负偏压作用下染料敏化太阳电池界面及 光电性能研究^{*}

陈双宏¹) 翁 \mathbb{E}^{1} 王利军²) 张昌能¹) 黄 \mathbb{D}^{1} 姜年权²) 戴松元¹)[†]

1)(中国科学院等离子体物理研究所,中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室,合肥 230031)

2)(温州大学物理与电子信息学院,温州 325035)

(2011年1月18日收到;2011年8月8日收到修改稿)

太阳电池组件由于局部电压不匹配,其中部分电池可能较长时间工作在负偏压状态下,从而影响电池光电性能.借助拉曼光谱、电化学阻抗谱和入射单色光量子效率(IPCE)等测试手段,研究长期负偏压作用下染料敏化太阳电池光电性能的变化及其影响机理.拉曼光谱研究结果表明:电池在 1000 h 负偏压作用下,电解质中阳离子(Li⁺) 会向光阳极(TiO₂ 电极)移动并嵌入 TiO₂ 薄膜中;长期负偏压作用还会致使 TiO₂/电解质界面阻抗增大和 IPCE 下降,导致电池开路电压升高和短路电流减小.通过加入苯并咪唑(BI)添加剂,经 1000 h 负偏压后电池的拉曼光谱 实验表明,BI 能在一定程度阻碍 Li⁺的嵌入,电池具有较好的长期稳定性.不同负偏压下的老化实验进一步表明, 通过加入添加剂能够使电池在长期负偏压下保持较好的稳定性.

关键词:染料敏化,太阳电池,组件,负偏压 PACS: 84.60.Jt, 89.30.Cc, 82.20.Xr, 73.63.Bd

1. 引 言

自从染料敏化太阳电池(DSC)的研究工作在 1991年取得突破性进展^[1]以来,由于在成本和工艺 技术等方面具有潜在的优势,DSC 迅速成为太阳电 池研究领域中的热点之一.经过十几年的发展,目 前光电转换效率已达到 11.5%^[2],显示出较好的应 用前景.随着电池转换效率的提高、技术的进步和 完善,DSC 已逐步从基础研究^[3-6]进入实用化研究 阶段^[7,8].光电转换效率和稳定性仍为电池实用化 中两个至关重要方面,其中 DSC 的稳定性研究,目 前主要集中在光老化和热老化两个方面. Hinsch 等^[9]报道了电池在 2500 W/m² 辐照强度下连续照 射 8300 h 后,电池性能稳定;文献[10]报道了电池 在 55—60 ℃温度和高于 800 W/m² 辐照强度下的 稳定性实验,结果表明经过 25600 h 连续照射电池 仍保持较好的稳定性,在实际工作中,由于电池之 间的不匹配导致电池组件局部之间产生的电流电 压不均一.部分电池单元会较长时间工作在偏压状 态下,从而有可能导致电池界面性能和光电性能的 不稳定.因此,偏压下 DSC 的电稳定性是电池组件 室外稳定运行研究的重要内容. Wheatley 等^[11] 指 出,加载正偏压超过1.5 V时电池可能会被损坏且 不可恢复: Sastrawan 等^[12]报道了 DSC 在反向电流 下(即正偏压)110 h 的稳定性实验结果. 但对于负 偏压影响 DSC 界面性能和光电性能的研究目前文 献报道还很少,本文主要借助拉曼光谱、电化学阻 抗谱(EIS)和入射单色光量子效率(IPCE)等测试手 段,研究在负偏压作用下电池工作电极/电解质界 面官能团特征、界面电容和阻抗的变化,同时研究 加入苯并咪唑(BI)对提高负偏压下电池界面和光 伏性能稳定性的作用,为 DSC 长期稳定性提供理论 指导.

*国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CBA00700)、国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA050603)、中国科学院知识创新工程 重要方向性项目(批准号:KGCX2-YW-326)资助的课题.

