

共吸附剂对染料敏化太阳能电池光伏性能的影响

李文琴, 沈叶, 刘辉, 吴子华

(上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209)

摘要: 利用市售联吡啶染料 TG6 为敏化剂制备染料敏化太阳能电池, 引入鹅去氧胆酸 (CDCA) 为共吸附剂优化电池的光伏性能。实验结果表明, 当 TG6 浓度为 0.3 mmol/L, 共吸附剂 CDCA 浓度为 10 mmol/L 时, 以 TG6 敏化的太阳能电池的光电转换效率为 4.64%, 比未优化的同类电池提高了 23%。电化学阻抗分析表明 CDCA 的引入, 使染料/二氧化钛/电解液界面的回传电阻提升了近 50%, 有效提升了光生电子寿命, 实现了抑制光生电子复合的目的。

关键词: 共吸附剂; 染料敏化太阳能电池; 光电转换效率; 染料聚集抑制

中图分类号: O614

文献标志码: A

Effect of Co-adsorbent on the Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells

LI Wenqin, SHEN Ye, LIU Hui, WU Zihua

(School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Dye sensitized solar cells were fabricated with bipyridine ruthenium dye TG6 as photo sensitizer. The photovoltaic performance was further optimized using chenodeoxycholic acid (CDCA) as co-adsorbent during fabrication process. The results show that an optimized photoelectric conversion efficiency of 4.64%, which is an increment of 23% with respect to homogeneous without co-adsorbent was achieved when the concentration of TG6 and CDCA was selected as 10 mmol/L and 0.3 mmol/L, respectively. The electrochemical impedance analysis showed that the charge resistance between dye/titanium dioxide/electrolyte interface is significantly enhanced by nearly 50% with assistant of CDCA, thus effectively improved photogenerated electron lifetime and suppressed recombination process.

Keywords: co-adsorbent; dye-sensitized solar cells; photo-to-electric conversion efficiency; dye aggregation inhibition

0 引言

随着能源短缺和环境污染问题的日益加剧, 如何更高效地运用现有的可再生能源成为重要的研究课题之一。染料敏化太阳能电池是一类能直接将太阳能转换为电能的器件, 具有成本低廉、制备工艺简单、便于制备柔性器件的特点, 有效提高其光电转换效率将有助于该类电池的商业化推广^[1-3]。

典型的染料敏化太阳能电池采用以染料敏化的二氧化钛为光阳极、铂电极或碳电极为对电极、含不同的氧化还原对的溶液为电解液的三明治结构。通过合理设计染料敏化剂的分子结构^[4-6]、优化光阳极的成分和形貌^[7-9]、改善电解液的组成和电池制备工艺^[10-11]都可以不同程度地优化电池的光伏性能。

在染料敏化太阳能电池中, 敏化剂有吸收光子

收稿日期: 2019-09-23

通信作者: 李文琴 (1985-), 女, 山西平遥人, 讲师, 博士, 主要研究方向为光电功能材料。E-mail: wqli@sspu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51702210), 上海市高原学科 - 环境科学与工程 (资源循环科学科学与工程) 资助

和激发传递电子的作用, 能否实现敏化剂对太阳光的高效吸收和将激发电子向二氧化钛导带能级的有效注入对电池的光伏性能有着决定性的影响。前者常可通过敏化剂分子设计和不同染料的共敏化实现^[12-14], 而激发电子向二氧化钛的电子注入驱动力和染料在二氧化钛膜上的吸附和聚集状态则对后者有非常大的影响^[15-17]。

适用于染料敏化太阳能电池的光敏化剂主要包括纯有机染料敏化剂和有机-无机染料敏化剂。其中, 后者具有更好的热稳定性和化学稳定性, 更有利于未来染料敏化太阳能电池的商业化推广^[18-19]。TG6 是一个典型的已实现商业化的联吡啶钌基染料, 相比 N719 具有更宽的光谱响应及更高的摩尔消光系数, 但 TG6 更易与电解液中的氧化还原对发生光生电子复合, 不利于光伏性能的提升^[20]。

