

多吡啶钌染料和有机染料共染色的钴基敏化太阳电池*

张 静 杨 林 张 敏** 王 鹏**

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 具有低费米能级的外球电子媒介体的开发带来了染料敏化太阳电池性能的重大进展. 针对这种快复合器件, 通过精细的调控二氧化钛表面的染料包覆层结构来有效抑制界面电荷复合是目前该领域的一个重要研究主题. 在本文中, 利用高吸收系数的多吡啶钌染料与具有三维立体结构的有机给受体染料对二氧化钛薄膜进行共染色. 基于邻菲罗啉钴氧化还原电对, 相对于纯钌基染料染色的器件, 瞬态吸收与瞬态光电压衰减测试表明具有三维立体结构的有机染料的引入不仅提高了电子注入效率, 还同时减慢了二氧化钛中的电子与氧化态染料及电解质中的电子受体之间的复合反应速率, 使器件开路电压从 808 mV 提升到 883 mV. 这种界面光活性层微结构变化诱导的电子注入效率的改善和电荷复合的减慢还过补偿了因薄膜光吸收减弱带来的不利影响, 获得了更大的光电流输出, 在模拟 AM1.5 太阳光辐照条件下器件功率转换效率从 8.5% 提升到 10.3%.

关键词 太阳电池, 染料, 电荷转移, 界面微结构

染料敏化太阳电池凭借其丰富与低能耗的材料选择、制作工艺简单等优点引发了人们极大的研究热情^[1,2]. 在使用传统碘电解质的染料敏化太阳电池中, 相对于决定电解质费米能级的 I_3^- / I^- 氧化还原电对, 参与染料再生的 I_2^- / I^- 氧化还原电对的势电位有上百毫伏的正移动, 会引起器件热力学的损失. 为突破这一限制, 近年来国际上几个研究小组相继开展了铁基、钴基和铜基等外球电子媒介体在高效染料敏化太阳电池中的研究^[3-9], 并取得了一些可喜的进展. 2011 年 Diau 等开发了锌卟啉染料 YD2-*o*-C8, 并与有机给受体染料 Y123 鸡尾酒染色二氧化钛纳米晶薄膜, 使用三联吡啶钴作为电子媒介体, 获得了功率转换效率达 12.3% ~ 13.1% 的器件^[9], 效率的提高主要归因于电解质低费米能级所引发的高电压输出.

然而, 到目前为止, 基于外球电子媒介体的器件功率转换效率达 10% 所使用的染料只有 4 种, 其中 3 种为有机给受体染料^[5,8], 1 种为锌卟啉染料^[9], 造成这一结果的主要原因是使用具有外球电子转移、低费米能级特性的电子媒介体时, 控制器件界面电荷复合仍是一个巨大的挑战.

最近的研究发现, 当使用具有外球电子转移型的电子媒介体时, 一些具有较大三维立体空间位阻结构的有机染料可以在二氧化钛表面形成有效抑制二氧化钛中的电子与电解质中的电子受体之间电荷复合的包覆层^[3,4,8-11]. 在本工作中, 我们基于前期开发的高吸收系数多吡啶钌染料 C106 (图 1), 将具有三维立体结构的有机给受体染料 C239 (图 1) 作为共染色剂, 结合邻菲罗啉钴氧化还原电对, 制备出模拟 AM1.5 太阳光辐照条件下功率转换效率达 10.3% 的染料敏化太阳电池, 并结合光物理与电物理研究, 深入考察了这种三维立体结构染料的引入所引发的界面多通道电荷转移反应的变化规律, 分析其物理起源.

1 实验部分

1.1 材料

乙腈、叔丁醇及二甲基亚砜在使用之前经过蒸馏纯化, 其他所使用的溶剂及试剂均为分析纯. 双三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、4-叔丁基吡啶 (TBP) 从 Fluka 公司购买. C106 及 C239 染料根据我们之前文章报道的方法合成^[12,13], 邻菲罗啉钴 (II/III) 氧化还原电对参照文献报道的方法制

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿; 2012-12-18 收稿, 2013-01-16 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51125015, 51103146) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: min.zhang@ciac.jl.cn; peng.wang@ciac.jl.cn

