# STUDIES ON DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

**Garima Dwivedi**

**Department of Chemical Engineering**

**Indian Institute of Technology, Delhi**

**OCTOBER, 2017**

# STUDIES ON DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

**By**

**Garima Dwivedi**

***Submitted***

***in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy***

***to the***


**Department of Chemical Engineering**

**INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DELHI**

**NEW DELHI-110016**

**OCTOBER, 2017**

Dedicated to my Maa who has the highest regard for education

# CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled **"Studies on Dye-Sensitized Solar Cells"** being submitted by **Garima Dwivedi** to the Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, New Delhi, in partial fulfillment of the requirements for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**, is a record of bonafide work carried out by her. She has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements, which to my knowledge, have reached the requisite standard for the submission of the thesis.

The research report and results presented in this thesis have not been submitted, in part or full, to any other university or institute for the award of any degree or diploma.

**Ashok N. Bhaskarwar**

**Professor**

**Department of Chemical Engineering**

**Indian Institute of Technology Delhi**

**New Delhi 110016, India**

# ACKNOWLEDGEMENTS

*I would like to sincerely express my utmost gratitude to all who have supported me through my PhD research journey. First of all, I would like to extend my deepest appreciation and gratitude towards my supervisor* ***Prof. Ashok N. Bhaskarwar,*** *Chemical Engineering Department, IIT-Delhi, for allowing me to decide my research topic on Dye - Sensitized Solar Cell, and guiding me throughout this research program. His continuous encouragement, especially during the initial period of my research, when I was not getting results. Constructive suggestions, enthusiastic guidance, support and understanding throughout my doctoral program are remarkable. Besides, I have been extremely fortunate to work with him during this important period of my life.*

*My sincere gratitude is also extended to Prof. Ashok Kumar Gupta for his academic guidance and constant encouragement for completion of doctorate program. I am also thankful to my advisory committee members Prof. Rajesh Khanna, Prof. Anupam Shukla and Dr.R. D. Tarey for their constructive criticism and suggestions during my PhD tenure.*

*I am also thankful to Indian Institute of Technology - Delhi for the financial support of the research program. I gratefully acknowledge all the faculty members of Chemical Engineering Department, IIT-Delhi.*

*I would like to acknowledge the cooperation and assistance received from all staff members of Chemical Engineering Department, IIT-Delhi, specially Ms. Manju Chauhan and Mr. Sanjay Kumar.*

*I would like to convey my thanks to every past and present members of Adsorption and Ion Exchange Laboratory for our shared laughter, joy, help and time together: Sangeeta Nagar, Maneesha Pande, Sudheshna Moka, Amita Choudhary, Neha Bhardwaj, Parsanta, Arunima Shukla, Iyman, Iqra and a special thanks to Guncha Munjal and M.Tech student Radhika.*

*I am also thankful to my father-in-law: Shri R. A. Dubey who has been a strong force of motivation, support, trust in pursuing and completing the PhD work.*

*I do not know how to begin with saying thanks to my beloved husband Mr. Rakesh Dwivedi for putting up with my efforts with so much understanding. Thanks for not just believing, but knowing that I could do this!*

*I would like to thank my Maa, for all her guidance and support, which made me achieve all my goals, till now. Without her encouragement, moral support, love, trust and guidance any accomplishment would not have been possible. A special thanks to my siblings Gaurav, Purnima, nephew Reebhu, Vivek mama, Bunty mama for their all-time unconditional support.*

*Last but not least, this work would never be complete without my little one "Rudransh" who makes my stressful moments lighter. He welcomed me into motherhood! I appreciate all his love and patience during mommy's PhD studies.*

*Finally, I would like to praise and thank the Almighty God for enabling me to do this work.*

October 2017 Garima Dwivedi

# ABSTRACT

In the 21st century, the biggest challenge is to replace fossil fuels with renewable-energy sources. With increasing population, the demand for energy is also steeply increasing. Solar energy is one of the best alternatives to meet this increasing energy demand. While fossil fuels emit $CO_2$, thereby causing the greenhouse effect, solar energy has the advantages of being eternally available and totally clean. By the successful combination of nano-structured electrodes and efficient charge-injection dyes Professor Grätzel and his team developed the first solar cell with energy conversion efficiency of 7 %. This solar cell is called the dye-sensitized nano-structured solar cell or simply the Grätzel cell.