在电池器件制备过程中加入含羧酸基的共吸附剂可优化电池性能, 其中适量的胆酸类共吸附剂如鹅脱氧胆酸 (CDCA)、脱氧胆酸 (DCA) 等可以提高染料的最低未占有轨道 (LUMO) 能级, 即提高电子注入的热力学驱动力。同时胆酸类共吸附剂也可以抑制注入到二氧化钛导带中的电子与 I_3^- 的复合反应^[21-23]。本文工作致力于 TG6 光伏性能的优化, 将刮涂所得的二氧化钛膜经四氯化钛溶液处理后, 在染浴中引入共吸附剂 CDCA, 使其与 TG6 竞争吸附, 抑制染料在光阳极的聚集行为, 有效增大了光生电子的电子寿命, 提升光生电子向二氧化钛导带的注入效率, 实现优化其光伏性能的目的。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用试剂和材料: 染料敏化剂 TG6 (结构式见图 1) 购自中国科学院上海硅酸盐研究所, 无水乙醇、丙酮、四丁基六氟磷酸铵购自国药集团化学试剂有限公司, 氟掺杂氧化锡 (FTO) 导电玻璃 (方块电阻 $7\ \Omega/\square$, 透过率 85%)、20 nm TiO_2 浆料、200 nm 二氧化钛浆料、四氯化钛、二甲基亚砜 (DMSO)、异丙醇、氯铂酸、碘化锂、1-丁基-3-甲基咪唑碘、 I_2 、4-叔丁基吡啶、Surlyn 热封薄膜、CDCA (结构式见图 1) 购自武汉晶格太阳能科技有限公司。

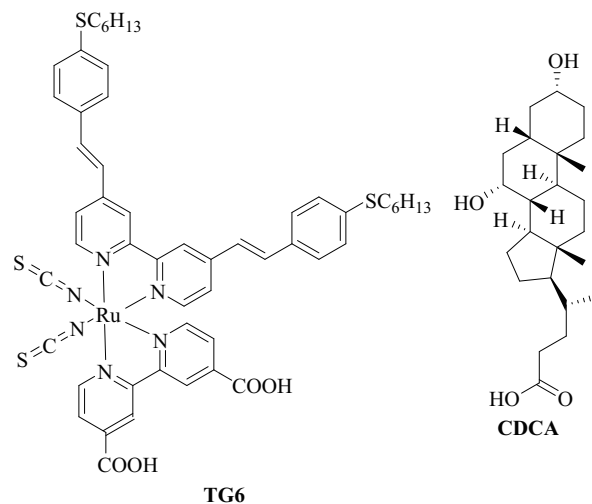


图 1 TG6 及 CDCA 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structures of TG6 and CDCA

1.2 染料敏化太阳电池器件的制备

将 FTO 导电玻璃依次经碱液、去离子水、丙酮、乙醇各超声 10 min 后吹干, 并置于紫外臭氧清洗机中曝光 15 min。将粒径为 20 nm 的透射层二氧化钛 (厚度为 10 μm) 和 200 nm 的散射层二氧化钛 (厚度为 6 μm) 依次经丝网印刷机印刷于 FTO 导电玻璃上, 并经程序升温后在 500 $^{\circ}C$ 活化 30 min。所得二氧化钛电极经 0.2 mmol/L 的四氯化钛溶液 70 $^{\circ}C$ 处理 30 min 后在 450 $^{\circ}C$ 煅烧 30 min。待其冷却到 80 $^{\circ}C$ 后, 置于含 0.3 mmol/L 的 TG6 染料及不同浓度的 CDCA (分别为 0、5、10 及 15 mmol/L) 的 DMSO 与乙醇的混合溶液 (体积比为 4:1) 中过夜, 充分淋洗并吹干即可得到二氧化钛光阳极膜。本工作所用对电极为铂电极, 电解液为含 0.1 mol/L LiI, 0.05 mol/L I_2 , 0.60 mol/L 1-丁基-3-甲基咪唑碘以及 0.60 mol/L 的 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液。所得光阳极、对电极经 Surlyn 热封薄膜封装并将电解液注入, 可得染料敏化太阳电池。

