

染料敏化纳米薄膜太阳能电池 电解质的优化

戴松元, 肖尚锋, 史成武, 陈双宏, 黄 阳, 孔凡太
胡林华, 潘 旭, 隋毅峰, 翁 坚, 王孔嘉
(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

摘要 探讨了小面积染料敏化纳米薄膜太阳能电池放大到大面积太阳能电池组件时, 各种电解质体系对电池性能的影响, 综合优化了各种电解质的性能, 同时与大面积电池(0.8 cm×18 cm)制作相结合, 获得符合电池各种性能要求的最佳配比的电解质体系. 光电转换效率可达到6.48%.

关键词 染料敏化; 太阳能电池; 电解质; 烷基咪唑碘

中图分类号 TK514 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2005)03-0518-04

自从 Grätzel 等^[1]研究染料敏化纳米薄膜太阳能电池(DSCs)取得突破性进展以来, 这类电池的发展很快. 目前, DSCs(面积<0.5 cm²)的光电转换效率已达到11.04%^[2]. 但是对于大面积、具有实用化意义的电池效率一直在5%左右(最高为5.9%)^[3], 面积大于100 cm²的电池尚未见报道.

在液体电解质的 DSCs 研究中, 常以乙腈(ACN)和沸点较高的戊腈(VN)及 3-甲氧基丙腈(MPN)为溶剂, 由于这些腈类化合物极性大、粘度和熔点低, 电化学稳定性好, 对 TiO₂ 膜及染料无影响. 还采用 4-叔丁基吡啶(TBP)和熔点较高的 4,4'-二叔丁基-2,2'-二联吡啶(DTBP)及 *N*-甲基苯并咪唑(NBI)作为常用的添加剂来抑制暗电流, 改善电池性能^[1,2]. 这些烷基咪唑碘盐中的烷基咪唑阳离子在纳米 TiO₂ 表面上发生多层吸附, 还可以提高电子在多孔膜中的扩散系数^[1,4,5].

我们在综合优化电解质的基础上, 获得光电转换效率达6.48%的大面积 DSCs, 改善了电池密封性能, 为 DSCs 的工业化奠定了基础.

1 实验部分

1.1 试 剂

所用试剂 ACN, VN, MPN, I₂, LiI 和 TBP 皆为 Fluka 公司 A. R. 级试剂.

1.2 电解质 4,4'-二叔丁基-2,2'-二联吡啶(DTBP)和烷基咪唑碘的合成

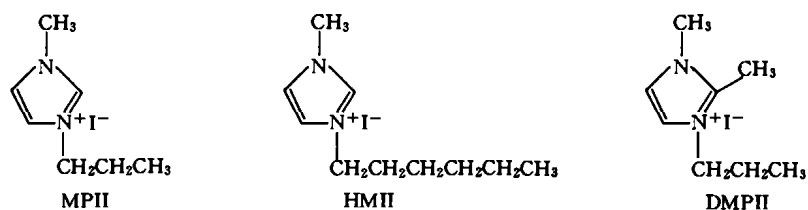
(1) DTBP 的合成: 将 4-叔丁基吡啶与适量催化剂 Pd/C 放入三颈瓶中, 加热回流至反应完全, 用无水乙醇将混合物稀释过滤、蒸干、升华提纯. (2) 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPII)和 1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII)的合成: 将 1,2-二甲基咪唑(1,2-DMI)提纯, 取 26.0 g 1,2-DMI 放入反应瓶中, 加入 69.9 g 碘丙烷于 40 mL 1,1,1-三氯乙烷中, 在 N₂ 气保护下, 用 65 °C 水浴加热 2~3 h, 反应结束后抽滤, 用三氯乙烷洗涤, 真空干燥. (3) 1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII)使用 1-甲基咪唑与碘丙烷按上述方法合成. (4) 1-甲基-3-己基咪唑碘(HMII)合成: 称取 17.7 g 1-甲基咪唑和碘已烷放入反应瓶中, 在 N₂ 气保护下, 于室温反应 14 h, 过夜后, 用水浴加热至 50 °C, 反应 7 h, 反应结束后冷却至室温, 用 50 mL 乙醚萃取 3 次, 真空干燥.

