

染料敏化纳米薄膜太阳能电池中 DMPII 浓度的优化*

史成武^{1,2} 戴松元¹ 王孔嘉¹ 郭力¹ 潘旭¹ 孔凡太¹ 胡林华¹⁽¹⁾ 中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031; ⁽²⁾ 合肥工业大学化工学院,合肥 230009)

摘要 利用超微铂电极和循环伏安法及电化学阻抗谱研究了在 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPII)的 3-甲氧基丙腈(MePN)溶液中 I_3^- 和 I^- 的氧化还原行为,并对比了由不同浓度的 I_2 和 DMPII 组成的电解质溶液,其染料敏化纳米薄膜太阳能电池(DSCs)的光伏性能.发现以 MePN 为溶剂,含 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DMPII、 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ I_2 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiI 和 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 4-叔丁基吡啶的电解质溶液,其 DSCs 的短路光电流密度为 $16.67 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、开路电压为 0.69 V 、填充因子为 0.70 、光电转换效率达 8.08% .

关键词: 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘, 氧化还原, 染料敏化, 太阳能电池

中图分类号: O646, TK514

1991 年 Grätzel 等人^[1]利用自己合成的联吡啶钌(II)配合物染料和纳米多孔 TiO_2 薄膜制备的染料敏化纳米薄膜太阳能电池(以下简称为 DSCs),获得了 7.1% 的光电转换效率,十多年来, DSCs 的研究进展很快^[2-10]. DSCs 主要是由染料敏化纳米 TiO_2 光阳极、电解质和对电极三部分组成,其中纳米多孔 TiO_2 薄膜的膜厚通常为 $10 \mu\text{m}$,且对于 $10 \mu\text{m}$ 的纳米多孔 TiO_2 薄膜而言,液体电解质溶液中相应的 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMPII)最适宜的浓度是 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,碘的最适宜浓度是 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. DMPII 易溶于 3-甲氧基丙腈(MePN),且其浓度达到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,溶液的电导率最大.理论上讲, DSCs 电解质溶液中游离的 I^- 浓度越高,氧化态染料的还原再生就越快,也就越有利于染料对光的吸收和减少氧化态染料与 TiO_2 导带电子的复合.因此,系统地研究 DMPII 的浓度对 I_3^- 和 I^- 氧化还原行为的影响是十分必要的.本文利用超微铂电极和循环伏安法及电化学阻抗谱研究了 I_3^- 和 I^- 在以 3-甲氧基丙腈为溶剂的 DMPII 溶液中的氧化还原行为,并对比了由不同浓度的 I_2 (实际上是 I_3^-) 和 DMPII 组成电解质溶液的 DSCs 光伏性能.

1 实验部分

1.1 试剂

无水碘化锂(LiI)、碘(I_2)、4-叔丁基吡啶(TBP)和

3-甲氧基丙腈购买于 Fluka 公司,使用时未进一步纯化. 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘是由 1,2-二甲基咪唑(Aldrich)和碘丙烷(Fluka)合成的^[11],其纯度用 $600 \text{ MHz } ^1\text{H NMR}$ (DMX-600, Bruker, Switzer-land) 进行表征,符合使用要求.所用溶剂无水乙醇为 AR 级,水为一次蒸馏水.

1.2 DSCs 的制作

先用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 胶体溶液并配成浆料^[9,10],再用平面丝印机将 TiO_2 浆料印刷到经激光刻划仪(Universal Laser Systems, Inc, USA M-300 型)刻划分割并清洗干净的导电玻璃($\text{SnO}_2:F$, TEC-8, LOF)的导电面上,每块 TiO_2 浆料的面积约为 0.25 cm^2 ,在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 的空气气氛下烧结 30 min 可得纳米 TiO_2 多孔薄膜,膜厚控制在 $15 \mu\text{m}$ 左右.接着在这层纳米 TiO_2 多孔薄膜上继续印刷和烧结一层约 $4 \mu\text{m}$ 厚、粒径 400 nm 的 TiO_2 大颗粒反射层,于 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 的空气气氛下烧结 30 min .然后,待 TiO_2 膜冷却到 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,立即浸入 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 联吡啶钌染料[顺二硫氰根-双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)合钌(II)]的无水乙醇溶液中,放置过夜,电极表面残存的染料用无水乙醇冲洗除去.将 H_2PtCl_6 溶液喷涂到导电玻璃的导电面上并在空气中于 $410 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 20 min ,即可得到铂对电极.用密封膜(Surlyn, Dupont)将该铂对电极和染料敏化 TiO_2 光阳极粘接在一起.电解质溶液可通过铂对电极上事先打出的小孔注