1.3 性能与表征

染料的吸收性能测试由岛津 UV2550 紫外可见分光光度计测得; 扫描电子显微镜 (SEM) 测试采用 FEI Magellan 400 型表征, 仪器工作电压为 10.0 kV。光伏性能测试由 Solar IV 150 A 太阳模拟器提供模拟光源、Keithley 2400 数字源表测得。电化学阻抗 (EIS) 测试由辰华 CHI660E 电化学工作站在黑暗条件完成, 测试采用双电极体系, 设置偏压为 -650 mV, 扫描频率范围为 0.1 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 二氧化钛薄膜的表征

图 2 所示为经四氯化钛溶液处理前后二氧化钛薄膜的形貌。图 2(a) 中可见经直接刮涂所得的二氧化钛膜表面有明显的“孔洞”, 这些“孔洞”增加了光生电子向光阳极的漂移过程的电阻, 不利于光生电子向二氧化钛导带能级有效注入。经四氯化钛溶液处理后, 水解生成的二氧化钛在一定程度上填充了散射层二氧化钛刮涂形成的表面结构缺陷如图 2(b) 所示, 这有利于降低光生电子的复合, 提高光阳极光生电子的收集效率。

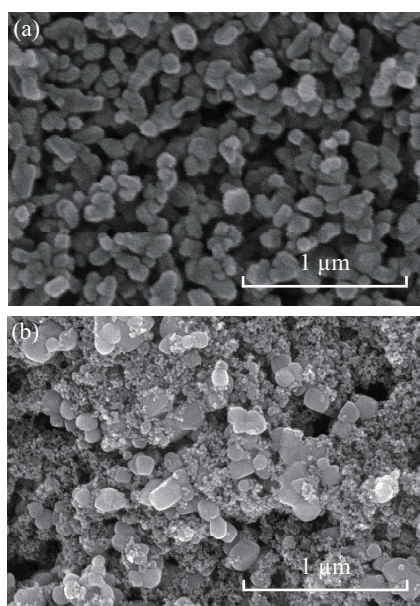


图 2 经四氯化钛溶液处理前 (a) 和处理后 (b) 二氧化钛薄膜的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of titanium dioxide films before treatment (a) and after treatment (b) with titanium tetrachloride

2.2 染料光物理性能分析

图 3 所示为经不同浓度共吸附剂 CDCA 与 TG6 敏化 2 h 的二氧化钛薄膜的紫外 - 可见光响应曲线。在最大吸收波长 542 nm 处, 未添加 CDCA 共吸附剂、经 5 mmol/L CDCA、10 mmol/L CDCA、15 mmol/L CDCA 与 TG6 共吸附后的二氧化钛膜的吸收强度分别为 0.496、0.441、0.412、0.365。显然由于存在共吸附剂与染料向二氧化钛的竞争吸附, 染料向二氧化钛的吸附量随着 CDCA 浓度的增加而显著降低。

相比染料在 DMSO 和乙醇混合溶液 (体积比为 4:1) 中的归一化吸收光谱, 吸附在二氧化钛薄膜上的 TG6 染料的最大吸收峰从 547 nm 蓝移到 528 nm,

说明吸附于二氧化钛膜 TG6 分子存在一定程度的 π - π 堆积^[24-25]。加入 CDCA 导致染料的吸附量降低, 减小了染料分子间的距离, 分子间的相互作用随之减小, 这对提高光生电子向二氧化钛的注入效率是非常有利的。

