

基于 4-叔丁基吡啶的染料敏化太阳电池中 电子传输研究*

奚小网^{1,2} 胡林华¹ 刘伟庆¹ 戴松元¹

1. 中国科学院等离子体物理研究所 新型薄膜太阳电池重点实验室 合肥 230031
2. 无锡职业技术学院机电技术学院 无锡 214121

摘要 采用强度调制光电流谱 (IMPS)/强度调制光电电压谱 (IMVS) 技术, 从电子传输和复合动力学的角度, 研究了 DSC 的液态电解质中加入 TBP 后, 电池光伏性能变化的电荷传输机理。研究结果表明: DSC 电解质中加入 TBP 后, TiO₂ 导带边负移, 导致 DSC 的开路电压明显增大; 同时光生电子注入动力降低, 多孔薄膜中光生电子浓度减少, 电子传输时间 τ_d 延长、短路电流密度有所下降。TBP 加入后, DSC 的光电转换效率相比没有 TBP 时增加了 37%。

关键词 无机非金属材料, 电子传输, 溶胶-凝胶, TBP, 染料敏化, 太阳电池

分类号 TK519

文章编号 1005-3093(2011)06-0613-05

Electron Transport Research in Dye-Sensitized Solar Cells Based on 4-Tert-Butylpyridine

XI Xiaowang^{1,2} HU Linhua¹ LIU Weiqing¹ DAI Songyuan^{1**}

1. Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics,
Chinese Academy of sciences, Hefei 230031

2. The college of Mechanical and Electrical Technology, Wuxi Institute of technology, Wuxi 214121

* Support by National Basic Research Program of China No. 2011CBA00700, National High Technology Research and Development Program of China No. 2009AA050603 & 2011AA050527, and the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences No. KGCX2-YW-326.

Manuscript received April 15, 2011; in revised from June 29, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0551)5591377, E-mail:sydai@ipp.ac.cn

ABSTRACT The electron transport and back-reaction in DSCs with and without TBP were investigated by intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) and intensity-modulated photovoltage spectroscopy (IMVS). The results indicate that the increase of the open-circuit voltage was attributed to the negative shift of the TiO₂ conduction band potential by the surface adsorption of TBP. The negative shift of the TiO₂ conduction band potential reduced the electron injection force and decreased the photoaccumulated charge concentration in the TiO₂ film, which increased the electron transit time (τ_d) and decreased the short-circuit current. Overall, the addition of TBP into the electrolyte increased the efficiency of DSCs by 37%.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, electron transport, sol-gel, TBP, dye-sensitized, solar cell

1991 年瑞士洛桑高等工业学校 (EPFL) 的 Grätzel 教授等^[1], 将纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极用于

染料敏化太阳电池 (DSC) 取得了突破性进展。由于这种电池廉价的原材料、易于工业化生产的工艺技术及广阔的应用前景, 迅速成为太阳电池研究领域的热点^[2-5], 目前 DSC 的最高光电转换效率已达到 12.3%^[6]。

DSC 主要由染料敏化的纳米 TiO₂ 多孔薄膜光阳极、电解质和对电极三部分组成。电子在 TiO₂ 薄膜内传输时易与氧化态染料或电解质中电子受体

* 国家重点基础研究发展计划 2011CBA00700、国家高技术研究发展计划 2009AA050603&2011AA050527 和中国科学院知识创新工程重要方向 KGCX2-YW-326 资助项目。

2011 年 4 月 15 日收到初稿; 2011 年 6 月 29 日收到修改稿。

本文联系人: 戴松元, 研究员

发生复合,产生暗电流,导致电池的光电转换效率降低^[7]。人们尝试采用多种方法来提高 DSC 的性能,取得了较好的成果^[3,8-10]。有研究表明:在液态电解质中加入 4-叔丁基吡啶(TBP)可以提高 DSC 的性能^[11-13],但对其电子输运机理的研究尚存在争议。本文借助强度调制光电流谱(Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy, IMPS)/强度调制光电压谱(Intensity-Modulated Photovoltage Spectroscopy, IMVS)技术对 TBP 影响纳米 TiO₂ 多孔薄膜 DSC 内部电子输运特性进行了详细研究,从微观层面上解释了电池性能得到改善的机理,为今后 DSC 关键材料的进一步优化和改善性能提供实验数据,为下一步产业化生产奠定技术基础。