©2011 中国物理学会 Chinese Physical Society

[†]通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac. cn

2. 实 验

2.1. 材料及电池制备

电解质1的组成为国药集团生产的浓度为0.1 mol/L的 L, Fluka 公司生产的浓度为 0.1 mol/L 的 Lil、实验室合成的浓度为 0.6 mol/L 1.2-二甲基 3-丙基咪唑碘的 3-甲氧基丙腈溶液. 电解质 2 是在电 解质1的基础上加入 Fluka 公司生产的浓度为 0.5 mol/L的BI.在手套箱中,按比例称量上述试剂,超 声分散15 min,使添加剂完全溶解在溶剂中.采用溶 胶凝胶技术按文献[13]方法制备纳米 TiO, 多孔材 料,采用丝网印刷技术在 LOF 公司生产的 TEC-15 型导电玻璃上印制所需厚度的薄膜,并在恒力公司 生产的 HSL-3007 型隧道窑中于 450 ℃下烧结. 染料 N719 按文献 [14] 方法合成. 电池制作按照文献 [15]方法完成,本实验制备了两种电池样品,结构 见文献[15],分别采用了两种电解质,电池样品 A 采用了电解质 1. 电池样品 B 采用了电解质 2. 电池 的有效面积为 0.8 cm².

2.2. 测 试

电池的 *I-V*特性测试采用美国 Newport 公司生产的 Oriel Sol3A 型标准光源和美国 Keithley 公司生产的 2420 型数字源表组成的测试系统完成.电池原位拉曼光谱测量采用法国 JY 公司生产的 LABRAM-HR 型激光共焦显微拉曼光谱仪和氩离子激光器(激光波长为 514.5 nm)完成. EIS 测试采用 Autolab公司生产的 PGSTAT100 型电化学工作站完成,测试频率范围为 1 MHz—50 mHz. IPCE 测试采用美国 Newport 公司生产的 IPCE/QE 测试系统和 300 W 氙灯光源组成的系统完成.

3. 结果及讨论

3.1. 长期负偏压对 DSC 光电性能和界面的影响

局部遮阴或光照不均匀下电池组件由于电池 单元间电压不均一,部分电池可能处在负偏压工作 状态.为了研究负偏压对电池组件光电性能的影 响,实验中给暗态下电池样品 A 加载与电池开路电 压相当的负偏压(-0.57 V),并与开路条件下的电 池进行比较. 经过 1000 h 稳定性实验后, 电池的光 电性能变化如图 1 所示. 与开路条件下的电池比较, 1000 h 实验后 - 0.57 V 负偏压下电池短路电流密 度 J_{sc} 的下降幅度从 15% 增加到 30%, 开路电压 V_{oc} 的上升幅度从 12% 增加到 19%, 电池光电性能明显 降低.



图 1 电池样品 A 在开路条件和 – 0.57 V 偏压下的电流密度和 电压随实验时间的变化

电池原位拉曼光谱能够表征电池工作电极/电 解质界面官能团特征变化,可以研究负偏压作用下 电池光电性能的变化原因及其机理.图2为1000h 实验前后电池的拉曼光谱.与开路条件下电池比较 后发现,负偏压实验后电池在167 cm⁻¹(N719 染料 氧化态(D⁺)/I₃⁻)^[16]处峰值明显减弱.负偏压作 用下吸附在光阳极(TiO₂电极)表面的阳离子(Li⁺) 会嵌入TiO₂晶格中^[17,18],引起TiO₂表面阳离子 减少和半导体带边向上移动,减小了染料光生电 子注入动力.光照下染料吸收太阳光生成激发态 染料,由于激发态染料不稳定,故激发态染料中 的光电子迅速被注入到TiO₂半导体的导带而生 成D⁺.因此,光照下由于染料光生电子注入动力 的减小,电极表面D⁺量减少导致D⁺/I₃⁻的峰强 减弱.