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted attention of many researchers and companies because of their low-cost and a reasonable photochemical conversion efficiency (13 %) for liquid state DSSCs having a Co(II/III) tris (bipyridyl)–based redox electrolyte in conjunction with a custom synthesized donor-p-bridge-acceptor zinc porphyrin dye. The highest reported efficiency is 15 % till date, for a solid-state DSSC with an inorganic-organic composite material having a perovskite structure (e.g., $CH_3NH_3PbI_3$) as a dye sensitizer and with an organic material as hole transport material (HTM) in place of an electrolyte.

For the first generation solar cells, the costs are high mainly because of the mono-crystalline silicon being used. For the second generation solar cells, the thin active layer has a low absorption capacity for sunlight, and comparatively a low-cost. The third generation solar cells offer a good performance and also have a low-cost. Further, the DSSCs can be assembled by simple assembly techniques.

A DSSC consists of a working-electrode, a counter-electrode, and an electrolyte in between the electrodes. A working-electrode (fluorine doped tin oxide (FTO) glass coated with $TiO_2$ nanoparticles with dye-adsorbed on it) acts as a photo-anode. Counter-electrode (FTO glass with platinum deposited on it) acts as the cathode and the electrolyte contains a redox couple.

When light is incident on the working-electrode (photo-anode), it passes through the transparent conducting glass (TCO) sheet. The dye gets excited and transfers its electrons to the $TiO_2$ layer, and with this removal of electrons the dye gets oxidized. The electrons travel from $TiO_2$ layer to the FTO glass through the load, and finally to the counter-electrode, thus completing the outer circuit. The oxidized dye gets regenerated by the electrons from the electrolyte, and the electrolyte is regenerated by the electrons from the counter-electrode. Thus, the photons from the light generate electricity.

In the present study, the techniques for construction of a standard DSSC using FTO glass, $TiO_2$ nanoparticles, N719 dye and electrolyte containing $I^-/I_3^-$ redox couple, with an efficiency of 7.18 % have been established. The use of platinum as a counter-electrode catalyst is one of the costliest aspects of DSSCs. As platinum is a noble metal, replacement of platinum with plant-derived low-cost material has been explored. The use of hemp-derived interconnected carbon nano-sheets (ICNS) for platinum replacement decreases the cost of a DSSC with a reasonable efficiency of 4.01 %. Effect of loading of different weight percentages of platinum in the ICNS-based formulation was also studied.

Replacement of $TiO_2$ nanoparticles in the scattering-layer with modified semiconductor-nanoparticles in the scattering-layer of working-electrode has also been studied.

On Further, DSSC assembled using $TiO_2$ shell and magnetic core nanoparticles in the scattering- layer in place of $TiO_2$ nanoparticles showed improvement in efficiency to 7.87 %. Electrochemical impedance studies (EIS) were also performed for determination of different parameters like electron transport resistance, diffusion coefficient, diffusion length of the standard DSSC, also for the DSSC using $TiO_2$ shell with magnetic core nanoparticles in the scattering-layer.

# सार

21 वीं सदी में, अक्षय ऊर्जा स्रोतों से जीवाश्म ईंधन को बदलने की सबसे बड़ी चुनौती है बढ़ती आबादी के साथ, ऊर्जा की मांग भी बढ़ती जा रही है सौर ऊर्जा ऊर्जा की बढ़ती मांग को पूरा करने के लिए सबसे अच्छा विकल्प है। जबकि जीवाश्म ईंधन $CO_2$ का उत्सर्जित करते हैं, जिससे ग्रीनहाउस प्रभाव होता है, सौर ऊर्जा का सदाबहार होने और पूरी तरह से साफ होने के फायदे हैं। नैनो संरचित इलेक्ट्रोड और कुशल प्रभारी इंजेक्शन रंगों के सफल संयोजन से प्रोफेसर ग्रेटेल और उनकी टीम ने 7% की ऊर्जा रूपांतरण दक्षता वाले पहला सौर सेल विकसित किया। इस सौर कोशिका को डाई-संवेदीकृत नैनो-संरचित सौर कोशिका या केवल ग्रैटसेल सेल कहा जाता है।