IMPS/IMVS^[14,15]是一种非稳态的频域探测技术,用稳态的单色光照射(直流光照)TiO₂ 薄膜电极,然后叠加振幅较小的调制光。在短路情况下,IMPS 提供了电荷传输与背反应动力学信息,可以得到电荷传输时间 $\tau_d=1/(2\pi f_{IMPS})$;在开路情况下,利用 IMVS 可以测量电子寿命 $\tau_n=1/(2\pi f_{IMVS})$ 。 f_{IMPS} 和 f_{IMVS} 分别是 IMPS/IMVS 图谱中响应曲线虚部最低点所对应的频率值。

1 实验方法

纳米 TiO₂ 多孔薄膜、染料、电解液的制备和电池的组装参考文献^[16,17]。主要过程如下:以钛酸四异丙酯为前驱物,采用分析纯硝酸来调节水解溶液的 pH 值,固定热处理时间为 12 h,设定高压釜热处理温度为 200 °C,处理后,变成乳白色的溶胶。经离心分离后得到凝胶,在凝胶中加入松油醇和聚乙二醇(PEG,分子量为 20000),其中松油醇占 50%-60%,聚乙二醇与 TiO₂ 的质量比例在 0.3-0.5 之间,充分搅拌均匀,制备出适合丝网印刷用的浆料。采用丝网印刷法将浆料均匀地印刷在导电玻璃(SnO₂:F)的导电面上,于 450 °C 烧结 30 min 可得纳米 TiO₂ 多孔薄膜,薄膜的厚度可通过控制丝网印刷的技术参数进行调节。将烧结后的纳米 TiO₂ 多孔薄膜浸泡在浓度为 0.5 mmol/L 的 N719 染料(顺式-二(异硫氰根)-二(4-羧酸,4'-羧酸四丁基铵联吡啶)合钌(II))的无水乙醇溶液中,避光浸泡 24 h。采用两种电解质进行对比实验,一组样品的电解质由 0.1 mol/L 的无水 LiI、0.1 mol/L 的 I₂ 和 0.6 mol/L 的 1,2-二甲基-

3-丙基咪唑碘(DMPPI)组成,溶剂为 3-甲氧基丙腈(MePN),其中 DMPPI 由 1,2-二甲基咪唑和碘丙烷合成;另一组样品的电解质是在上述第一组电解质中加入 0.5 mol/L 的 4-叔丁基吡啶(TBP),合成和制备过程中的所有原料均购自 Fluka 公司。将 H₂PtCl₆ 溶液喷涂到导电玻璃上并于 410 °C 下焙烧 20 min 得到铂对电极。用高分子密封薄膜将该铂对电极和染料敏化 TiO₂ 光阳极封装在一起,并分别灌注上述两种电解质溶液,最后密封,完成 DSC 的组装。

用轮廓仪(XP-2, Ambios Technology Inc, USA)测量薄膜厚度, TiO₂ 膜厚约为 12 μm。电池有效面积为 0.25 cm²。电池 I-V 特性由电池测试标准光源(Oriel Sol 3 A, AM 1.5, 100 mW/cm², Newport, USA)及数字源表(Keithley2420, USA)组成的测试系统完成。IMPS/IMVS 的测试由可控强度调制光谱仪(CIMPS, Zahner, Germany)完成,光源由 Expot 驱动的波长为 610 nm 的 LED 提供,调制光强振幅约为背景光强的 10%,频率范围 3 kHz-0.1 Hz,入射光从纳米 TiO₂ 薄膜方向照射。

2 结果与讨论

2.1 TBP 的加入对电池光伏性能的影响

图 1 为电解质中 TBP 加入前后 DSC 的 I-V 特性曲线。从图 1 可以看出,液态电解质中添加 0.5 mol/L 的 TBP 后,电池的开路电压 V_{oc} 显著升高,短路电流密度 J_{sc} 下降。

从表 1 所示的 DSC 特性参数可以明显看出:添加 TBP 后, DSC 的开路电压 V_{oc} 增大 24%,短路电流密度 J_{sc} 减小 10%,填充因子 FF 增大了 22%,整