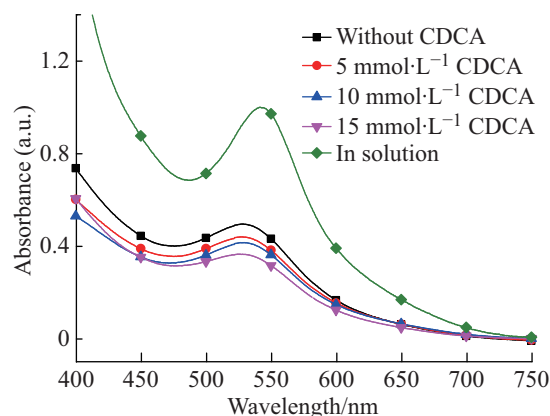


图 3 TG6 吸附于二氧化钛膜上 (已归一化) 及在 DMSO/乙醇溶液中的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectra of TG6 adsorbed onto titanium dioxide film (Normalized) and in DMSO/ethanol solution

2.3 TG6 染料制备的染料敏化太阳能电池性能测试

经不同浓度共吸附剂 CDCA 和 TG6 染料敏化的太阳能电池的光伏性能如光电转换效率 (η)、短路电流密度 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc}) 及填充因子 (ff) 见表 1。

表 1 CDCA 浓度对基于 TG6 染料敏化太阳能电池性能的影响
Tab. 1 Influence of dye-sensitized solar cells based on TG6 co-adsorbed with different concentration of CDCA

$c(\text{CDCA})/$ (mmol · L ⁻¹)	$J_{sc}/$ (mA · cm ⁻²)	V_{oc}/mV	ff	$\eta/\%$
0	8.03	668	0.70	3.77
5	8.19	675	0.68	3.97
10	9.92	677	0.69	4.64
15	9.17	670	0.70	4.33

图 4 所示为 TG6 中添加不同浓度 CDCA 的染料敏化太阳能电池的光伏性能曲线。可以发现, 当向 TG6 中加入 5 mmol/L CDCA 时, 电池的短路电流密度由 8.03 mA/cm² 提高到了 8.19 mA/cm², 当浓度进一步提升为 10 mmol/L 时, 电流密度进一步提升, 这可能是由于 CDCA 的竞争吸附使得染料 TG6 在二氧化钛表面的吸附形态发生了改变, 在一定程度

上缓解了纯 TG6 形成的自组装堆积, 便于光生电子向二氧化钛导带能级的注入。当 CDCA 物质的量浓度进一步增加为 15 mmol/L 时, 电池的电流密度比 10 mmol/L 时降低了约 10%, 这可能是由于过多的 CDCA 占据了二氧化钛的吸附位点, 导致 TG6 染料在二氧化钛薄膜上吸附量减少。紫外-可见吸收测试结果也证明, 染料在二氧化钛膜上的吸收强度随着 CDCA 浓度的增加明显降低, 即染料的吸附量存在明显的下降趋势。测试结果表明, 当 CDCA 浓度为 10 mmol/L 时, TG6 敏化的太阳能电池表现出最佳的光电转换效率 4.64%, 其中 J_{sc} 为 9.92 mA/cm², V_{oc} 为 677 mV, ff 为 0.69。

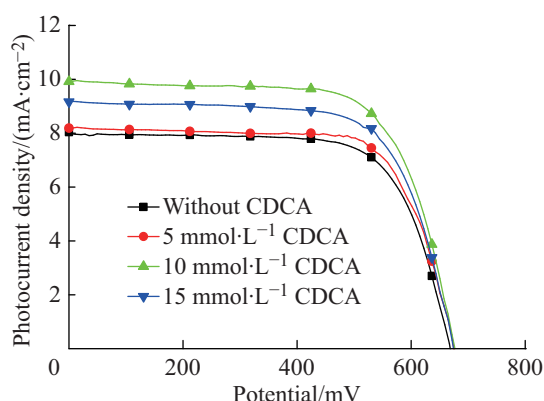


图4 含不同浓度 CDCA 的染料敏化太阳能电池的光伏性能曲线

Fig. 4 Photovoltaic performance curves of dye-sensitized solar cells based on TG6 co-adsorbed with different concentration of CDCA