为了进一步获得偏压下电池界面电荷传输与 复合的变化情况,在实验过程中采用电化学阻抗方 法来研究电池界面的电化学特征.图3为常用的 DSC电化学等效模拟电路图,利用 Zview 软件拟合 得到电池样品A在开路条件和-0.57 V偏压下电 池的界面电容和阻抗,结果如图4所示.从图4可以 看出,与开路下电池比较,负偏压下 TiO₂/电解质界



图 2 电池样品 A 在开路条件和 -0.57 V 偏压下 1000 h 稳定性 实验前后的拉曼光谱

面电容下降更快, Pt/电解质及 TiO₂/电解质界面阻 抗的增加更加明显. 由以上对拉曼光谱分析可知, 随着实验时间的增加,嵌入半导体中 Li⁺数目增多 导致 TiO₂/电解质界面电容下降、界面跃迁电阻增 加和界面复合减少,因此电池电压升高.



图 3 DSC 等效模拟电路图

在负偏压下的稳定性实验前后,电池的电流密度下降明显,图5给出实验前后电池样品A的IPCE曲线.从图5可以看出,与实验前相比,经过1000h 实验后,在400—700 nm的波长范围内电池样品A的IPCE呈下降趋势,且-0.57 V负偏压下IPCE的下降幅度明显增大.这与负偏压下电池的J_{se}变化趋势一致,表明负偏压作用下电解质中Li⁺嵌入TiO₂晶格降低了光生电子的注入动力,导致IPCE的下降.

3.2. 负偏压下电池稳定性的改进

由上述分析可知,基于电解质1的电池样品A 在负偏压作用下Li⁺可能会嵌入TiO₂薄膜中,从而 导致电池光电性能和界面的不稳定,而在电解质中 加入BI、叔丁基吡啶等暗电流抑制剂,能明显减小 界面Li⁺的吸附,抑制界面复合^[19].因此,在电池样 品A所用的电解质1中加入添加剂BI,并给电池加



图4 电池样品 A 在开路条件和 – 0.57 V 偏压下的 Pt/电解质 及 TiO₂/电解质界面电容和阻抗随实验时间的变化 (a)界面 电容随时间的变化,(b)界面阻抗随时间的变化



图 5 电池样品 A 在开路条件和 – 0.57 V 偏压下 1000 h 稳定性 实验前后的 IPCE 曲线

载同样的负偏压,经过 1000 h 负偏压实验,电池样 品 B 的电流电压变化如图 6 所示.与电池样品 A 比 较,加入 BI 后电池样品 B 的短路电流密度下降幅度 从 30% 减小到 11%, 开路电压上升幅度从 19% 降低到 7%. 由此可知, 加入 BI 后负偏压下电池的性能更加稳定.



图 6 电池样品 B 在 - 0.57 V 负偏压下的电流密度和电压随实 验时间的变化

实验前后电池原位拉曼光谱的测试结果(图7) 显示,经1000h负偏压实验后拉曼光谱无明显变 化,表明加入添加剂BI能够在一定程度上降低负偏 压下Li⁺嵌入TiO₂薄膜的概率,使电池界面性能保 持稳定.



图 7 电池样品 B 在 -0.57 V 负偏压下 1000 h 稳定性实验前后 的拉曼光谱曲线

电池样品 B 的 Pt/电解质及 TiO₂/电解质界面 电容和阻抗随实验时间的变化曲线如图 8 所示.从 图 8 可以看出,加入 BI 添加剂后电池 TiO₂/电解质 界面电容和阻抗的变化幅度与加入添加剂 BI 前(图 4)相比明显减小,且 Pt/电解质界面电容和阻抗基 本稳定.这是由于添加剂 BI 能够阻碍 Li⁺吸附在 TiO₂ 表面,并降低 Li⁺嵌入的概率使电池在负偏压 下性能保持稳定.