上述合成的 DTBP, DMPII, MPII 和 HMII 样品(结构见 Scheme 1), 经 600 MHz ¹H NMR(DMX-600, Bruker, Swiss)表征, 其纯度均满足太阳能电池所用电解质的要求.

收稿日期: 2004-04-01.

基金项目: 国家重点基础研究规划项目(批准号: G2000028207)资助.

联系人简介: 戴松元(1967年 出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事染料敏化纳米薄膜太阳能电池研究. E-mail: sydai@ipp.ac.cn



Scheme 1 Structures of alkylimidazolium iodide

1.3 纳米 TiO₂ 多孔膜的制备

用 Sol-gel 法, 以钛酸四异丙酯为原料, 调节水溶液的 pH 值, 获得澄清、透明溶胶. 调节高压釜热处理温度和时间, 获得直径为 10~50 nm 的 TiO₂ 颗粒, 凝胶经离心分离后, 加入一定量的添加剂, 获得丝网印刷 TiO₂ 浆料. 将其置于导电玻璃上, 经高温焙烧后获得纳米 TiO₂ 多孔薄膜^[6,7].

1.4 染料光敏化剂的合成

利用 4,4'-二甲基-2,2'-二联吡啶、三氯化钨和 DMF 等试剂, 按文献[2]的方法制备 N719 染料.

1.5 DSCs 的组装以及光伏特性的测试

将 1.3 节中烧结好的纳米 TiO₂ 多孔膜在染料溶液中浸泡一昼夜, 把它和涂有铂的导电玻璃用高分子薄膜密封, 真空灌注电解质, 密封. 制成 DSCs, 单条电池有效面积为 12.6 cm².

DSCs 光伏特性通过标准光源(300SQ, 中国科学院长春光机所制造, AM1.5)和数字源表(Keithley 2420, USA)测试. 光强通过标准单晶硅电池(国防 3004 校准实验室, 0035)校准.

2 结果和讨论

2.1 ACN 与 VN 和 ACN 与 MPN 混合溶剂中 ACN 含量对电池性能的影响

表 1 列出在不同 ACN 和 VN 比例下, 电池各种参数的变化情况. 由表 1 可看出, 随着 ACN 质量分数的减少, 填充因子(F_t)亦减少, 由纯 ACN 作为溶剂时的 0.65 减少到由纯 VN 作为溶剂时的 0.58. 这种变化是由于 ACN 和 VN 的粘度不同造成的, ACN 的粘度小于 VN, 因此, I₃⁻ 在 ACN 中的扩散系数比 VN 中的大, 而 I₃⁻ 在电解质溶液中的质量传输过程是影响太阳电池 F_t 和光电转换效率(η)的决定性因素之一. 开路电压(V_{oc})没有表现出较明显的变化规律. 短路电流密度(J_{sc})随 ACN 的含量变化也表现出一定的规律性, 混合溶剂的 J_{sc} 优于纯 ACN 或者 VN 单一溶剂. 随着 ACN 含量的变化, J_{sc} 也略有变化, 当 ACN 质量分数为 33% 时达到最佳, 为 14.10 mA/cm².

综合 V_{oc} , J_{sc} , F_t 和 η 的结果, 可知, 由纯 ACN 作为溶剂时表现出最佳的 η (6.48%). 以 ACN 和 VN 作为溶剂的电解质中, F_t 是影响电池效率的主要因素.