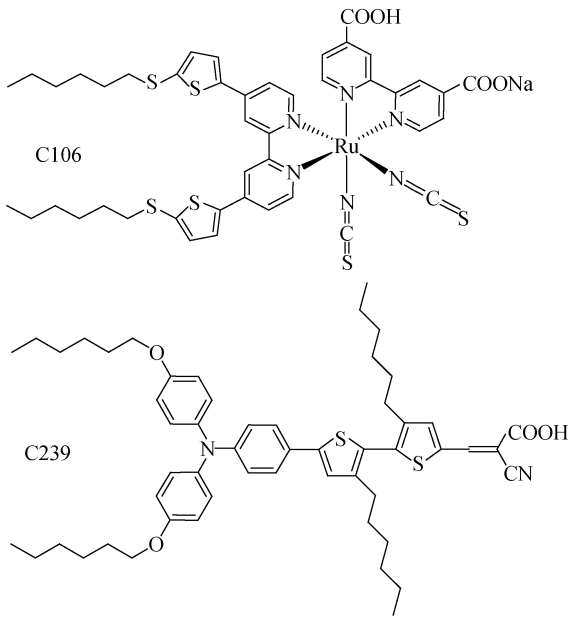


Fig. 1 Molecular structures of C106 and C239

备^[14]. 粒径大小为 350 ~ 450 nm 二氧化钛散射层浆料 (WER4-O) 由 Dyesol 公司赠送. 电池封装所用的 25 μm 沙林 (Surlyn) 和 35 μm 拜劳 (Bynel) 树脂由 DuPont 公司赠送.

1.2 器件制备及光伏表征

首先将粒径大小为 23 nm 的二氧化钛浆料通过丝网印刷在清洗干净的氟掺杂氧化锡导电玻璃上, 制备成厚度为 7 μm 的二氧化钛透明层, 然后将粒径大小为 350 ~ 450 nm 的二氧化钛浆料通过丝网印刷在二氧化钛透明层上, 制备成 6 μm 厚的散射层. 该双层介孔二氧化钛薄膜作为电池的负极 (面积约为 0.28 cm^2). 二氧化钛透明层浆料按照我们之前报道的方法制备^[15]. 将双层二氧化钛薄膜电极浸入到染料溶液中染色 16 h, 所用溶剂为乙腈、叔丁醇和二甲基亚砜的混合溶液 (体积比为 9/9/2), 染料分别为 C106、C239 或者二者的混合 (摩尔比为 1/1), 染料的浓度均为 150 $\mu\text{mol/L}$. 染色完的薄膜在乙腈中洗涤 2 次并用气枪吹干, 然后与预先铂化好的对电极组装电池, 利用 25 μm 的沙林环将两个电极热压密封. 电解质由真空回填系统从对电极上的小孔注入到两个电极之间的腔体, 用拜劳圆膜和盖玻片对小孔热封. 本文所用钴基电解质组成如下: 0.25 mol/L 三(1,10-邻菲罗啉)合钴(II)、0.05 mol/L 三(1,10-邻菲罗啉)合钴(III)、0.5 mol/L TBP 和 0.1 mol/L LiTFSI, 溶剂为乙腈. 详细的器件光伏参数表征采用我们之前报道的方法^[16].

1.3 稳态及瞬态吸收光谱测试

稳态紫外-可见吸收光谱测试所用的仪器为安捷伦 (G1103A) 光谱仪. 采用带有可调谐激光器 (OPOLett 355II) 的激光闪光光解光谱仪 (LP920) 实现瞬态吸收衰减动力学测试.

1.4 瞬态光电电压衰减及电荷提取测试

瞬态光电实验采用 Autolab-PGSTAT302N 电化学工作站中的 ADC10M 高速模块, 该模块可以实现 100 ns 时间分辨的电流和电压测试. 背底光与扰动光分别采用国产白色和红色发光二极管阵列. 在样品处于开路及一定的白色背底光的辐照下, 利用一个红色扰动光对测试样品进行扰动, 然后关闭扰动光源, 记录电压随时间的衰减. 由扰动光产生的光电电压保持在 5 mV 以内. 瞬态光电电压衰减信号曲线为单指数衰减, 利用单指数函数拟合得到电子寿命. 电子浓度利用电荷提取方法测试得到. 我们首先在开路条件下将一个测试样品处于一定白色背底光的照射, 然后将其切换至短路并记录瞬态电流的衰减. 通过瞬态电流对时间的积分后换算得到电子浓度.

1.5 X-射线光电子能谱 (XPS) 测试

本研究所用的 X-射线光电子能谱仪的型号是带有半球电子能量分析仪的 ESCALAB 250, 所用的 X-射线源是 $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV). 样品均采用约 5 μm 的透明层二氧化钛薄膜. 电子的起飞角为 90°, 扫描步距为 0.1 eV. 获得的 XPS 谱图以 Ti ($2p_{3/2}$) 的结合能为 458.6 eV 进行校正.