图 8 电池样品 B 在 -0.57 V 偏压下的 Pt/电解质及 TiO₂/电解 质界面电容和阻抗随实验时间的变化 (a)界面电容随实验时 间的变化,(b)界面阻抗随实验时间的变化

3.3. DSC 在不同负偏压下的稳定性研究

为了进一步研究电池样品 B 在不同负偏压下的性能变化,分别给电池加载了高于、等于和低于 开路电压的负偏压,并与开路条件下的电池进行了 对比.图9为电池样品 B 的电流、电压、填充因子和 转换效率随稳定性实验时间的变化曲线,每个参 数都用实验前的初始值进行了归一化.从图9 可 以看出,在0.3,0.5,0.7和0.8 V 负偏压下电池 的短路电流、开路电压和填充因子的变化趋势与 开路条件下基本一致,而电池转换效率都较稳定. 因此,不同负偏压对含 BI 添加剂的电池光电性能 影响较小.

电池样品 B 在不同负偏压下的界面电化学特征变化如图 10 和图 11 所示.图 10 为 Pt/电解质界面电容和阻抗随实验时间的变化曲线.从图 10 可以



图 9 电池样品 B 在不同负偏压条件下的电流、电压、填充因子和转换效率随实验时间的变化 (a)电流随时间的变化,(b)电压随时间的 变化,(c)填充因子随时间的变化,(d)转换效率随时间的变化

看出,在不同负偏压下,Pt/电解质界面电容基本稳定,界面阻抗略有变动,但负偏压与开路条件下变化趋势一致.这表明负偏压对 Pt/电解质界面无明显影响.图 11 为不同负偏压下 TiO₂/电解质界面电容和阻抗随实验时间的变化曲线.从图 11 可以看出:随着实验时间的延长,TiO₂/电解质界面电容下降,界面电阻增加;所加载的负偏压越大,TiO₂/电解质界面电容和电阻变化幅度也越大.这是由于随着实验时间的增加,在较大的负偏压下电解质中极少数的 Li⁺嵌入了 TiO₂ 薄膜中,但是少量 Li⁺的嵌入对 DSC 的光电性能影响不明显.



图 10 电池样品 B 在不同负偏压下的 Pt/电解质界面电容和阻 抗随实验时间的变化



图 11 电池样品 B 在不同负偏压下的 TiO₂/电解质界面电容和 阻抗随实验时间的变化

4. 结 论

本文通过拉曼光谱、IPCE 和 EIS 研究了负偏压 作用下电池光电性能的变化. 1000 h 的稳定性实验 结果表明:负偏压作用下电池的光电性能不稳定, 拉曼光谱中 D⁺/I₃⁻ 峰值明显减弱,工作电极界面阻 抗增大、界面电容减小,主要是由于负偏压作用使 电解质中 Li⁺嵌入 TiO₂ 薄膜中所致. 然而,在电解 质中加入 BI 添加剂后,能够有效地阻碍 Li⁺的嵌 入,负偏压下电池的界面和光电稳定性得到了较大 提高,实验前后拉曼光谱无明显变化. 本文通过实 验探讨了负偏压作用下 DSC 光电性能的变化及影响机理,并研究了提高负偏压下 DSC 稳定性的方

法. 这对 DSC 的电学稳定性研究具有一定的理论指导意义.

