

Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport model

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Matthias Junghänel
(aus Gütersloh)

im September 2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Helmut Tributsch
Zweitgutachter: Prof. Dr. E. Rühl

Disputation am 8.11.2007

Contents

abstract.....	vii
Kurzzusammenfassung.....	ix
1 Introduction.....	1
2 Dye sensitized solar cells (DSSC).....	5
2.1 DSSC - Operation principle.....	6
2.2 Optimization of dye sensitized solar cells.....	11
2.2.1 Key problems.....	11
2.2.2 Iodine based electrolytes.....	14
2.2.3 Hole conducting materials.....	17
2.2.4 Developments in dye synthesis.....	20
2.3 Entry of the market.....	34
3 Experimental methods.....	39
3.1 Thermogravimetry coupled with mass spectrometry (TGA-MS).....	39
3.2 Scanning microscope for semiconductor characterization.....	40
3.3 Scanning electron microscopy (SEM).....	41
3.4 Transient photovoltage/photocurrent measurements.....	42
3.5 Gas adsorption measurements coupled with mass spectrometry.....	43
3.6 Step profilometer.....	44
3.7 Current-Voltage-curves.....	45
3.7.1 Experimental setup.....	45
3.7.2 Analysis of Current-Voltage-curves.....	46
4 Background information.....	51
4.1 Titanium dioxide.....	51
4.2 Semiconductor/metal junction.....	54
4.3 Semiconductor/electrolyte junction.....	58
4.4 Electron transport in dye sensitized solar cells.....	61
5 Cell preparation.....	63
5.1 FTO-glass.....	64
5.2 Preparation of the titanium dioxide layer.....	66
5.3 Sensitization of the titanium dioxide electrode.....	71
5.4 Assembly of a liquid Dye Sensitized Solar Cell.....	73
5.4.1 Preparation of the counter electrode.....	73
5.4.2 Sealing of the cell.....	74
5.4.3 Filling of the electrolyte.....	75
5.4.4 Contacting of the cell.....	76
5.5 Assembly of a Nano Surface Conductivity Solar Cell.....	77

6 Results.....	81
6.1 Limits set by the solar spectrum.....	81
6.2 Transient photovoltage measurements.....	87
6.2.1 Experimental setup.....	87
6.2.2 Calibration measurements.....	89
6.3 Transport kinetics within nanoporous TiO ₂ electrodes.....	94
6.3.1 Development of a transport model for nanoporous semiconductor electrodes.....	95
6.3.2 Parameters for the transport model.....	102
6.3.3 The recombination rate k_{rec}	106
6.3.4 The capacitance of the FTO electrode.....	109
6.3.5 The capacitance of the titanium dioxide.....	111
6.3.6 The charge transfer resistance R_{trans}	115
6.3.7 The effective diffusion coefficient D_{eff}	117
6.3.8 The Fermi gradient within the nanoporous TiO ₂ -layer.....	122
6.3.9 Predictions.....	128
6.3.10 Testing the model under various conditions.....	130
6.4 Nano surface conductivity solar cell (NSCSC).....	137
6.4.1 NSCSC - Operation principle.....	138
6.4.2 General findings and long term stability.....	140
6.4.3 Charge transport within the nanoporous TiO ₂ network.....	149
6.4.4 Influence of solvent concentration on photovoltaic performance.....	156
6.4.5 Recombination at the TiO ₂ /electrolyte film interface.....	163
6.4.6 The TiO ₂ /counter electrode interface.....	172
6.4.7 Summary and Outlook.....	182
6.5 Accelerated aging tests on dye sensitized solar cells.....	183
6.5.1 Cell assembly.....	184
6.5.2 Influence of water on the photovoltaic performance.....	187
6.5.3 Influence of oxygen on the photovoltaic performance.....	194
6.5.4 TiCl ₄ -treatment of the TiO ₂ -electrode.....	198
6.5.5 Purity of the starting material.....	204
6.5.6 TiO ₂ layer thickness.....	208
6.6 Carbon counter electrodes.....	214
6.6.1 Development of highly conducting carbon layers.....	215
6.6.2 Dye sensitized solar cells with carbon counter electrodes.....	220
7 Summary and outlook.....	227
8 References.....	231
9 Appendix.....	241
9.1 Acronyms.....	241
9.2 List of symbols.....	243
9.3 Physical constants.....	243
10 Danksagung.....	245

abstract

In this PhD-thesis it was tried to improve the environmental sustainability of dye sensitized solar cells and to lower their production costs.

First, innovations developed at other laboratories were implemented at the Hahn-Meitner Institute (HMI) to catch up with the leading groups in terms of efficiency and stability of liquid dye sensitized solar cells. For this reason two research internships at the EPFL in Lausanne (Prof. Grätzel) and the ECN in the Netherlands (P. Sommeling) were done and some of the techniques were adopted and became part of the standard process at the HMI. Among the most important improvements were the introduction of a screen printing facility for thin TiO₂-layers, the use of state-of-the-art dyes and electrolytes and a better sealing of the DSSC. As a result the conversion efficiency of the liquid DSSC was improved from initially 3.5 % to 7 % in the course of this PhD-thesis. At the same time the reproducibility could be significantly enhanced and the cell assembly was greatly simplified.