表 2 列出在不同的 ACN 含量下由 ACN 和 MPN 作为电解质混合溶剂时的电池各项性能参数. 从表 2 数据看出, F_t 也随 ACN 含量的减少而减少, 同表 1 相同, 这种变化是由于 ACN 和 MPN 的粘度不同造成的. J_{sc} 的变化规律也和表 1 类似, 仍是混合溶剂略优于单一溶剂, 同时在 ACN 质量分数为 33% 时表现出最佳的 J_{sc} (14.23 mA/cm²). 表 1 和表 2 的结果表明, F_t 对电池效率有重要影响.

Table 1 DSCs performance with different mass fractions of ACN to VN in electrolyte

$w(\text{ACN})(\%)$	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	F_t	$\eta(\%)$
100	0.72	13.80	0.65	6.48
83	0.73	13.80	0.63	6.39
67	0.72	14.07	0.61	6.15
50	0.71	14.09	0.60	5.95
33	0.71	14.10	0.60	5.96
17	0.70	14.08	0.58	5.73
0	0.70	13.77	0.54	5.22

Table 2 DSCs performance with different mass fractions of ACN to MPN in electrolyte

$w(\text{ACN})(\%)$	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	F_t	$\eta(\%)$
100	0.72	13.80	0.65	6.48
83	0.71	13.83	0.63	6.17
67	0.71	13.92	0.62	6.19
50	0.71	13.86	0.62	6.12
33	0.69	14.23	0.59	5.73
17	0.72	13.71	0.57	5.62
0	0.72	13.42	0.56	5.46

比较腈类溶剂可知, F_t 为主要因素, 而 ACN 为最佳溶剂. 但是, 由于 ACN 的沸点较低, 为 81.6 °C, 给电池密封带来困难. 因此选择具有较高沸点的 VN 或者 MPN 与 ACN 混合溶剂, 可降低电

池制做难度并改善电池密封性能.

2.2 碘浓度对电池性能的影响

表 3 列出 I_2 的浓度 (I_3^- 的浓度) 对电池各项性能的影响. 从表 3 可看出, 随着 I_2 浓度的增加 V_{∞} 没有表现出明显的规律性, 可见 I_2 的浓度对开路电压影响很小. J_{sc} 随 I_2 浓度增加而减少, I_2 浓度的增加导致 J_{sc} 减少, 这是由于暗电流增大造成的. I_2 的浓度增大, 暗电流相应也增大, 相应的电子复合也增强, 结果 I_2 浓度的增加造成了 J_{sc} 的减少.

从表 3 可以看出, 随着 I_2 浓度的增加, F_t 也表现出一定的变化规律. 这种变化规律可以解释为: I_3^- 浓度较低时, 受 I_3^- 在电池内部扩散控制, 铂电极上的稳态扩散电流密度不能满足要求, 需消耗一部分功率来弥补 I_3^- 的扩散控制, 因而 F_t 较低. 但随着 I_3^- 浓度的增加, 铂电极上的稳态扩散电流密度相应增大, 用于弥补 I_3^- 的扩散控制所消耗的功率减少, F_t 也有所增加. 但当 I_3^- 的浓度增加到一定程度后, 铂对电极上的稳态扩散电流密度已能满足要求, 这时再增加 I_3^- 的浓度, 则会增加 I_3^- 与 TiO_2 导带电子的复合, F_t 会有所下降. $[I_2]=0.1 \text{ mol/L}$ 时表现出最好的结果为 6.48%.

Table 3 The effect of I_2 concentration on DSCs performance

$c(I_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.03	0.05	0.07	0.09	0.10	0.11	0.13
V_{∞}/V	0.72	0.72	0.69	0.70	0.72	0.70	0.69
$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	14.52	14.38	14.46	14.18	13.80	14.07	13.96
F_t	0.58	0.60	0.63	0.64	0.65	0.63	0.64
$\eta(\%)$	6.09	6.27	6.32	6.36	6.48	6.22	6.15