2.4 EIS 分析

光伏性能测试结果表明, 随着 CDCA 浓度增加, 电池开路电压呈现出先优化后抑制的结果。通常而言, 电池开路电压的性能和染料/二氧化钛/电解液界面的回传电阻紧密相关, 该回传电阻可以通过 EIS 测试得到。为了进一步分析 CDCA 的浓度对电池开路电压的影响, 对电池进行 EIS 分析。图 5 所示为在黑暗条件下使用偏压为 -650 mV 得到的 EIS 图。图中中频区的参数主要反映染料/二氧化钛/电解液界面电阻性能。图 5(a) 所示 Nyquist 图中最大的半圆半径可反映出上述界面阻抗的大小。显然, 随着 CDCA 的引入, 电子回传电阻明显增大。用 Z-Simpwin 模拟软件根据图 5(a) 中所示的等效电路图模拟可知, 未经 CDCA 处理的太阳能电池的染料/二氧化钛/电解液界面回传电阻为 51.1 Ω , 当 CDCA 浓度为 5、10、15 mmol/L 时, 上述电阻分别

为 60.34、75、60.57 Ω , 表明引入适量的 CDCA 能有效地调控 TG6 吸附在二氧化钛表面染料的形貌, 抑制电子回传。光生电子寿命 (τ) 对电子的有效注入也有较大的影响, 该值可根据图 5(b) 所示的 Bode 图中低频区的峰值频率经 $\tau = 1/(2\pi f)$ 计算得到。可以发现, 随着引入 CDCA, 光生电子寿命明显增加。以上结果均表明, 通过 CDCA 与染料的竞争吸附过程, 有效地抑制了染料在二氧化钛膜表面的聚集, 从而延缓了光生电子的复合过程, 光生电子寿命延长。其中含有 10 mmol/L CDCA 的复合电阻最大, 电子寿命最长, 开路电压可得到最佳优化。

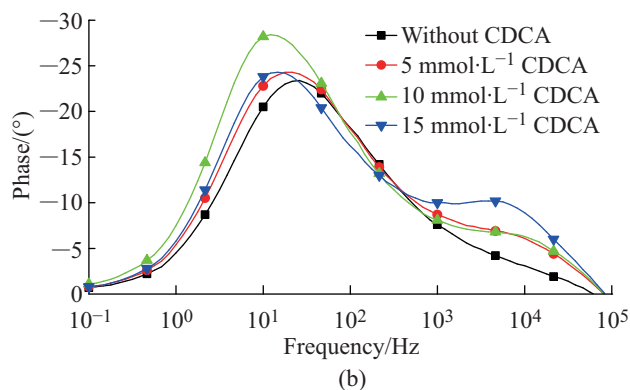
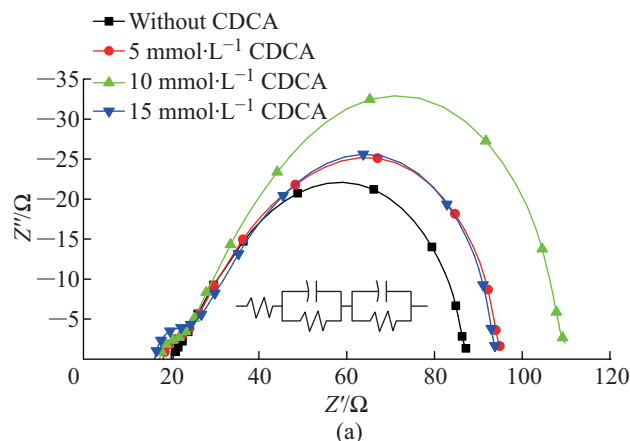


图5 黑暗条件下太阳能电池, 施加偏压 -650 mV 得到的 EIS (a) Nyquist 图和 (b) Bode 图

Fig. 5 Nyquist plots (a) and Bode plots (b) of devices with bias voltage set as -650 mV in the dark

3 结 论

本工作引入共吸附剂 CDCA 优化 TG6 敏化的太阳能电池的光伏性能, 研究了 CDCA 浓度对电池性能的影响。研究发现, 引入适量的 CDCA 可以有效缓解染料团聚, 提高电子注入效率, 优化电池的短路电流。EIS 测试结果表明, 引入 CDCA 可以增加染