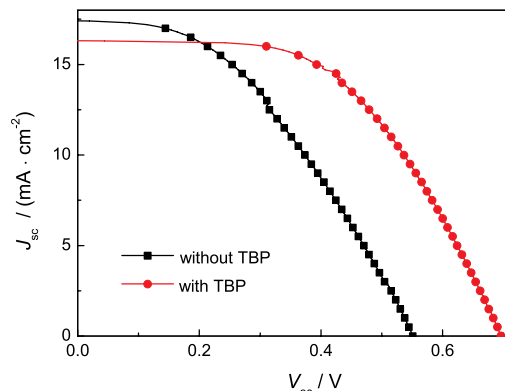


图 1 添加 TBP 前后 DSC 的 I-V 曲线
Fig.1 I-V curves of DSCs with and without TBP

表 1 添加 TBP 前后 DSC 的特性参数

Table 1 I-V characteristics of DSCs with and without TBP

DSC	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	$\eta/\%$
without TBP	0.54±0.00	17.35±0.22	0.50±0.01	4.67±0.07
with TBP	0.67±0.00	15.70±0.00	0.61±0.00	6.39±0.02

个电池的光电转换效率提高了 37%。可见, TBP 的加入显著改善了 DSC 的光伏性能。

研究表明^[18]: 填充因子 FF 与 DSC 内部等效串联电阻成反比, 与并联电阻成正比, 含 TBP 时 DSC 等效并联电阻会增大近 2 倍左右。所以, 与不含 TBP 时相比, 含 TBP 时 DSC 填充因子 FF 得到改善是由于等效并联电阻 ($\text{TiO}_2/\text{电解液界面交换电阻 } R_{ct}$) 增加所致。

2.2 TBP 加入前后 DSC 电荷传输动力学研究

利用 IMPS/IMVS 实验手段测量 DSC 的电子传输和背反应特性。图 2 为液态电解质中加入 TBP 前后测量 DSC 得到的 IMPS 和 IMVS 复平面图。通过拟合 IMPS/IMVS 图谱可得到电荷传输时间 τ_d 和电子寿命 τ_n 。IMPS 实验数据采用 Bode 图形式进行拟合, 拟合程序采用非线性最小二乘法进行。拟合 IMVS 的实验数据采用 Nyquist 图谱。

拟合 IMVS 数据得到添加 TBP 前后电子寿命 τ_n 随入射光强的变化关系如图 3 所示。 τ_n 对应于光生电子从产生到被复合的时间间隔, 光生电子与电解质溶液中 I_3^- 的复合决定了 τ_n 的大小。 τ_n 越长, 表明 DSC 中电子与电解质中 I_3^- 的复合速率越慢。从图 3 可以看出, 添加 TBP 前后电子寿命变化趋势并不是很明显, 说明 TBP 不能有效抑制 DSC 内部电子

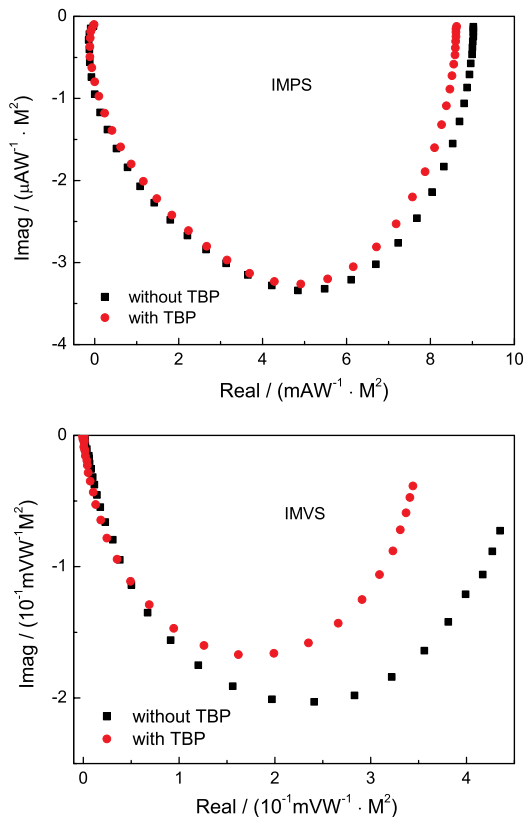


图 2 电池中添加 TBP 前后的 IMPS/IMVS 图

Fig.2 IMPS/IMVS of DSCs with and without TBP

与电解质中 I_3^- 的复合。目前, TBP 是否能够抑制复合还存在争议, 有一些研究者认为 TBP 能够抑制电子复合^[7,11,19], 同时也有研究表明 TBP 不能抑制复合^[12]。我们的实验结果表明, TBP 加入后并不能有效抑制 DSC 内部电子与电解质中 I_3^- 离子的复合。