डाई-संवेदी सौर कोशिकाओं (डीएसएससी) ने कई शोधकर्ताओं और कंपनियों का ध्यान आकर्षित किया है क्योंकि उनकी तरलता वाली राज्य डीएसएससी के लिए कम लागत और उचित फोटोकैमिकल रूपांतरण दक्षता (13%) के कारण सह (II / III) ट्राइस (बीआईपीआईडीआईएल) आधारित एक कस्टम संश्लेषित दाता-पी-पुल-स्वीकर्ता जस्ता पोर्फिरिन डाई के साथ संयोजन के साथ रेडॉक्स इलेक्ट्रोलाइट। उच्चतम रिपोर्टिंग दक्षता आज तक 15% है, एक ठोस-राज्य डीएसएससी के लिए एक अवर्विक-कार्बनिक कम्पोजिट सामग्री के साथ एक प्रतिस्कोप वाली संरचना (उदाहरण के लिए, सीएच 3 एनएच 3 पीबीआई 3) डाई सेंसिटाइज़र के रूप में और छेद परिवहन सामग्री (एचटीएम) के रूप में कार्बनिक सामग्री के साथ एक इलेक्ट्रोलाइट का

पहली पीढ़ी के सौर कोशिकाओं के लिए, मुख्य रूप से मोनो क्रिस्टलीय सिलिकॉन की वजह से लागतें अधिक होती हैं दूसरी पीढ़ी के सौर कोशिकाओं के लिए, पतली सक्रिय परत में सूर्य के प्रकाश के लिए कम अवशोषण क्षमता होती है, और अपेक्षाकृत कम लागत होती है। तीसरी पीढ़ी के सौर कोशिकाओं में अच्छा प्रदर्शन होता है और कम लागत भी होती है। इसके अलावा, डीएसएससी को साधारण विधानसभा तकनीक से इकट्ठा किया जा सकता है।

एक डीएसएससी में इलेक्ट्रोड के बीच कार्य-इलेक्ट्रोड, एक काउंटर-इलेक्ट्रोड और एक इलेक्ट्रोलाइट होता है। एक कार्य-इलेक्ट्रोड (फ्लोरिन डॉस्ड टिन ऑक्साइड (एफटीओ) कांच जिसे टीओओ 2 नैनोकणों के साथ डाई-एडोरेड युक्त रखा गया है) एक फोटो-एनोड के रूप में कार्य करता है। काउंटर-इलेक्ट्रोड (प्लैटिनम युक्त एफटीओ ग्लास) कैथोड के रूप में कार्य करता है और इलेक्ट्रोलाइट में एक रेडॉक्स जोड़ी होती है।

जब प्रकाश काम-इलेक्ट्रोड (फोटो-एनोड) पर एक घटना है, यह पारदर्शी संचालन कांच (टीसीओ) शीट से गुजरता है। डाई उत्तेजित हो जाती है और अपने इलेक्ट्रॉनों को तिओ $TiO_2$ परत पर स्थानांतरित करती है, और इस इलेक्ट्रान को हटाने से डाई ऑक्सीकरण हो जाता है। इलेक्ट्रान लोड के माध्यम से $TiO_2$ परत से एफटीओ ग्लास तक जाता है, और अंत में काउंटर इलेक्ट्रोड को जाता है, इस प्रकार बाहरी सर्किट को पूरा करता है। ऑक्सीकृत डाई इलेक्ट्रोलाइट से इलेक्ट्रॉनों द्वारा पुनर्जन्म हो जाता है, और इलेक्ट्रोलाइट को इलेक्ट्रॉनों द्वारा काउंटर-इलेक्ट्रोड से पुनर्जीवित किया जाता है। इस प्रकार, प्रकाश से फोटॉन बिजली उत्पन्न करता है।

वर्तमान अध्ययन में, एफटीओ ग्लास, $TiO_2$ नैनोपेण्टिकल्स, N719 डाई और इलेक्ट्रोलाइट का इस्तेमाल करते हुए मानक डीएसएससी के निर्माण की तकनीकों को 7.18 % की दक्षता के साथ आई / आई 3- रेडॉक्स जोड़ी की स्थापना की गई है। प्लेटिनम का उपयोग प्रति-इलेक्ट्रोड उत्प्रेरक के रूप में डीएसएससी के सबसे महंगी पहलुओं में से एक है। चूंकि प्लैटिनम एक महान धातु है, प्लैटिनम की जगह पौधों से प्राप्त कम लागत वाली सामग्री का पता लगाया गया है। प्लैटिनम प्रतिस्थापन के लिए भांग-युक्त परस्पर कार्बन नैनो शीट (आईसीएनएस) का उपयोग डीसीएससी की लागत 4.01 % की उचित दक्षता के साथ घटाता है। आईसीएनएस आधारित प्रपत्र में प्लैटिनम के विभिन्न वजन प्रतिशत लोड करने का प्रभाव भी अध्ययन किया गया था।