2.3 DMPII 浓度和不同的烷基咪唑碘盐对电池性能的影响

表 4 列出以 ACN 作为溶剂, DMPII 的浓度对电池性能参数的影响. 从表 4 可看出, 在 DMPII 的浓度低于 0.6 mol/L 时, J_{sc} 随 DMPII 浓度的增加而明显增加. 原因是 I^- 浓度提高可加快氧化态染料的还原速率. 由于 $DMPI^+$ 在 TiO_2 表面上的多层吸附, 提高电子在 TiO_2 中的扩散系数可使 J_{sc} 增加. 继续提高 DMPII 的浓度, 溶液的粘度增大, I^- 和 I_3^- 的扩散速率下降, 从而导致 J_{sc} 降低. F_t 的变化亦遵循相同的规律. 综合各因素对电池效率的影响, $[DMPII]=0.6 \text{ mol/L}$ 时, η 达到最佳值.

Table 4 Effect of concentration of DMPII on DSCs Performance

$[DMPII]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8
$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	2.23	11.21	13.67	13.80	13.82	13.81
V_{∞}/V	0.57	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
F_t	0.32	0.41	0.61	0.65	0.63	0.64
$\eta(\%)$	0.41	3.34	6.10	6.48	6.46	6.47

表 5 中列出 MPPII, HMPII 和 DMPII 等 3 种不同的烷基咪唑碘盐对电池性能的影响. 从表 3 可看出, MPPII, HMPII 和 DMPII 对 F_t 的影响都较小, 且基本一致. 比较 J_{sc} 可看出, MPPII 的 J_{sc} 小于其余两者, 约为 0.45 mA/cm^2 , HMPII 和 DMPII 的 J_{sc} 相近, 但是 DMPII 比 HMPII 稍高. HMPII 由于含有较长的烷基链, 在 TiO_2 表面多层吸附后, 其对 TiO_2 的导带电子与 I_3^- 复合的抑制作用较强. 比较而言, MPPII 的效果较差, DMPII 和 HMPII 的 η 基本一致, 但是 DMPII 稍好, 其 J_{sc} 比 HMPII 高.

Table 5 The effect of different alkylimidazolium iodide on DSCs performance*

Compound	V_{∞}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	F_t	$\eta(\%)$
MPPII	0.72	13.31	0.64	6.23
HMPII	0.73	13.74	0.65	6.48
DMPII	0.72	13.80	0.65	6.48

* $c(\text{Alkylimidazolium iodide})=0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.4 TBP 浓度和不同的吡啶类衍生物对电池性能的影响

表 6 列出的是 TBP 的浓度对电池性能的影响. 从表 6 可以看出, 随着 TBP 浓度的变化, J_{sc} 无明显变化; 而 V_{∞} 和 F_t 有较大变化. 文献[2,8]指出, TBP 的作用是吸附在 TiO_2 表面的 $Ti(IV)$ 原子上,

Table 6 The dependence of concentration of TBP on DSCs performance

$[TBP]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	13.77	13.75	13.80	13.77	13.72
V_{∞}/V	0.55	0.67	0.72	0.71	0.70
F_t	0.56	0.65	0.65	0.63	0.60
$\eta(\%)$	4.24	5.57	6.48	6.44	6.42

减少了 I_3^- 和 TiO_2 导带电子复合的几率,即降低了暗电流,从而提高了 V_{oc} 和 F_1 . 当 TBP 的浓度为 0.5 mol/L 时,可认为 TBP 在 TiO_2 表面上的吸附量已达到饱和,继续增加 TBP 的浓度,溶液的粘度增加, I^- 和 I_3^- 的扩散速率降低,相应降低了 J_{sc} .