拟合 IMPS 数据得到添加 TBP 前后电子传输时间 τ_d 随光强的变化关系如图 4 所示。电子传输时间 τ_d 表示光生电子从产生到传输至收集电极所需要的平均时间, 相应于电子传输和复合两个过程, 依赖于自由电子与缺陷之间的比率以及电子在导带中的扩散系数^[20]。由图 4 可见, TBP 处理薄膜后, 电子传输时间 τ_d 延长, 即电子传输过程减慢。这是由于 TBP 吸附在 TiO_2 表面后, TiO_2 导带负移, 使电子注入受到影响^[11,12]。浓度梯度扩散控制的多孔薄膜内电子传输过程, 由于薄膜中电子浓度下降, 导致了传输时间的延长。同时电子浓度的下降, 造成了 DSC 的短路电流减小。

此外, 从图 3、4 可以看出, 随着光强的增大, 电

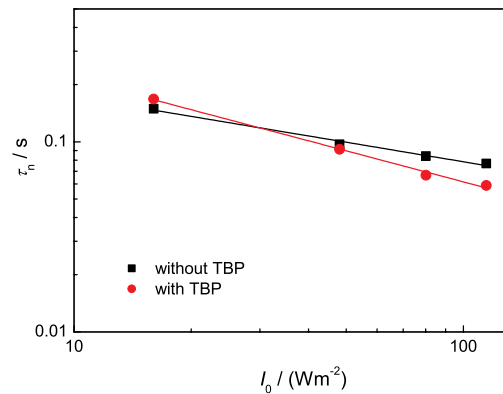


图 3 添加 TBP 前后电池电子寿命随入射光强的变化关系

Fig.3 Dependence of electron lifetimes on light intensity in DSCs with and without TBP

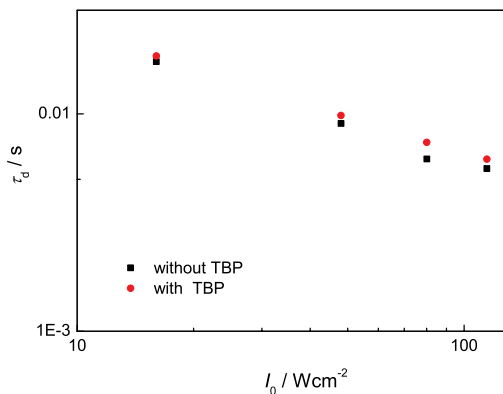


图 4 添加 TBP 前后电池电子传输时间随入射光强的变化关系

Fig.4 Relations of electron transit time to light intensity in DSCs with and without TBP

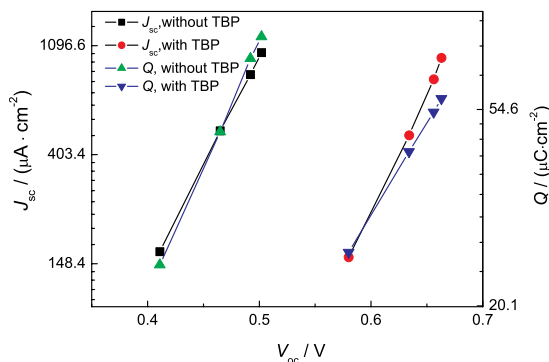


图5 添加 TBP 前后电池 V_{oc} 对 J_{sc} 与薄膜中积累电量 Q 的关系

Fig.5 Relations of J_{sc} and calculated charge (Q) to V_{oc} in DSCs with and without TBP

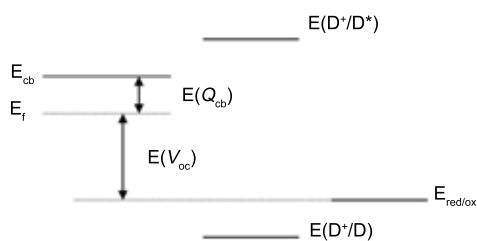


图6 DSC 能级图

Fig.6 Energy-level diagram of DSC

子寿命 τ_n 和电子传输时间 τ_d 均减小。弱光下光生电子浓度较低时, 电子复合速率较低, 由浓度梯度引起的扩散也较慢, 故电池的 τ_n 、 τ_d 较长; 然而高光强下, 电子传输较快且复合相对严重, 导致电池的 τ_n 、 τ_d 缩短。