कार्य-इलेक्ट्रोड की बिखरने वाली परत में संशोधित अर्धचालक-नैनोकणों के साथ बिखरने वाली परत में $TiO_2$ नैनोकणों का प्रतिस्थापन भी अध्ययन किया गया है।

इसके अलावा, $TiO_2$ नैनोकणों के स्थान पर बिखरने वाली परत में $TiO_2$ शेल और चुंबकीय कोर नैनोकणों का उपयोग कर डीएसएससी ने दक्षता में 7.87% की वृद्धि दर्ज की। इलैक्ट्रॉन ट्रांसपोर्ट रोधी, प्रसार गुणांक, मानक डीएसएससी की प्रसार की लंबाई, बिखरने वाली परत में चुंबकीय कोर नैनोकणों के साथ $TiO_2$ शेल का उपयोग करने वाले डीएसएससी के लिए भी विभिन्न पैरामीटरों के निर्धारण के लिए इलेक्ट्रोकेमिकल प्रतिबाधा अध्ययन (ईआईएस) किया गया था।

,

# TABLE OF CONTENTS

# LIST OF FIGURES

# LIST OF TABLES

# LIST OF ABBREVATIONS

| | |
|---|---|
| DSSC | Dye-Sensitized Solar Cell |
| WE | Working-electrode |
| CE | Counter-electrode |
| FTO | Fluorine doped tin oxide |
| TCO | Transparent conducting oxide |
| TTIP | Titanium iso-propoxide |
| $TiO_2$ | Titanium di-oxide |
| TBOT | Titanium butoxide |
| CTAB | Cetyltrimethyl ammonium bromide |
| DI | De-ionized water |
| CNT | Carbon nanotube |
| NP | Nano particles |
| Ppy | Polyprrole |
| PANI | Polyaniline |
| PEDOT | Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) |
| $V_{oc}$ | Open-circuit voltage (V) |
| $J_{sc}$ | Short-circuit current density (mA $cm^{-2}$) |
| $P_{max}$ | Maximum power |
| $P_{in}$ | Power of incident light |
| η | Efficiency (%) |
| ICNS | Interconnected Carbon Nano-Sheets |
| EIS | Electrochemical Impedance Spectroscopy |
| QD | Quantum dots |

| | |
|---|---|
| CV | Cyclic Voltammetery |
| $I_{pa}$ | Anodic peak current |
| $I_{pc}$ | Cathodic peak current |
| $\Delta E_{pp}$ | Peak to peak separation |
| $R_{ct}$ | Counter-electrode charge transport resistance |
| Z | Impedance of the $TiO_2$ electrode (Ω) |
| $Z_p$ | Impedance of Pt electrode (Ω) |
| $Z_n$ | Finite Warburg impedance (Ω) |
| $Z_s$ | Total impedance (Ω) |
| $R_w$ | Electron transport resistance in $TiO_2$ (Ω) |
| $R_k$ | Electron transport resistance related to recombination of electrons (Ω) |
| Ω | Modulation frequency ($s^{-1}$) |
| $r_p$ | Resistance at the Pt surface (Ω) |
| $R_{dc}$ | DC resistance of impedance of diffusion of tri-iodide (Ω) |
| $D_1$ | Diffusion coefficient of $I_3^-$ |
| $D_{eff}$ | Effective diffusion coefficient of electrons ($cm^2\ s^{-1}$) |
| $\delta$ | Thickness of spacer (μm) |
| Z' | Real part of impedance (Ω) |
| Z'' | Imaginary part of impedance (Ω) |
| $L_n$ | Diffusion length (μm) |
| $\tau_n$ | Effective lifetime of electrons (s) |
| $k_{eff}$ | Effective rate constant for recombination ($s^{-1}$) |