

## 染料敏化纳米薄膜太阳能电池中 DMPII 浓度的优化\*

史成武<sup>1,2</sup> 戴松元<sup>1</sup> 王孔嘉<sup>1</sup> 郭力<sup>1</sup> 潘旭<sup>1</sup> 孔凡太<sup>1</sup> 胡林华<sup>1</sup><sup>(1)</sup> 中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031; <sup>(2)</sup> 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  $0.69 \text{ V}$ 、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<sup>[1]</sup>利用自己合成的联吡啶钌(II)配合物染料和纳米多孔  $\text{TiO}_2$  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<sup>[2-10]</sup>. DSCs 主要是由染料敏化纳米  $\text{TiO}_2$  光阳极、电解质和对电极三部分组成,其中纳米多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜的膜厚通常为  $10 \mu\text{m}$ ,且对于  $10 \mu\text{m}$  的纳米多孔  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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<sup>[11]</sup>,其纯度用  $600 \text{ MHz } ^1\text{H NMR}$  (DMX-600, Bruker, Switzerland) 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  $\text{TiO}_2$  胶体溶液并配成浆料<sup>[9,10]</sup>,再用平面丝印机将  $\text{TiO}_2$  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( $\text{SnO}_2:\text{F}$ , TEC-8, LOF)的导电面上,每块  $\text{TiO}_2$  浆料的面积约为  $0.25 \text{ cm}^2$ ,在  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  的空气气氛下烧结  $30 \text{ min}$  可得纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜,膜厚控制在  $15 \mu\text{m}$  左右.接着在这层纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜上继续印刷和烧结一层约  $4 \mu\text{m}$  厚、粒径  $400 \text{ nm}$  的  $\text{TiO}_2$  大颗粒反射层,于  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  的空气气氛下烧结  $30 \text{ min}$ .然后,待  $\text{TiO}_2$  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  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  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  $20 \text{ min}$ ,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  $\text{TiO}_2$  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 TiO<sub>2</sub> 光阳极的外表面,使每个小电池 TiO<sub>2</sub> 光阳极的光照面积为 0.09 cm<sup>2</sup>.

### 1.3 测试方法

用轮廓仪 (XP-2, Ambios Technology Inc, USA) 测量所得纳米 TiO<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>) 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<sup>[3]</sup>, 100 mW·cm<sup>-2</sup>, 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

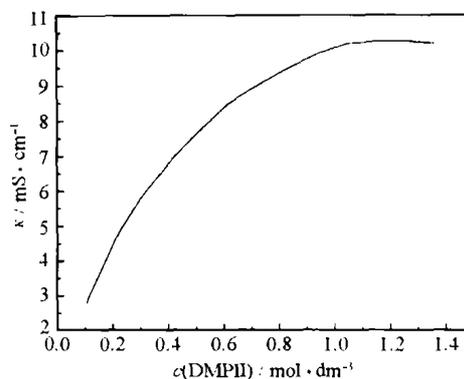


图 1 DMPII 在 MePN 中的浓度与溶液电导率之间的关系

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<sup>-3</sup> 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<sup>-3</sup> 时,溶液中游离的 I<sup>-</sup> 浓度较高.游离的 I<sup>-</sup> 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<sup>-3</sup>.

### 2.2 DMPII 浓度对 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 I<sup>-</sup> 氧化还原行为的影响

图 2 为含不同浓度 DMPII 和不同浓度 I<sub>2</sub> 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<sub>s</sub>) 和公式  $i_s = 4nFDr_0c$  即可计算出 I<sup>-</sup> 和 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 在 MePN 溶液中于 25 °C 时的表观扩散