导带中积累电荷量 Q 由 $Q=J_{sc}\tau_n$ 得出^[11]。图5为薄膜处理前后 V_{oc} 对 J_{sc} 与导带中积累电量 Q 的关系曲线。相同电量 Q 下的 V_{oc} 变化值为导带负移所引起的 V_{oc} 变化, 而相同 J_{sc} 下 V_{oc} 变化值为添加 TBP 前后总的 V_{oc} 变化值^[11]。由图5可以看出添加 TBP 前后 DSC 的开路电压 V_{oc} 变化值等于 TiO_2 导带负移所引起的变化值。

TiO_2 薄膜与电解液接触时, 在 TiO_2 表面会形成 Helmholtz 层电容^[21]。当 TiO_2 表面积累的电荷量足够大时, Helmholtz 层中的电势降会发生改变, 从而引起导带边的移动^[11](参见图6): 当表面积累正电荷时, 导带边将向正方向(下)移动; 当表面积累负电荷时, 导带边将向负方向(上)移动。导带中的电荷量 Q_{cb} 决定着导带边 E_{cb} 与费米能级 E_f 之差, 即 $E(Q_{cb})=E_{cb}-E_f$, 当 Q_{cb} 一定时, E_{cb} 向上移动时 E_f 也向上移动, 使得 V_{oc} 增大; 同理, E_{cb} 向下移动时 E_f 也向下移动, 使得 V_{oc} 减小。因此, TBP 作用

于纳米 TiO_2 多孔薄膜后, 导致 TiO_2 导带边 E_{cb} 负移, 从而使得 DSC 的开路电压 V_{oc} 显著增大。

3 结论

采取 IMPS/IMVS 技术, 从电子传输和复合动力学角度, 对 DSC 的液态电解质中加入 TBP 使电池性能优化的机理进行了探讨。结果表明: 电解质中添加 TBP 后, DSC 的开路电压 V_{oc} 增大主要由 TiO_2 导带边负移引起, 从 V_{oc} 变化值等于导带负移的变化值及 τ_n 变化可看出, 所取 TBP 浓度下对 DSC 内部电子与电解质中 I_3^- 复合的抑制作用并不理想。由于 TBP 吸附在 TiO_2 表面后, TiO_2 导带边负移, 导致电子注入减小, 薄膜中电子浓度下降, 电子传输时间 τ_d 延长; 同时电子浓度的下降, 导致 DSC 短路电流密度 J_{sc} 降低。含 TBP 时 DSC 等效并联电阻增加, 导致电池填充因子 FF 得到改善。因此, DSC 液态电解质中加入 TBP 后, DSC 的光电效率增加了 37%。

参考文献

- 1 B.O'Regan, M.Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, **353**, 737(1991)
 - 2 J.H.Yum, H.B.Robin, S.M.Zakeeruddin, M.K.Nazeeruddin, M.Grätzel, Effect of heat and light on the performance of dye-sensitized solar cells based on organic sensitizers and nanostructured TiO_2 , *Nano Today*, **5**, 91(2010)
 - 3 D.Kim, P.Roy, K.Lee, P.Schmuki, Dye-sensitized solar cells using anodic TiO_2 mesosponge: improved efficiency by TiCl_4 treatment, *Electrochem. Commun.*, **12**(4), 574(2010)
 - 4 M.Pastore, S.Fantacci, F.D.Angelis, Ab initio determination of ground and excited state oxidation potentials of organic chromophores for dye-sensitized solar cells, *J Phys. Chem. C*, **114**, 22742(2010)
 - 5 C.C.Tsai, Y.Y.Chu, H.Teng, A simple electrophoretic deposition method to prepare TiO_2 -B nanoribbon thin films for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, **519**, 662(2010)
 - 6 C.Y.Chen, M.Wang, J.Y.Li, N.Pootrakulchote, L.Alibabaei, C.Ngoc-le, J.D.Decoppet, J.H.Tsai, C.Grätzel, C.G.Wu, S.M.Zakeeruddin, M.Grätzel, Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells, *ACS Nano*, **3**(10), 3103(2009)
 - 7 S.Y.Huang, G.Schlichthorl, A.J.Nozik, M.Grätzel, A.J.Frank, Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells, *J Phys. Chem. B*, **101**, 2576(1997)
 - 8 ZHANG Jinxing, CAO Chuanbao, ZHU Hesun, The crystal structure and photoresponse of ZnO thin films fabrication on ITO substrates, *Chinese J. Materials Research*, **21**(3), 235(2007)
- (张金星, 曹传宝, 朱鹤荪, ITO 上磁控溅射 ZnO 薄膜及其光电性质, 材料研究学报, **21**(3), 235(2007))