人,并用密封膜和玻璃将其密封,组成四个小电池.最后用黑色遮光纸贴在 TiO₂ 光阳极的外表面,使每个小电池 TiO₂ 光阳极的光照面积为 0.09 cm².

1.3 测试方法

用轮廓仪 (XP-2, Ambios Technology Inc, USA) 测量所得纳米 TiO₂ 多孔薄膜的膜厚;由电导率仪 (DDSJ-308A, 雷磁, 上海精密科学仪器有限公司) 和铂黑电导电极 (DJS-1C) 测量溶液的电导率.

溶液的循环伏安图和电化学阻抗谱是通过电化学工作站 (CHI660A, CH Instruments, Inc. USA) 来测量.循环伏安测量是用两电极体系,以半径为 5 μm 的铂超微圆盘电极 (CHI107) 作工作电极,半径为 1 mm 的铂圆盘电极作为对电极和参比电极,采用扫描速率 (5 mV·s⁻¹) 以获得稳态伏安特性曲线.电化学阻抗谱的测量是用铂黑电导电极 (DJS-1C, 上海雷磁) 构成测量池,阻抗测量的频率范围为 1 Hz~10 kHz,偏压为 0 V,正弦扰幅为 ±10 mV.每个样品测量后,须将铂黑电导电极用无水乙醇清洗,再用蒸馏水浸泡过夜.

太阳能电池的光伏性能是用太阳模拟器 (氙灯, 300SQ, AM (air mass number) 1.5^[3], 100 mW·cm⁻², 光斑面积 30 cm×30 cm, 光强不均匀性小于 3%, 中国科学院长春光机所) 和数据源表 (Keithley 2420, USA) 来测量,测试过程和数据输出是通过 Testpoint 软件自动完成.光强的标定是通过标准单晶硅电池 (国防 3004 校准实验室, 编号:0035) 来校准.

2 结果与讨论

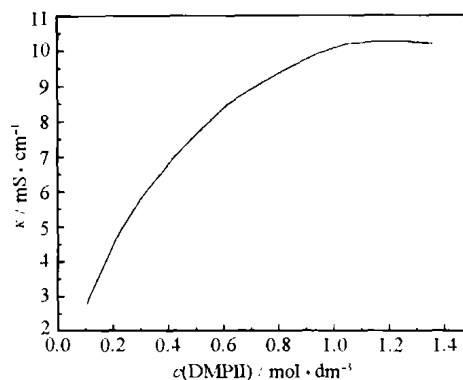


图 1 DMPII 在 MePN 中的浓度与溶液电导率之间的关系

Fig.1 The relationship between the ionic conductivity and the concentration of DMPII in MePN at 20 °C

2.1 DMPII 的浓度与电导率的关系

图 1 为 DMPII 在 MePN 中的浓度与电导率的关系.从图中可以看出,当 DMPII 的浓度超过 1.0 mol·dm⁻³ 后,虽然 DMPII 在 MePN 中仍能溶解,但溶液的电导率不再增大.说明 DMPII 的浓度为 1.0 mol·dm⁻³ 时,溶液中游离的 I⁻ 浓度较高.游离的 I⁻ 浓度高,对氧化态染料的还原再生有利,从而有利于提高 DSCs 的性能.所以,在 MePN 中,DMPII 的最佳浓度为 1.0 mol·dm⁻³.