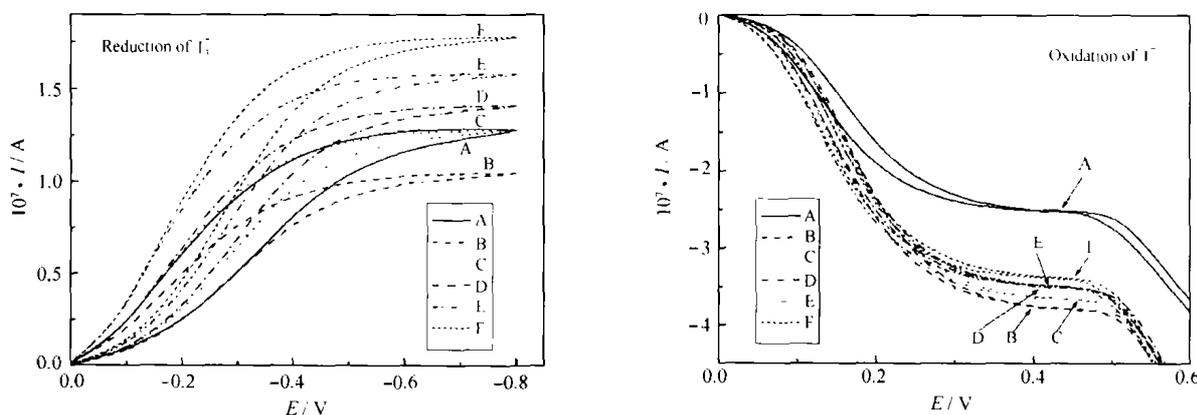


图 2 含不同浓度的 DMPII 和 I<sub>2</sub> 的 MePN 溶液的稳态循环伏安图

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 <sup>-1</sup> |      |      |      |       |      |      |
|--|------|------|------|-------|------|------|
| Solution   | A    | B    | C    | D     | E    | F    |
| c(DMPII)/mol·dm <sup>-3</sup>  | 0.60 | 1.0  | 1.0  | 1.0   | 1.0  | 1.0  |
| c(I <sub>2</sub> )/mol·dm <sup>-3</sup>  | 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 | $J_{sc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $V_{oc} / \text{V}$ | 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;  $\eta$ : 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  $\text{I}_2$  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  $\text{I}_2$  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,  $\text{I}_3^-$  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  $\text{I}_2$  的浓度, 发现在  $\text{I}_2$  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  $\text{I}_2$  的浓度, 由于  $\text{I}_3^-$  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  $\text{I}_3^-$  与  $\text{TiO}_2$  导带电子的复合增多, 所以 DSCs 的光电转换效率反而下降.

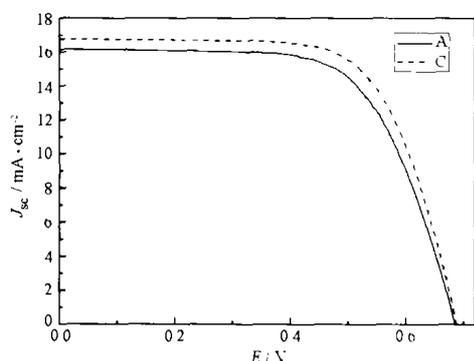


图 5 由电解质溶液 A 和 C 组成的 DSCs 的光伏特性曲线

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  $\text{I}_3^-$  和  $\text{I}^-$  的氧化还原行为, 计算了  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{I}^-$  和  $\text{I}_3^-$  在 MePN 溶液中的表观扩散系数, 发现保持 DMPII 的浓度一定, 改变  $\text{I}_2$  的浓度,  $\text{I}_3^-$  的扩散系数基本不变,  $\text{I}^-$  的扩散系数略有减小. 此外, 适当提高电解质溶液中  $\text{I}^-$  和  $\text{I}_2$  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、 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{I}_2$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  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  $0.69 \text{ V}$ , 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<sup>1,2</sup> DAI, Song-Yuan<sup>1</sup> WANG, Kong-Jia<sup>1</sup> GUO, Li<sup>1</sup> PAN, Xu<sup>1</sup> KONG, Fan-Tai<sup>1</sup> HU, Lin-Hua<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031; <sup>2</sup>School 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 ( $\eta$ ) of 8.08% under one Sun (AM1.5).

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