- 9 PENG Yingcai, FU Guangsheng, Approach to quantum dot solar cells, Chinese J. Materials Research, **23**(5), 449(2009)
(彭英才, 傅广生, 量子点太阳能电池的探索, 材料研究学报, **23**(5), 449(2009))
- 10 ZHAO Jing, LI Yuan, CAI Ning, ZHANG Xiaodan, XIONG Shaozhen, ZHAO Ying, Hydrothermal preparation of one-dimension TiO₂ and applied in DSCs, Acta Energeticae Solaris Sinica, **31**(3), 312(2010)
(赵静, 李媛, 蔡宁, 张晓丹, 熊绍珍, 赵颖, 一维纳米 TiO₂ 的水热法制备及其在 DSCs 电池中的应用, 太阳能学报, **31**(3), 312(2010))
- 11 G.Schlichthörl, S.Y.Huang, J.Sprague, A.J.Frank, Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a study by intensity modulated photovoltage spectroscopy, J Phys. Chem. B, **101**, 8141(1997)
- 12 S.Nakade, T.Kanzaki, W.Kubo, T.Kitamura, Y.Wada, S.Yanagida, Role of electrolytes on charge recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cell (1): The case of solar cells using the I⁻/I₃⁻ redox couple, J Phys. Chem. B, **109**, 3480(2005)
- 13 DAI Songyuan, KONG Fantai, HU Linjua, SHI Chengwu, FANG Xiaqin, PAN Xu, WANG Kongjia, Investigation on the dye-sensitized solar cell, Acta Physica Sinica, **54**(04), 1919(2005)
(戴松元, 孔凡太, 胡林华, 史成武, 方霞琴, 潘旭, 王孔嘉, 染料敏化纳米薄膜太阳能电池实验研究, 物理学报, **54**(04), 1919(2005))
- 14 LIANG Linyun, DAI Songyuan, FANG Xiaqin, HU Linhua, Research on the electron transport and back-reaction kinetics in TiO₂ films applied in dye-sensitized solar cells, Acta Physica Sinica, **57**(03), 1956(2008)
(梁林云, 戴松元, 方霞琴, 胡林华, 染料敏化太阳能电池中 TiO₂ 膜内电子传输和背反应特性研究, 物理学报, **57**(03), 1956(2008))
- 15 L.Dloczik, O.Ileperuma, I.Lauerermann, L.M.Peter, E.A.Ponomarev, G.Redmond, N.J.Shaw, I.Uhlendorf, Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: characterization by intensity-modulated photocurrent spectroscopy, J Phys. Chem. B, **101**, 10281(1997)
- 16 M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humpbry-Baker, E.Müller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Grätzel, 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., **115**(14), 6382(1993)
- 17 E.Stathatos, P.Lianos, S.M.Zakeeruddin, P.Liska, M.Grätzel, A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid, Chem. Mater., **15**(9), 1825(2003)
- 18 M.Murayama, T.Mori, Evaluation of treatment effects for high-performance dye-sensitized solar cells using equivalent circuit analysis, Thin Solid Films, **509**, 123(2006)
- 19 K.Hara, Y.Dan-oh, C.Kasada, Y.Ohga, A.Shinpo, S.Suga, K.Sayama, H.Arakawa, Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells, Langmuir, **20**, 4205(2004)
- 20 N.-G.Park, G.Schlichthörl, J.van de Lagemaat, H.M.Cheong, A.Mascarenhas, A.J.Frank, Dye-sensitized TiO₂ solar cells: structural and photoelectrochemical characterization of nanocrystalline electrodes formed from the hydrolysis of TiCl₄, J Phys. Chem. B, **103**, 3308(1999)
- 21 J.Bisquert, V.S.Vikhrenko, Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells, J Phys. Chem. B, **108**, 2313(2004)