料/二氧化钛/电解液界面电阻,使电子的复合速率降低,延长光生电子寿命,达到优化电池性能的目的。当 CDCA 的浓度为 10 mmol/L, TG6 敏化的太阳能电池表现出最佳的光电转换效率 4.64%, 其中 J_{sc} 为 9.92 mA/cm², V_{oc} 为 677 mV, ff 为 0.69。

参考文献:

- [1] O'REGAN B, GRÄTZEL M.A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [2] MATHEW S, YELLA A, GAO P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers [J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(3): 242-247.
- [3] SAYGILI Y, SÖDERBERG M, PELLET N, et al. Copper bipyridyl redox mediators for dye-sensitized solar cells with high photovoltage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(45): 15087-15096.
- [4] GHARANJIG K, HOSSEINNEZHAD M. Effect of substituents moiety in organic sensitizer based on carbazole on the performance of nanostructure dye-sensitized solar cells [J]. *Pigment and Resin Technology*, 2015, 44(5): 292-299.
- [5] HOSSEINNEZHAD M. Improvement performance of dye sensitized solar cells from co-sensitization of TiO₂ electrode with organic dyes based on indigo and thioindigo [J]. *Materials Technology*, 2016, 31(6): 348-351.
- [6] KUMAVAT P P, SONAR P, DALAL D S. An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 78: 1262-1287.
- [7] CUI X M, ZUO C Y, LAN D J, et al. Study on the modulation of TiO₂ photoanode of dye-sensitized solar cell by ZnO [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(11): 1386-1388.
- [8] ESHAGHI A, AGHAEI A A. Effect of TiO₂-graphene nanocomposite photoanode on dye-sensitized solar cell performance [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2015, 38(5): 1177-1182.
- [9] MOUNGSRIJUN S, SUJINAPRAM S. An improvement of dye-sensitized solar cell by acid treatment on modified ZnO photoanode [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2017, 177(1): 17-29.
- [10] XI M, ZHANG Y, LONG L, et al. Controllable hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ hollow nanorod arrays on TiCl₄ pretreated Ti foil for DSSC application [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 219: 118-126.
- [11] MASHREGHI A, ZARE H. Electrochemical deposition of Ni on F-doped SnO₂ substrate and its post-annealing for use as current collector of dye-sensitized solar cell [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(10): 2693-2698.
- [12] MAO M, WANG J B, XIAO Z F, et al. New 2, 6-modified BODIPY sensitizers for dye-sensitized solar cells [J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 94(2): 224-232.
- [13] COLE J M, LOW K S, GONG Y. Discovery of black dye crystal structure polymorphs: Implications for dye conformational variation in dye-sensitized solar cells [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(50): 27646-27653.
- [14] SUN K, MA Y, ZHANG W, et al. New carbazole-based dyes with asymmetric butterfly structure for dye-sensitized solar cells: Design and properties studies [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 139: 148-156.
- [15] OZAWA H, SHIMIZU R, ARAKAWA H. Significant improvement in the conversion efficiency of black-dye-based dye-sensitized solar cells by cosensitization with organic dye [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(8): 3198-3200.
- [16] LIU J, LIU B, TANG Y, et al. Highly efficient cosensitization of D-A- π -A benzotriazole organic dyes with porphyrin for panchromatic dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3 (42): 11144-11150.
- [17] SARITHA G, ANANDAN S, ASHOKKUMAR M. Rational Design of Solar Cells for Efficient Solar Energy Conversion [M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2018.
- [18] ROBERTSON N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(15): 2338-2345.
- [19] YUM J H, BARANOFF E, KESSLER F, et al. A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials [J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 631.
- [20] MATAR F, GHADDAR T H, WALLEY K, et al. A new ruthenium polypyridyl dye, TG6, whose performance in dye-sensitized solar cells is surprisingly close to that of N719, the 'dye to beat' for 17 years [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(36): 4246-4253.
- [21] SALVATORI P, MAROTTA G, CINTI A, et al. Supramolecular interactions of chenodeoxycholic acid increase the efficiency of dye-sensitized solar cells based on a cobalt electrolyte [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(8): 3874-3887.
- [22] SARANYA G, YAM C, GAO S, et al. Roles of chenodeoxycholic acid coadsorbent in anthracene-based dye-sensitized solar cells: A density functional theory study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(41): 23280-