- [1] Oregan B, Gratzel M 1991 Nature 353 737
- [2] Chen C Y, Wang M K, Li J Y, Pootrakulchote N, Alibabaei L, Ngoc-le C, Decoppet J D, Tsai J H, Gratzel C, Wu C G, Zakeeruddin S M, Gratzel M 2009 ACS Nano. 3 3103
- [3] Gratzel M 2004 J. Photochem. Photobiol. A 164 3
- [4] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 Acta Phys. Sin. 54 1914 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 54 1914]
- [5] Gratzel M 2005 Chem. Lett. 34 8
- Wang Q, Ito S, Gratzel M, Fabregat-Santiago F, Mora-Sero I, Bisquert J, Bessho T, Imai H 2006 J. Phys. Chem. B 110 25210
- [7] Dai S Y, Wang K J, Weng J, Sui Y F, Huang Y, Xiao S F, Chen S H, Hu L H, Kong F T, Pan X, Shi C W, Guo L 2005 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 85 447
- [8] Okada K, Matsui H, Kawashima T, Ezure T, Tanabe N 2004 J. Photochem. Photobiol. A 164 193
- [9] Hinsch A, Kroon J M, Kern R, Uhlendorf I, Holzbock J, Meyer A, Ferber J 2001 Prog. Photovolt. : Res. Appl. 9 425
- [10] Harikisun R, Desilvestro H 2011 Sol. Energy 85 1179
- [11] Wheatley M G, McDonagh A M, Brungs M P, Chaplin R P, Sizgek E 2003 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 76 175

- [12] Sastrawan R, Renz J, Prahl C, Beier J, Hinsch A, Kern R 2006 J. Photochem. Photobiol. A 178 33
- [13] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2003 Acta Phys. Sin. **52** 2135 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2003 物理学报 **52** 2135]
- [14] Nazeeruddin M K, Pechy 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, Gratzel M 2001 J. Am. Chem. Soc. 123 1613
- [15] Shi C W, Dai S Y, Wang K J, Guo L, Pan X, Kong F T, Hu L H 2005 Acta Phys. Chim. Sin. 21 534 (in Chinese) [史成武、 戴松元、王孔嘉、郭 力、潘 旭、孔凡太、胡林华 2005 物理 化学学报 21 534]
- [16] Stergiopoulos T, Bernard M C, Goff A H L, Falaras P 2004 Coord. Chem. Rev. 248 1407
- [17] Kopidakis N, Benkstein K D, van de Lagemaat J, Frank A J 2003 J. Phys. Chem. B 107 11307
- [18] van de Krol R, Goossens A, Meulenkamp E A 2001 J. Appl. Phys. 90 2235
- [19] Nakade S, Kanzaki T, Kubo W, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S 2005 J. Phys. Chem. B 109 3480

The study of interface and photoelectric performance of dye-sensitized solar cells in the applied negative bias *

Chen Shuang-Hong¹) Weng Jian¹) Wang Li-Jun²) Zhang Chang-Neng¹)

Huang Yang¹ Jiang Nian-Quan² Dai Song-Yuan^{1)†}

1) (Key Laboratory of Novel Thin Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (College of Physics and Electronic Information Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

(Received 18 January 2011; revised manuscript received 8 August 2011)

Abstract

Dye-sensitized solar cell (DSC) modules are most likely to work for long time under negative bias due to the mismatch in the outdoor usage, which can obviously influence the cell performance. In this paper, the interface property of DSC under negative bias is investigated by Raman spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and incident-photon-to-electron conversion efficiency (IPCE). The results of Raman spectroscopy indicate that the decreased peak intensity at 167 cm⁻¹ (the oxidized state of N719 (D⁺)/I₃⁻) after 1000 h could be due to Li⁺ ions diffusing into the TiO₂ electrode and partially being intercalated into the TiO₂ film. It is also found that the increased recombination resistance in the interface of TiO₂/electrolyte resultes in the improved open-circuit voltage and the decreased IPCE values, leading to reduced short-circuit current for DSC with base electrolyte under the long-term negative bias. However, when BI is added into the base electrolyte, the Raman spectrum shows no significant change and that the cell efficiency remains stable after 1000 h. The reason is that BI could prevent Li⁺ ions from being intercalated into the TiO₂ film. It is proven by the further experiments where the DSC with BI exhibits better stability under different negative biases.

Keywords: dye-sensitized, solar cell, module, negative bias **PACS**: 84.60. Jt, 89.30. Cc, 82.20. Xr, 73.63. Bd

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CBA00700), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050603), and the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGCX2-YW-326).

[†] Corresponding author. E-mail: sydai@ipp.ac.cn