表 7 列出 DTBP, TBP 和苯并咪唑(BI)对电池性能的影响. 比较 DTBP 和 TBP 可知, DTBP 的 J_{sc} 比 TBP 高出 1.1 mA/cm². 但 DTBP 的 V_{oc} 比 TBP 低近 0.1 V. 综合比较, DTBP 和 TBP 两者性能接近, TBP 略优于 DTBP. 比较 BI 和 TBP 可以看出, 两者的 J_{sc} 和 V_{oc} 无明显区别, 但是 BI 的 F_1 远低于 TBP, 由于 F_1 的差异, 使得

BI 的 η 小于 TBP, 相对减小约 19.3%. 从表 7 中数据可看出, 吡啶类衍生物 TBP 效果最好, 使电池的光电转换效率达到 6.48%.

Table 7 The effect of different additives on DSCs performance

Additive*	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	F_1	$\eta(\%)$
DTBP(0.25 mol/L)	0.65	14.90	0.64	6.31
BI(0.4 mol/L)	0.74	13.25	0.53	5.23
TBP(0.5 mol/L)	0.72	13.80	0.65	6.48

* DTBP: 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridyl; BI: benzoimidazole; TBP: 4-*t*-butyl pyridine.

3 结 论

通过上述实验详细比较了几种太阳能电池电解质中溶剂和添加剂对电池各项性能参数的影响, 得出: (1) 以纯 ACN 作为溶剂时, 电池效率最高. 考虑到制备工艺及密封问题, 以 VN 或 MPN 与 ACN 的混合溶剂为最佳. (2) $[I_2]=0.1$ mol/L 为最佳. I_2 浓度的提高可以提高填充因子, I_2 浓度继续升高则会降低电流, 实验证明, 0.1 mol/L 是 I_2 浓度的最佳条件. (3) DMPII 和 HMII 效果接近, 以 DMPII 为佳, MPII 较前两者差. DMPII 的最佳浓度为 0.6 mol/L. (4) TBP 对电池的作用优于 BI 和 DTBP. TBP 的最佳浓度为 0.5 mol/L.

参 考 文 献

- [1] Hagfeldt A., Gratzel M.. Chem. Rev. [J], 1995; 49—68
- [2] Grätzel M.. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry [J], 2004; 3—14
- [3] O'Regan B., Gratzel M.. Nature [J], 1991; 737—739
- [4] Wataru Kubo, Takayuki Kitamura, Kenji Hanabusa *et al.*. Chem. Commun. [J], 2002; 374—375
- [5] Shingo Kambe, Shogo Nakade, Takayuki Kitamura *et al.*. J. Phys. Chem. B [J], 2002; 2967—2972
- [6] HU Lin-Hua(胡林华), DAI Song-Yuan(戴松元), WANG Kong-Jia(王孔嘉). Acta Physica Sinica(物理学报) [J], 2003; 2135—2139
- [7] Spaeth M., Roosmalen J. V., Sommeling P. *et al.*. 3rd WCPEC[C], Osaka, Japan, 2003;
- [8] Liu Y., Anders Hagfeldt, Xiao X. R. *et al.*. Solar Energy Material and Solar Cells [J], 1998; 267—281

Electrolyte Optimization in Dye-sensitized Solar Cells

DAI Song-Yuan*, XIAO Shang-Feng, SHI Cheng-Wu, CHEN Shuang-Hong, HUANG Yang,
KONG Fan-Tai, HU Lin-Hua, PAN Xu, SUI Yi-Feng, WENG Jian, WANG Kong-Jia
(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract The different electrolytes, including the solvent and solution in electrolyte, and their effect on the performance of dye-sensitized solar cells were investigated. The electrolytes were optimized according to the performance of dye-sensitized solar cells. The optimized electrolyte in dye-sensitized solar cells module was achieved, and the photon-electric conversion efficiency is 6.48% for DSCs with the size of 0.8 cm×18 cm, when ACN was used as the solvent in the electrolyte(0.1 mol/L I_2 , 0.1 mol/L LiI, 0.5 mol/L TBP and 0.6 mol/L DMPII).

Keywords Dye-sensitization; Solar cells; Electrolyte; Alkylimidazolium iodide (Ed.: S, X)