2 结果与讨论

结合钴基电解质, 分别基于 C239、C106 以及他们共混染色制备了 3 种电池. 电池的制备过程详见实验部分. 如图 2 所示, 我们首先测试了这 3 种电池的光电流活动谱. 相对于纯 C106 染色的电池, 基于 C106 与 C239 共染色的电池在约 400 ~ 700 nm 光谱范围内表现出明显高的外量子效率, 而在其他光谱区域几乎没有区别. 通过测试基于这 3 种电池对应的 7 μm 透明层电池波长依赖的吸收百分比 (图 3) 发现, 基于 C106 和 C239 共染色的电池只是在约 410 ~ 510 nm 的光谱范围内表现出较强的吸收, 这主要是由于 C239 染料在该区域内具有较强的吸收特性, 此种光吸收的增强有利于提高电池的外量子效率. 然而, 相对于 C106 与 C239 共染色的器件, 基于 C106 染色的电池在约 510 ~ 800 nm 光谱范围内表现出更强的光

吸收,这主要是由于 C239 共染色剂的引入降低了 C106 在二氧化钛薄膜上的负载量,而 C239 染料在该区域内的吸收相对较弱.基于以上分析,可以推断相对于纯 C106 染色的器件,C239 共染色剂的引入除了带来光吸收的变化,还可能对器件 TiO_2 /染料/电解质界面电荷转移动力学过程如电子注入、染料再生及电荷复合产生重要的影响.

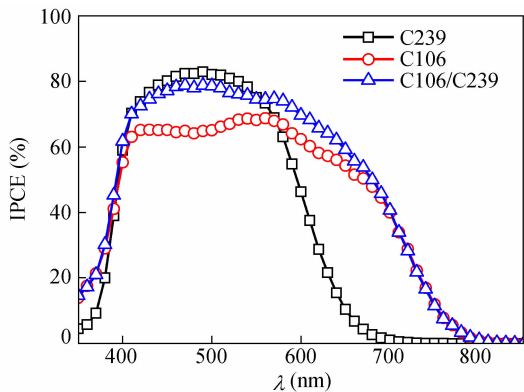


Fig. 2 Photocurrent action spectra

The aperture area of the metal mask is 0.160 cm^2 . An antireflection film was adhered to the testing cell during measurements.

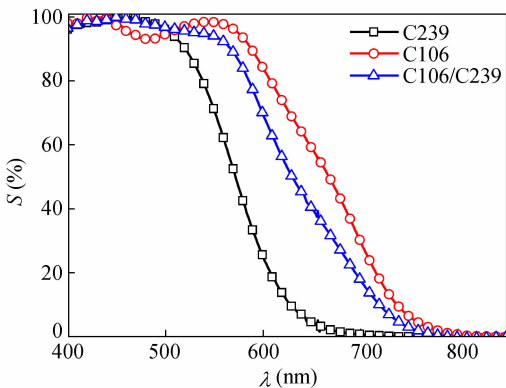


Fig. 3 Absorption percentage of a cell possessing a transparent $7 \mu\text{m}$ thick mesoporous titania film grafted with C239 or C106 or C106 and C239 mixture in contact with the electrolyte for cell fabrication

首先借助纳秒激光闪光光解技术^[17],利用含有 0.1 mol/L LiTFSI 与 0.5 mol/L TBP 的乙腈溶液作为惰性电解质,通过测试分别基于 C106 染色、C106 与 C239 共染色的 2 种电池中 C106 氧化态染料的起始吸收强度来考察 C239 的引入对器件 TiO_2 /染料/电解质界面激子解离效率的影响^[18].为了避开 C239 染料的吸收干扰,在 C106 与 C239 共染色器件的瞬态吸收动力学测试中选用的激发波长为 715 nm (C239 染料在此波长的

吸收可以忽略),基于 C106 染色的样品的激发波长选用 720 nm .此外,综合考虑 C106 的基态与氧化态吸收光谱^[19]及我们的光电倍增管检测器的灵敏度,我们选用的探测波长为 765 nm ,并通过精确的控制激发光的波长与通量保证 2 种样品在测试过程中具有类似的载流子分布.