- 23287.
- [23] WAN Z, JIA C, WANG Y, et al. Dithiafulvenyl-triphenylamine organic dyes with alkyl chains for efficient coadsorbent-free dye-sensitized solar cells [J]. RSC Advances, 2015, 5(63): 50813-50820.
- [24] SHEN P, LIU X, JIANG S, et al. Effects of aromatic π -conjugated bridges on optical and photovoltaic properties of N, N-diphenylhydrazone-based metal-free organic dyes [J]. Organic Electronics, 2011, 12(12): 1992-2002.
- [25] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L, et al. Dye-sensitized solar cells [J]. Chemical Review, 2010, 110(11): 6595-6663.

简 讯

2019 年上海第二工业大学科技产业大会召开

11月20日下午,以“依托科改25条,全面提升教师科技创新内生动力”为主题的2019年上海第二工业大学科技产业大会在学生活动中心召开。校领导吴松、俞涛、吴沛东、莫亮金、徐余法、谢华清、徐玉芳出席,全体中层干部、学术带头人、学科骨干、师生代表等500余人参加会议。会议由徐玉芳副校长主持。

会上,校长俞涛对2019年度学校科研工作总体情况做了简要回顾,对本年度纵向课题申报、获批及资助情况,和横向项目开展情况、科技进步奖获奖、专利授权情况等做了通报,并分析了学校近5年科研总体情况及十三五学科建设期间,学科负责人、方向负责人从事科研的统计数据,指出了学校科研工作中存在的问题和今后努力的方向。他指出,高校是科技创新人才的汇聚之地和创新驱动发展的智力源泉。学校应抓住机遇,大力提升科技创新能力,并积极对接上海建设科创中心的重点领域和重大战略项目,挖掘自身潜力寻找契合点,服务于上海全球影响力的科创中心建设,服务好长三角区域一体化发展。俞涛强调,在今后的科研工作中,一是要加强学习,二是要加强政策研究和策划,三是要强化执行力。我们要牢记初心和使命,立足落实立德树人根本任务,推动科研优势进一步转化为育人优势。我们要以主题教育为契机,着力解决科研工作中的实际问题,促进问题整改,同心同德、群策群力,把科技产业工作做好,为提升学校的综合实力和核心竞争力,为学校高水平多科性应用技术大学建设作出新的更大贡献。

科研处等部门负责人在会上进行了相关政策解读。会上还举行了上海第二工业大学2019-2024届学术委员会委员聘任仪式。

校党委书记吴松作了总结讲话。吴松指出,此次大会是在深入开展“不忘初心、牢记使命”主题教育和学习宣传贯彻党的十九届四中全会精神大背景下召开的,学校要立足发展定位和特色优势,加强科研攻关,加快科技成果转化,主动融入和服务上海及长三角一体化发展。第一,以规划为先导,提高认识,加强顶层设计。一方面要以主题教育整改落实为契机,将学校在科研工作中存在的问题,通过即知即改和长效机制建设予以整改。另一方面要结合学校未来十四五规划制定,围绕大学的教书育人、科学研究、服务社会、文化传承等功能,结合学校应用技术型大学定位,整体谋划,进一步明确目标任务。第二,深化改革政策导向,激发教师科技创新活力。要在提升科研意识,争取高水平论文、高水平项目和科技成果转化服务地方经济社会发展上下功夫,落实好激励广大教师开展科技研发与科技服务的制度文件,营造环境,鼓舞士气,激发活力。第三,放管结合,优化服务。进一步落实“放管服”,为科研人员提供优质高效服务,激励大家潜心研究、攻坚克难,多出高水平成果。同时要强化科研诚信建设,完善监督机制,促进科研工作健康发展。学校还要大力推进全方位、深层次校企合作,切实增强服务经济社会发展的能力和影响力。