Simultaneously, a new cell concept based on the liquid DSSC was developed that aims to replace the toxic and volatile organic solvent of liquid DSSC. The basic idea was to utilize the humidity of the ambient atmosphere as a solvent. Hygroscopic salts are deposited on the nanoporous TiO₂-particles that are partly dissolved by the ambient humidity thus forming a supersaturated electrolyte film. The hole transport in this quasi-solid state gel is found to be comparable to the liquid electrolyte which is explained in terms of a Grotthuss-type charge transport mechanism. At this point, a conversion efficiency of 2 % could be demonstrated and the progress made raises hope that further improvement can be achieved in the future. The main advantage of this so-called Nano Surface Conductivity Solar Cell (NSCSC) is that the cell is in equilibration with the ambient atmosphere and does not have to be sealed. Preliminary stability studies revealed that the cell can withstand one year exposure to air without significantly degradation.

To measure the lifetime and the degradation rate of electrons in the nanoporous TiO₂-network, an apparatus for the measurement of photovoltage/photocurrent transients was assembled. The experimental data was used to develop a transport model that can fit both current-voltage curves and transient measurements.

As part of the optimization process of NSCSC a gas deposition apparatus was developed that was

designed to deposit coadsorbent in the nanomol-range on the TiO₂-particles. The basic idea was to improve the rectifying properties of the TiO₂/electrolyte film interface by adding small amounts of organic compounds. Significant improvement of both open circuit potential and short circuit current was demonstrated and since the method can be applied to any volatile compound a combinatorial approach is expected to further improve the device.

The structure of the PhD-thesis is as follows:

Chapter 1 gives a short introduction and chapter 2 explains the operation principle of the liquid DSSC and introduces current efforts to improve the conversion efficiency and long term stability of the device. The experimental methods are explained in chapter 3 and chapter 4 gives the theoretical background. Chapter 5 contains the experimental section and chapter 6 discusses the experimental results. An outlook to upcoming experiments is given in chapter 7.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Promotion hat sich mit der Frage beschäftigt, wie man die Umweltverträglichkeit und die Produktionskosten der Farbstoffsolarzelle weiter verbessern kann. Dazu wurden zunächst neue Strukturen am Hahn-Meitner-Institut aufgebaut, um die Effizienz konventioneller Farbstoffsolarzellen (DSSC) auf den allgemeinen Stand der Technik zu bringen. Die im Rahmen zweier Forschungsaufenthalte am EPFL, Lausanne (Prof. Grätzel) und am ECN, Petten (P. Sommeling) erlernten Techniken wurden auf das HMI übertragen. Zu den wichtigsten Neuerungen zählen die Umstellung auf die Siebdrucktechnik zur Herstellung dünner Titandioxidschichten, die Verwendung effizienterer Farbstoffe und Elektrolyte sowie eine wesentlich verbesserte Versiegelung der Solarzelle. So konnte die durchschnittliche Effizienz im Laufe der Promotion von 3.5 % auf 7 % gesteigert werden, bei gleichzeitiger Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Vereinfachung der Zellherstellung.

Gleichzeitig wurde auf der Basis flüssiger DSSCs ein neues Zellkonzept entwickelt, das auf einem wasserhaltigen Elektrolyt beruht und die Verwendung organischer Lösungsmittel überflüssig macht. Es werden hygroskopische Salze verwendet, die durch das in der Luft befindliche Wasser teilweise gelöst vorliegen und eine übersättigte, wässrige Lösung auf den Titandioxidpartikeln bilden. Diese sogenannte Oberflächen-Leitfähigkeits-Solarzelle (NSCSC) steht dabei im Gleichgewicht mit der umliegenden Atmosphäre und muss daher nicht versiegelt werden. Damit werden zwei wesentliche Probleme der bestehenden Farbstoffzellentechnologie gelöst: Die Verwendung giftiger organischer Lösungsmittel und deren sichere Versiegelung über mehrere Jahre. Die maximale Effizienz dieses Zelltyps beträgt zur Zeit 2.0 % und die bisher gemachten Fortschritte lassen auf eine weitere Verbesserung hoffen. In vorläufigen Stabilitätstests konnte nachgewiesen werden, dass die Zelle bei Raumtemperatur bis zu ein Jahr ohne nennenswerte Degradation stabil bleibt.

Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur zur Messung von Photospannungs-/Photostromtransienten aufgebaut, um die Transporteigenschaften und Lebensdauer von Elektronen im nanoporösen Titandioxid bestimmen zu können. Die daraus berechneten Parameter wurden zur Entwicklung eines Transportmodells genutzt, das zur Simulation von Transientenmessungen und Strom-/Spannungskurven benutzt wurde.

Für die Unterdrückung von Oberflächenrekombination an der Titandioxid/Elektrolyt-Grenzfläche in der NSCSC wurde eine Apparatur entwickelt, die das Aufbringen flüchtiger Koadsorbate im

Nanomol-Bereich ermöglicht. Diese Technik kann prinzipiell auf jede flüchtige organische Verbindung angewendet werden und ermöglicht so den Einsatz kombinatorischer Methoden, um die gleichrichtenden Eigenschaften der Grenzfläche zu optimieren.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach einer kurzen Einführung in Kapitel 1 wird in Kapitel 2 die Funktionsweise der Farbstoffzelle und aktuelle Ansätze zu Verbesserung der Effizienz/Stabilität vorgestellt. Kapitel 3 gibt einen kurzen Überblick über die verwendeten experimentellen Methoden und Kapitel 4 einige theoretische Grundlagen, auf denen diese Arbeit basiert. Die praktischen Arbeitsschritte zum Bau einer DSSC bzw. NSCSC werden in Kapitel 5 vorgestellt. Kapitel 6 diskutiert die Ergebnisse der gemachten Experimente und Kapitel 7 fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Projekte.