2.2 DMPII 浓度对 I₃⁻ 和 I⁻ 氧化还原行为的影响

图 2 为含不同浓度 DMPII 和不同浓度 I₂ 的 MePN 溶液在 25 °C 时的稳态循环伏安图.根据阳极和阴极稳态扩散电流 (i_s) 和公式 $i_s = 4nFDr_0c$ 即可计算出 I⁻ 和 I₃⁻ 在 MePN 溶液中于 25 °C 时的表观扩散

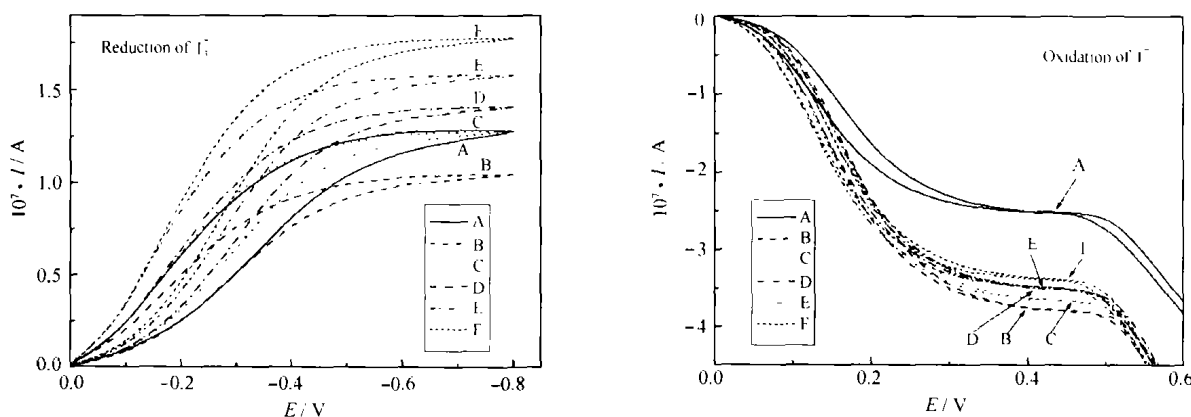


图 2 含不同浓度的 DMPII 和 I₂ 的 MePN 溶液的稳态循环伏安图

Fig.2 Steady-state voltammograms of solutions with DMPII and iodine in MePN at 25 °C

Initial E=0.70 V, high E=0.70 V, low E=-0.80 V, scan rate 5 mV·s ⁻¹						
Solution	A	B	C	D	E	F
c(DMPII)/mol·dm ⁻³	0.60	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
c(I ₂)/mol·dm ⁻³	0.10	0.10	0.12	0.135	0.15	0.17

表 3 由电解质溶液 A~E 组成的 DSCs 的光伏性能

Table 3 Photovoltaic performance of DSCs with electrolytes A~E*

Solution	$J_{sc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$\eta(\%)$
A	16.13	0.69	0.68	7.49
B	16.67	0.70	0.64	7.50
C	16.76	0.69	0.70	8.08
D	16.41	0.68	0.68	7.56
E	16.04	0.68	0.67	7.29

*The other components of electrolytes are the same ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiI}$, $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ TBP}$, in MePN).

J_{sc} : short circuit photocurrent density; V_{oc} : open circuit voltage;

FF: fill factor; η : photoelectric conversion efficiency

吸附已达到饱和。

2.3 含 DMPII 的 DSCs 的光伏性能

表 3 列出了由不同浓度的 DMPII 和不同浓度的 I_2 组成的电解质溶液, 其 DSCs 的光伏性能参数. 图 5 为电解质溶液 A 和 C 组成的 DSCs 的光电流与电压特性曲线. 从中可以看出, 当 I_2 的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, DMPII 的浓度由 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 增大到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, DSCs 的短路光电流密度增大, 填充因子减小. 前者是由于 DMPII 的浓度增大, 界面传输电阻 R_c 减小, 所以短路光电流密度增大. 后者是由于 DMPII 的浓度增大, I_3^- 的表观扩散系数下降, 所以填充因子减小. 保持 DMPII 的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 提高 I_2 的浓度, 发现在 I_2 的浓度为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, DSCs 的光电转换效率最高. 如果再提高 I_2 的浓度, 由于 I_3^- 的扩散控制过程已不再是制约 DSCs 光伏性能的主要因素, 而此时 I_3^- 与 TiO_2 导带电子的复合增多, 所以 DSCs 的光电转换效率反而下降.