如图 4 所示,2 种样品的瞬态吸收动力学曲线均表现出双相特征,包括在亚微秒尺度内的快速衰减及毫秒尺度内的慢衰减过程.前面的快速过程可能是由三线态 C106 的发光或者分子内电荷转移引起的激发态衰减^[20],而后面的慢过程主要归因于氧化态染料的吸收衰减.很明显,基于 C106 与 C239 共染色器件的初始吸收强度明显高于单独使用 C106 染色的器件(大约高 30%),表现出更高的激子解离效率,有效地提高了器件外量子效率.这一结果表明,相对于纯 C106 染色的器件,C239 的引入减弱了二氧化钛表面 C106 的 π - π 堆砌,从而有效抑制了因分子间电荷转移而导致的激子淬灭.

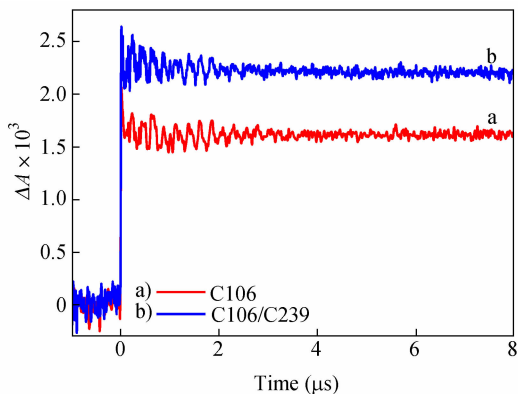


Fig. 4 Kinetic absorption traces of $12 \mu\text{m}$ thick, dye-coated titania films in contact with an inert electrolyte composed of 0.1 mol/L LiTFSI and 0.5 mol/L TBP in acetonitrile

我们进一步利用纳秒瞬态吸收光谱测量考察氧化态染料与二氧化钛中光诱导注入电子及钴基电解质中的电子给体之间的双通道电荷转移反应动力学,该双通道电荷转移动力学过程的竞争对器件外量子效率具有重要的影响^[21,22].其中,通过测量基于惰性电解质的电池瞬态吸收衰减动力学(图 5 中的衰减曲线 a, c),从而计算得到二氧化钛中的光诱导注入电子与氧化态染料分子之间的复合反应的平均寿命.吸收衰减曲线 a, c 可以通过拉伸指数函数 $\Delta A \propto A_0 \exp[-(t/\tau)^\alpha]$ 拟合,其中 A_0 代表指前因子, α 是拉伸指数, τ 表示表观寿命.利用伽玛函数 $\Gamma(x)$,光诱导注入电子与氧

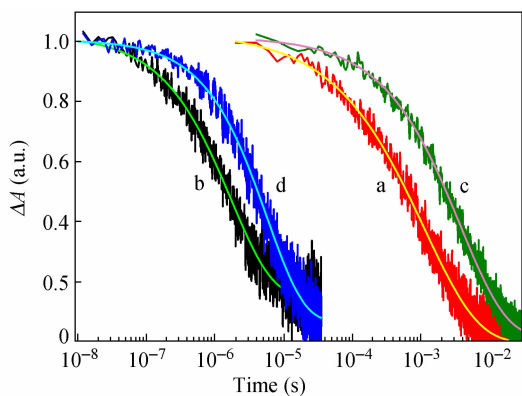


Fig. 5 Kinetic absorption traces of 12 μm thick, dye-coated titania films in contact with the inert (a, c) and realistic (b, d) electrolytes

Probe wavelength: 765 nm; Laser pulse fluence and excitation wavelength: 44 $\mu\text{J cm}^{-2}$ at 720 nm for cell with C106 alone (traces a and b), and 53 $\mu\text{J cm}^{-2}$ at 715 nm for cell with C106 and C239 coadsorption (traces c and d). The smooth lines are stretched exponential fits over the raw data obtained by averaging 800 laser shots.

化态染料分子之间的复合反应的平均寿命 $\langle \tau \rangle$ 可以通过 $\langle \tau \rangle = (\tau/\alpha) \Gamma(1/\alpha)$ 计算得到^[23], 基于 C106 染色的器件为 1.9 ms, 而基于 C106 与 C239 共染色的器件为 5.1 ms. 很明显, C239 的引入有效地减慢了光诱导注入电子与氧化态染料分子之间的复合反应速率, 这可能是由于 C239 的引入使二氧化钛表面吸附的 C106 分子更加直立, 增大了其氧化态空穴分布的主要部分-硫氰酸根配体与二氧化钛表面的距离, 从而增大了该电荷复合反应的电子隧穿距离. 这一现象在使用其他的共吸附剂如鹅去氧胆酸时同样被观察到^[20].

