_2 膜厚太小时,染料吸附数量较少, L_n 占膜厚 d 的比例也较低,会影响电池的光伏性能.因此制备固体电池时,应使 TiO_2 膜的厚度与电子扩散长度较为接近,过厚或过薄的 TiO_2 薄膜会影响到光生电子的数量与电子在 TiO_2 薄膜中的扩散过程,只有在一个比较合适的 TiO_2 薄膜厚度范围内才利于得到较好的光电转换效率.

- [1] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] van de Lagemaat J, Park N G, Frank A J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 2044
- [3] Dloczik L, Ilperuma O, Lauermaun I, Peter L M, Ponomarev E A, Redmond G, Shaw N J, Uhlendorf I 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10281
- [4] Franco G, Gehring J, Peter L M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 692
- [5] Grätzel M 2005 *Inorg. Chem.* **44** 6841
- [6] Grätzel M 2004 *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **164** 3
- [7] Kumara G R A, Okuya M, Murakami K, Kaneko S, Jayaweera V, Tennakone K 2004 *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **164** 183
- [8] Meng Q B, Takahashi K, Zhang X T, Sutanto I, Rao T N, Sato O, Fujishima A, Watanabe H, Nakamori T, Uragami M 2003 *Langmuir* **19** 3572
- [9] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J E, Weissörtel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M 1998 *Nature* **395** 583
- [10] Too C O, Wallace G G, Burrell A K, Collis G E, Officer D L, Boge E W, Brodie S G, Evans E J 2001 *Synth. Met.* **123** 53
- [11] Murakoshi K, Kogure R, Wada Y, Yanagida S 1998 *Sol. Energy Mater. Sol. C* **55** 113
- [12] Tan S, Zhai J, Xue B F, Wan M X, Meng Q B, Li Y L, Jiang L, Zhu D B 2004 *Langmuir* **20** 2934
- [13] An H L, Xue B F, Li D M, Li Hong, Meng Q B, Guo Lin, Chen L Q 2006 *Electrochem Commun* **8** 170
- [14] Wang H X, Li Hong, Xue B F, Wang Z X, Meng Q B, Chen L Q 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 6394
- [15] Xue B F, Wang H X, Hu Y S, Li H, Wang Z X, Meng Q B, Huang X J, Chen L Q, Sato O 2004 *Chinese Physics Letters* **21** 1828
- [16] Nogueira A F, Longo C, De Paoli M -A 2004 *Coordin. Chem. Rev.* **248** 1455
- [17] Tan S, Zhai J, Wan M X, Meng Q B, Li Y L, Jiang L, Zhu D B 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 18693
- [18] Gebeyehu D, Brabec C J, Sariciftci N S, Vangeneugden D, Kiebooms R, Vanderzande D, Kienberger F, Schindler H 2002 *Synth. Met.* **125** 279
- [19] Saito Y, Fukuri N, Senadeera R, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S 2004 *Electrochem. Commun.* **6** 71
- [20] Krüger J, Plass R, Grätzel M, Cameron P J, Peter L M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7536
- [21] Huang J X, Kaner R B 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 5817
- [22] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Müller E, Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M 1993 *J. Am. Soc. Chem.* **115** 6382
- [23] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (Chinese) 胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]

- [24] Peter L M , Wijayantha K G U 1999 *Electrochem. Commun.* **1** 576
- [25] Peter L M , Wijayantha K G U 2000 *Electrochim. Acta* **45** 4543
- [26] Fisher A C , Peter L M , Ponomarev E A , Walker A B , Wijayantha K G U 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 949
- [27] Oekermann T , Zhang D , Yoshida T 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 2227
- [28] Franco G , Peter L M , Ponomarev E A 1999 *Electrochem. Commun.* **1** 61
- [29] Longo C , Nogueira A F , De Paoli M -A , Cachet H 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5925
- [30] Johansson E M J , Sandell A , Siegbahn H , Rensmo H , Mahrov B , Boschloo G , Figgemeier E , Hagfeldt A , Jönsson S K M , Fahlman M 2005 *Synth. Met.* **149** 157
- [31] O'Regan B C , Lenzmann F 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 4342
- [32] Turrion M , Bisquert J , Salvador P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9397
- [33] Krüger J , Plass R , Cevey L , Piccirelli M , Grätzel M , Bach U 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2085
- [34] Xu W W , Dai S Y , Fang X Q , Hu L H , Kong F T , Pan X , Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) 徐炜炜、戴松元、方霞琴、胡林华、孔凡太、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]
- [35] Dai S Y , Kong F T , Hu L H , Shi C W , Fang X Q , Pan Xu , Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) 戴松元、孔凡太、胡林华、史成武、方霞琴、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [36] Grätzel M 2001 *Nature* **414** 338

Electron transport in solid-state dye-sensitized solar cells based on polyaniline^{*}

Guo Li^{1,2)} Liang Lin-Yun¹⁾ Chen Chong¹⁾ Wang Ming-Tai^{1,3)†} Kong Ming-Guang⁴⁾ Wang Kong-Jia¹⁾

1) Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China)

2) Xuzhou Air Force College , PLA , Xuzhou 221000 , China)

3) Department of Materials Science and Engineering , Anhui Institute of Architecture & Industry , Hefei 230022 , China)

4) Institute of Solid State Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China)

(Received 18 August 2006 ; revised manuscript received 7 December 2006)

Abstract

Solid-state dye-sensitized solar cells (DSCs) were prepared using polyaniline (PANI) as hole- transport material . The charge transport and recombination in the cells were studied by means of intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) and intensity modulated photovoltage spectroscopy (IMVS). On the basis of lifetime (τ_n) and mean transit time (τ_d) of the electrons in nanoporous TiO₂ film and fitting of the IMPS response , the effective diffusion coefficient (D_n) and the diffusion length (L_n) of electrons in the TiO₂ film were acquired . The electron lifetime in the PANI-based DSCs was about 10 times lower than their liquid counterparts , indicating a much more serious recombination of photogenerated electrons in the TiO₂ film , very likely mainly with holes of oxidized dye molecules . With increase in the thickness of TiO₂ film , both τ_n and τ_d decreased , whereas L_n and D_n increased ; and the better performance of the solid-state cells was available only in a suitable thickness range of TiO₂ films .

Keywords : polyaniline , dye-sensitized solar cell , IMPS , IMVS

PACC : 8630K , 7280L , 3365 , 7300

^{*} Project supported by the " 100-talent Program " of Chinese Academy of Sciences and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars , State Education Ministry .

[†] Corresponding author . E-mail : mtwang@ipp.ac.cn