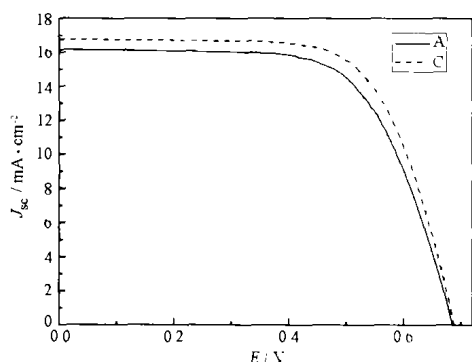


图 5 由电解质溶液 A 和 C 组成的 DSCs 的光伏特性曲线

Fig.5 Photocurrent-voltage characteristics of DSCs with electrolyte A and C

3 结论

利用超微铂电极和循环伏安法及电化学阻抗谱研究了在 DMPII 的 MePN 溶液中 I_3^- 和 I^- 的氧化还原行为, 计算了 25°C 时 I^- 和 I_3^- 在 MePN 溶液中的表观扩散系数, 发现保持 DMPII 的浓度一定, 改变 I_2 的浓度, I_3^- 的扩散系数基本不变, I^- 的扩散系数略有减小. 此外, 适当提高电解质溶液中 I^- 和 I_2 的浓度, 可降低电极反应的界面传输电阻.

以 MePN 为溶剂, 含 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DMPII、 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ I_2 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiI 和 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBP 的电解质溶液, 其 DSCs 的短路光电流密度为 $16.76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开路电压为 0.69 V , 填充因子为 0.70 , 光电转换效率达 8.08% .

References

- O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature*, **1991**, **353**: 737
- Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 49
- Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 6382
- Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S.M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G.B.; Bignozzi, C.A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 1613
- Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 1166
- Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J.E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature*, **1998**, **395**: 583
- Huang, C.H.; Li, F.Y.; Huang, Y.Y. *Ultrathin films for optics and electronics*. Beijing: Peking University Press, 2001: 378 [黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001: 378]
- Zhang, L.; Ren, Y.J.; Zhang, Z.C.; Fang, S.B.; Tian, H.; Cai, S.M. *Chem. J. Chinese Universities*, **2001**, **22**(7): 1105 [张莉, 任焱杰, 张正诚, 方世碧, 田禾, 蔡生民. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(7): 1105]
- Dai, S.Y.; Wang, K.J. *Chin. Phys. Lett.*, **2003**, **20**: 953 [戴松元, 王孔嘉. 中国物理快报 (*Zhongguo Wuli Kuàibao*), **2003**, **20**: 953]
- Hu, L.H.; Dai, S.Y.; Wang, K.J. *Acta Physica Sinica*, **2003**, **5**(9): 2135 [胡林华, 戴松元, 王孔嘉. 物理学报 (*Wuli Xuebao*), **2003**, **52**(9): 2135]
- Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**: 1168
- Zhang, Z.X. *Electrochemistry for ultramicroelectrodes*. Beijing: Science Press, 2000: 16 [张祖训. 超微电极电化学. 北京: 科学出版社, 2000: 16]
- Longo, C.; Nogueira, A.F.; Paoli, M.A.D. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 5925

- 14 Hauch, A.; Georg, A. *Electrochimica Acta*, **2001**, **46**: 3457
15 Cao, C.N.; Zhang, J.Q. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy. Beijing: Science Press, 2002: 132

[曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京:科学出版社, 2002: 132]

Optimization of 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium Iodide Concentration in Dye-sensitized Solar Cells*

SHI, Cheng-Wu^{1,2} DAI, Song-Yuan¹ WANG, Kong-Jia¹ GUO, Li¹ PAN, Xu¹ KONG, Fan-Tai¹ HU, Lin-Hua¹

(¹Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031; ²School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract The redox behaviors of I^- and I_3^- in 3-methoxypropionitrile (MePN) with different concentrations of 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII) and iodine were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSCs) was compared with electrolytes containing different concentrations of DMPII and iodine. The DSCs with the electrolyte ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DMPII, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiI, $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ I_2 , $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 4-tert-butylpyridine, in MePN) gave short circuit photocurrent density (J_{sc}) of $16.76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, open circuit voltage (V_{oc}) of 0.69 V, and fill factor (FF) of 0.70, corresponding to a photoelectric conversion efficiency (η) of 8.08% under one Sun (AM1.5).

Keywords: 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide, Redox, Dye-sensitized, Solar cell