然而, 当使用真实电解质取代惰性电解质时, 基于 C106 染色及 C106 与 C239 共染色的器件均表现出明显加快的吸收衰减(图 5 的衰减曲线 b、d), 这一现象表明电解质中的三(1,10-邻菲罗啉)合钴(II)离子与氧化态染料发生了快速电荷转移反应. 利用前面提到的计算方法, 该电子转移反应的平均寿命可以计算得到, 基于 C106 染色的器件为 2.1 μs , 而基于 C106 与 C239 共染色的器件为 6.8 μs . 很明显, C239 的引入同样减慢了氧化态染料与电解质中的电子给体之间空穴转移速率, 这可能是由于具有三维立体位阻结构 C239 染料阻碍了电解质中的三(1,10-邻菲罗啉)合钴(II)离子靠近 C106 的空穴分布片段造成的. 尽管 C239 的引入同时减慢了氧化态染料与二氧化

钛中光诱导注入电子及钴基电解质中的电子给体之间的双通道电荷转移反应速率, 但对这 2 种器件的长程电荷分离效率(几乎都为 100%)并没有影响. 因此, C239 的引入虽然影响了氧化态染料与二氧化钛中光诱导注入电子及钴基电解质中的电子给体之间的双通道电荷转移反应动力学, 但并不影响器件的外量子效率.

如图 6 所示, 我们进一步通过测试这 3 种器件在模拟 AM1.5 太阳光辐照条件(100 mW cm^{-2})下的光电流密度-电压(j - V)特征曲线考察其器件性能, 详细的光伏参数列于表 1. 这 3 种器件的短路光电流密度(j_{sc})与之前外量子效率测试相一致, C106 与 C239 共染色的电池的短路光电流密度为 15.38 mA cm^{-2} , 明显大于单独使用 C106 (13.82 mA cm^{-2}) 或者 C239 (10.68 mA cm^{-2}) 染色的器件. 此外, 基于 C239 染色的器件表现出最高的开路电压 (923 mV), 基于 C106 与 C239 共染色的器件的开路电压 (V_{oc}) 为 883 mV, 明显高于单独使用 C106

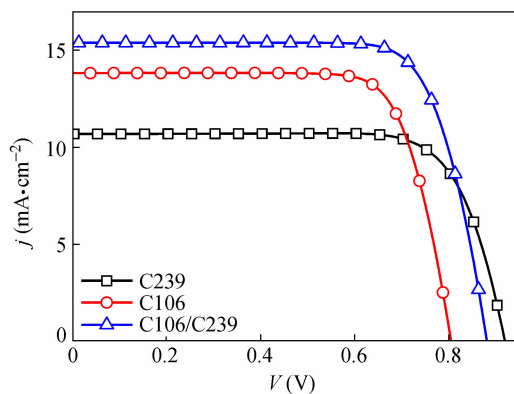


Fig. 6 j - V characteristics measured at an irradiation of 100 mW cm^{-2} AM1.5 sunlight

An antireflection film was adhered to the testing cell during measurements.

Table 1 Photovoltaic data measured under simulated AM1.5G conditions^a

Dye	V_{oc} (mV)	j_{sc} (mA cm^{-2})	FF	η (%)
C239	923	10.68	0.76	7.4
C106	808	13.82	0.76	8.5
C106/C239	883	15.38	0.76	10.3

^a The spectral distribution of our light resource simulates the AM1.5G solar emission (ASTM G173-03). Open-circuit photovoltage, V_{oc} ; short-circuit photocurrent density, j_{sc} ; fill factor, FF; and total power conversion efficiency, η . The validity of our data is further confirmed by comparing the overlap integral of the measured IPCE spectrum with the standard AM1.5G emission spectrum and the experimental j_{sc} , showing a less than 5% error.

染色的器件的 808 mV. 相对于单独使用 C106 染色的器件, C239 的引入同时提高了器件短路光电流与开路电压, 基于两种染料共染色的器件功率转换效率 (η) 达 10.3%.

考虑到器件短路光电流密度是在二氧化钛薄膜具有相当低电子浓度的条件下测试得到的, 此时的器件电荷复合流量显著减低, 因此可以认为短路光电流密度粗略正比于光生载流子的流量. 这种假设可以让我们通过测试不同光强下器件的 j - V 曲线并将 V_{oc} 对 j_{sc} 作图来比较相同 j_{sc} 条件下的 V_{oc} 变化(图 7). 显然, 在给定的 j_{sc} 条件下, 相对于纯 C106 染色的器件, 基于 C106 与 C239 共吸附的器件的 V_{oc} 明显提高, 而使用 C239 染色的器件具有最高的 V_{oc} . 一般来说, 对于一种给定的电解质, 器件 V_{oc} 的变化主要起源于二氧化钛中电子准费米能级的变化, 而这种变化主要由于二氧化钛的导带底和/或二氧化钛中的电子浓度变化引起的^[24-27]. 在给定的光生载流子流量下, 二氧化钛中的电子浓度取决于二氧化钛的电子与电解质中的电子受体和/或氧化态染料的界面复合速度. 因此, 我们进一步通过电荷提取与光电电压衰减测试来考察这 3 种器件的 V_{oc} 变化起源. 如图 8 所示, 在相同的偏压下, 纯 C106 染色的器件与 C106 和 C239 共染色的器件具有相似电子浓度, 而纯 C239 染色的器件的电子浓度稍微增大. 这一结果表明, 虽然 C239 染色的器件表现出较低的二氧化钛导带底, 但相对于纯 C106 染色的器件, 将 C106 与 C239 共染色并不引起器件的二氧化钛导带底移动. 然而, 如图 9 所示, 在相同电子浓度下,

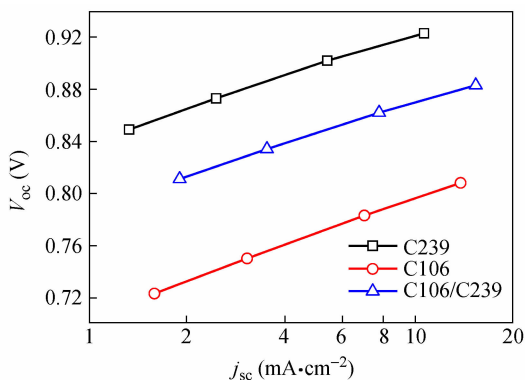


Fig. 7 Plots of open-circuit photovoltage as a function of short-circuit photocurrent density

Cells were tested using a metal mask with an aperture area of 0.160 cm². An antireflection film was adhered to the testing cell during measurements.

相对于纯 C106 染色的器件, 基于 C239 染色的器件的电荷复合寿命要长两个数量级, 基于 C106 与 C239 共染色的器件的电荷复合寿命也要长一个数量级. 因此, C239 染色的器件虽然具有相对较低的二氧化钛导带底仍表现出最高的 V_{oc} , C106 与 C239 共染色的器件也具有较高 V_{oc} .

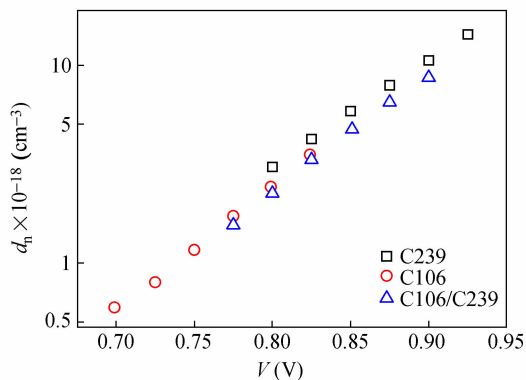


Fig. 8 Plots of extracted electron density in titania against open-circuit photovoltage

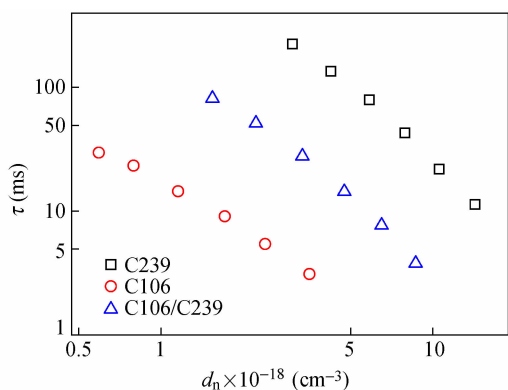


Fig. 9 Plots of electron lifetime as a function of extracted electron density

显然, 具有比较大的三维立体位阻的 C239 染料的引入有效抑制了二氧化钛中的电子与电解质中的电子受体之间的复合反应. 在前期的一些工作中, 人们将 XPS 测试得到的 Ti(2p_{3/2}) 信号的强度与二氧化钛中的电子与电解质中电子受体之间的复合反应快慢相关联^[8,28,29]. 因此, 我们进一步通过 XPS 测试考察这 3 种器件中的染料分子层对二氧化钛中的电子逃逸到真空的阻挡能力. 如图 10 所示, 相对于 TiO₂ 空白衬底, 这 3 种染色薄膜的 Ti(2p_{3/2}) 信号强度明显减弱, 并且基于 C239 染色的薄膜最弱, 基于 C106 染色的薄膜最强, 二者共染色的薄膜居于中间, 这和前面光电衰减实验测得的电子寿命变化趋势相一致. 这一结

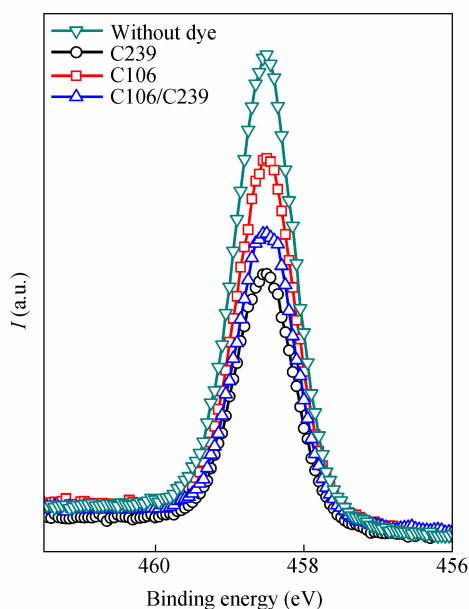


Fig. 10 The Ti ($2p_{3/2}$) photoelectron signal originating the titania substrate

The intensity of Ti ($2p_{3/2}$) signal is related to the charge recombination reaction between the electron in the titania and electron acceptor in the electrolyte.

果表明,具有比较大的三维立体位阻结构的C239

染料能在二氧化钛薄膜表面形成有效阻挡具有大体积的外球电子转移特性的电子媒介体靠近二氧化钛表面,从而抑制界面电荷复合。

3 结论

基于邻菲罗啉钴氧化还原电对,我们利用高吸收系数的钌基染料与具有三维立体结构的有机给受体染料对二氧化钛薄膜进行共染色,获得了模拟 AM1.5 太阳光辐照条件下功率转换效率达 10.3% 的染料敏化太阳电池. 相对于纯多吡啶钌染料染色的器件,这种三维立体结构的有机给受体染料的引入同时提高了器件的光电流与光电压. 瞬态吸收光谱测试表明,引入三维立体结构的有机染料改善了界面激子解离效率,有效提高了器件的外量子效率. 此外,瞬态吸收与光电压衰减测试发现基于这种共染色的器件二氧化钛中的电子与电解质中的电子受体及氧化态染料之间的界面电荷复合被有效抑制. 本文展示的这种三维立体结构染料对 TiO_2 /染料/电解质界面电荷产生及复合的影响规律为进一步高性能材料设计提供了科学线索.

REFERENCES

- O' Regan B, Grätzel M. *Nature*, 1991, 353: 737 ~ 740
- Hardin B E, Snaith H J, McGehee M D. *Nat Photonics*, 2012, 6: 162 ~ 169
- Daeneke T, Kwon T H, Holmes A B, Duffy N W, Bach U, Spiccia L. *Nat Chem*, 2011, 3: 211 ~ 215
- Feldt S M, Gibson E A, Gabrielsson E, Sun L, Boschloo G, Hagfeldt A. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16714 ~ 16724
- Tsao H N, Burschka J, Yi C, Kessler F, Nazeeruddin M K, Grätzel M. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4921 ~ 4924
- Yum J H, Baranoff E, Kessler F, Moehl T, Ahmad S, Bessho T, Marchioro A, Ghadiri E, Moser J E, Yi C, Nazeeruddin M K, Grätzel M. *Nat Commun*, 2012, 3: 631
- Bai Y, Yu Q, Cai N, Wang Y, Zhang M, Wang P. *Chem Commun*, 2011, 47: 4376 ~ 4378
- Cao Y, Cai N, Wang Y, Li R, Yuan Y, Wang P. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8282 ~ 8286
- Yella A, Lee H W, Tsao H N, Yi C, Chandiran A K, Nazeeruddin M K, Diau E W G, Yeh C Y, Zakeeruddin S M, Grätzel M. *Science*, 2011, 334: 629 ~ 634
- Tsao H N, Yi C, Moehl T, Yum J H, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Grätzel M. *Chem Sus Chem*, 2011, 4: 591 ~ 594
- Zong X, Liang M, Fan C, Tang K, Li G, Sun Z, Xue S. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 11241 ~ 11350
- Cao Y, Bai Y, Yu Q, Cheng Y, Liu S, Shi D, Gao F, Wang P. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6290 ~ 6297
- Xu M, Zhang M, Pastore M, Li R, De Angelis F, Wang P. *Chem Sci*, 2012, 3: 976 ~ 983
- Xu M, Zhou D, Cai N, Liu J, Li R, Wang P. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4735 ~ 4742
- Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, Charvet R, Humphry-Baker R, Grätzel M. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 14336 ~ 14341
- Liu J, Li R, Si X, Zhou D, Shi Y, Wang Y, Jing X, Wang P. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 1924 ~ 1928
- Porter G. *Proc R Soc Lond A*, 1950, 200: 284 ~ 300
- Moser J E, Wolf M, Lenzmann F, Grätzel M. *Z Phys Chem*, 1999, 212: 85 ~ 92
- Yu Q, Wang Y, Yi Z, Zu N, Zhang J, Zhang M, Wang P. *ACS Nano*, 2010, 4: 6032 ~ 6038
- Morandeira A, Lopez-Duarte I, O' Regan B C., Martinez-Diaz M V, Forneli A, Palomares E, Torres T, Durrant J R. *J Mater Chem*, 2009, 19: 5016 ~ 5026
- Haque S A, Tachibana Y, Willis R L, Moser J E, Grätzel M, Klug D R, Durrant J R. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 538 ~ 547

- 22 Ardo S, Meyer G J. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 115 ~ 164
- 23 Anderson A Y, Barnes P R F, Durrant J R, O' Regan B C. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2439 ~ 2447
- 24 O' Regan B C, Durrant J R. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1799 ~ 1808
- 25 Fabregat-Santiago F, Garcia-Belmonte G, Mora-Seró I, Bisquert J. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 9083 ~ 9118
- 26 Clifford J N, Martínez-Ferrero E, Polomares E. *J Mater Chem*, 2012, 22: 12415 ~ 12422
- 27 Stergiopoulos T, Falaras P. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 616 ~ 627
- 28 Marinado T, Hahlin M, Jiang X, Quintana M, Johansson E M J, Gabrielson E, Plogmaker S, Hagberg D P, Boschloo G, Zakeeruddin S M, Grätzel M, Siegbahn H, Sun L, Hagfeldt A, Rensmo H. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 11903 ~ 11910
- 29 Cai N, Li R, Wang Y, Zhang M, Wang P. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 139 ~ 147

THE COBALT-BASED DYE-SENSITIZED SOLAR CELL COSENSITIZED WITH POLYPYRIDYL RUTHENIUM AND ORGANIC DYES

Jing Zhang, Lin Yang, Min Zhang, Peng Wang

*(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)*

Abstract The development of outer-sphere electron mediators featuring low Femi-level brings forth a key advance of performance for dye-sensitized solar cells (DSCs). The judicious modulation of dye layer microstructure coated on the surface of titania to inhibit the interfacial charge recombination is one of the important research topics in the field based upon this rapid recombination device. In this paper, a high-absorptivity polypyridyl ruthenium sensitizer and a three-dimensional push-pull organic dye were employed to cosensitize the titania film. With respect to the cell involving pure ruthenium photosensitizer, the transient absorption spectrum measurements have disclosed that the employment of the three-dimensional organic dye can endow the cell with an improved efficiency of electron injection. Moreover, transient absorption and photovoltage decay measurements have revealed that this push-pull dye also confer the device with slower charge recombination of titania electrons with both photooxidized dye molecules and electron-donating species in electrolytes based upon the tris(1, 10-phenanthroline) cobalt (II/III) redox couple, resulting in an evidently improved open-circuit voltage from 808 to 883 mV. Furthermore, the electron injection efficiency improvement and charge recombination diminishment through modulating the microstructure of interfacial photoactive layer can also overcompensate the adverse impact of reduced light-harvesting, bringing forth an enhanced photocurrent output observed in current-voltage measurements, and an overall power conversion efficiency improvement from 8.5% to 10.3% at the 100 mW cm⁻², simulated AM1.5 conditions.

Keywords Solar cell, Dye, Charge transfer, Interfacial microstructure