# TiCl<sub>4</sub> 处理多孔薄膜对染料敏化太阳电池中电子传输特性影响研究\*

奚小网1)2) 胡林华1) 徐炜炜3) 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)(无锡职业技术学院机电技术学院,无锡 214121) 3)(南通大学江苏省专用集成电路设计重点实验室,南通 226019)

(2011年1月16日收到;2011年1月23日收到修改稿)

借助于强度调制光电流谱(IMPS)和强度调制光电压谱(IMVS)技术,研究了纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜在  $\text{TiCl}_4$  溶液处理后组装成的染料敏化太阳电池(DSC)中电子传输和背反应动力学特性. 研究表明:纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜经  $\text{TiCl}_4$  溶液处理后,电池中暗电流减小,电子寿命  $\tau_n$  明显延长,电子传输时间  $\tau_d$  缩短,电子有效扩散系数  $D_n$  增大,电子扩散长度  $L_n$  值升高,入射单色光子/电子转化效率  $\eta_{\text{IPCE}}$  增加,光生电荷量  $Q_{\text{oc}}$  显著增加. 文章从微观层面上研究了  $\text{TiCl}_4$  溶液处理纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜对 DSC 内部电子的产生、传输和复合过程的影响,从而很好地解释了电池光伏性能随  $\text{TiCl}_4$  溶液处理的变化关系.

**关键词:** TiCl<sub>4</sub>, 电子传输, 染料敏化, 太阳电池 **PACS:** 82.47. Jk, 68.37.-d, 79.60.-i, 72.20. Jv

### 1. 引言

染料敏化太阳电池(DSC)由于其成本低、制作工艺简单和环境友好等特点,受到了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 1991年,瑞士洛桑高等工业学院(EPFL) O'Regan等<sup>[4]</sup>将纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜电极首次用于DSC 上,取得突破性进展,光电转换效率达到7.1%. 目前DSC 的最高效率已达到12.2% <sup>[5]</sup>.

DSC 主要由透明导电玻璃、纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜、染料光敏化剂、电解质和对电极 5 个部分组成. 纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜电极作为 DSC 的关键组成部分之一,对 DSC 的光伏性能有很大的影响,不仅影响染料光敏化剂的吸附、入射光在多孔薄膜内的传输,还承担光生电子在多孔薄膜内传输和转移的媒介作用<sup>[6,7]</sup>. 研究人员尝试采用多种方法来提高 DSC 的光电转换效率,取得了较好的成果<sup>[8-10]</sup>.

TiCl<sub>4</sub>处理纳米 TiO<sub>5</sub> 多孔薄膜,现已被确认可

以明显提高 DSC 的光电转换性能[11-14]. 但研究 TiCl<sub>4</sub>处理对 DSC 内部电荷传输和转移微观动力 学过程影响的相关报道较少. 本文借助非稳态技 术对 TiCl<sub>4</sub> 处理后电池内部发生的物理机制进行 了详细研究. 通过强度调制光电流谱(intensitymoduated photocurrent spectroscopy, IMPS)和强度调 制 光 电 压 谱 ( intensity-moduated photovoltage spectroscopy, IMVS) 研究 DSC 内部电子传输和背 反应过程[15-17]. 用稳态的单色光照射(直流光 照)TiO, 薄膜电极, 然后叠加振幅较小的调制光 (强度约为直流光强的10%). 在短路情况下, IMPS 提供了电荷传输与背反应动力学信息,可以 得到电荷传输时间. 在开路情况下,利用 IMVS 可 以测量电子寿命. 在忽略光散射的情况下,DSC中 电子产生、扩散和复合过程可用下列连续性方程 描述[16],

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \eta \alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} - \frac{n_0 - n}{\tau_n}, \qquad (1)$$

式中 $\alpha$ 是吸收系数,为入射光波长的函数 $\alpha(\lambda)$ , $\eta$ 

<sup>\*</sup>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)和中国科学院知识创新工程重要方向(批准号:KGCX2-YW-326)资助的课题.

<sup>†</sup>通讯联系人. E-mail: sydai@ ipp. ac. cn

是电子注入效率, $I_0$  是入射光通量, $D_n$  是电子有效扩散系数,n 是电子浓度, $n_0$  是暗态下电子浓度, $\tau_n$  是电子寿命,x 是距玻璃基底的距离. IMPS 对应电子传输过程,电子从产生到传输至收集电极的平均时间可用下式表示:

$$\tau_{\rm d} = \frac{1}{2\pi f_{\rm IMPS}},\tag{2}$$

式中 $f_{\text{IMPS}}$ 是指 IMPS 图谱中响应曲线虚部最低点所对应的频率值. IMVS 对应界面复合过程,电子寿命可用下式表示:

$$\tau_{\rm n} = \frac{1}{2\pi f_{\rm IMVS}},\tag{3}$$

式中 $f_{\text{IMVS}}$ 是指 IMVS 图谱中响应曲线虚部最低点所对应的频率值.

本文采用 IMPS/IMVS 实验手段研究 TiCl<sub>4</sub> 处理 纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜对于 DSC 中电子产生、传输和 复合过程的影响,从微观层面上解释了电池性能得 到改善的机理,为今后纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜材料的进一步 优化提供理论和技术指导,为下一步产业化生产奠定了良好基础.

### 2. 实 验

纳米 TiO<sub>2</sub> 浆料、纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜、染料、电 解液的制备和电池的组装可参考文献[9,18,19]. TiCl4 处理薄膜电极的步骤是:首先将 TiCl4 (98.0%,化学纯,上海美兴化工有限公司)配制成 2 mol/L 的 TiCl<sub>4</sub> 水溶液. 将去离子水在 - 18 ℃下 冰冻 2-3 天,并向其中加入 TiCl<sub>4</sub> 液体,立即放出 大量的热,冰块融化,得到澄清透明的 TiCl。溶液. 滴加过程均在通风厨中操作,由此得到 2 mol/L 的 TiCl。水溶液、常温下可以再稀释到不同浓度.将 烧结后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极放入不同浓度的 TiCl<sub>4</sub> 溶 液中,在60 ℃下恒温热处理30 min. 取出后用大 量去离子水冲洗,高压气吹干,再在100℃下烘 干,450 ℃空气气氛下烧结,即可得到不同条件修 饰下的薄模电极. 为了研究 TiCl。溶液处理纳米 TiO, 多孔薄膜对于电池光伏性能影响的机理, 我 们采用4种不用膜厚的TiO,薄膜分别经TiCl<sub>4</sub>溶 液处理,然后利用 IMPS/IMVS 实验手段测量其电 子传输和背反应的特性. 采用丝网印刷技术得到 不同厚度的 4 种 TiO<sub>2</sub> 薄膜,组装成电池分别标为 D1, D2, D3, D4, TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸平均为 25 nm. 将同 时制成的另一组上述 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极放入浓度为

0.05 mol/L 的 TiCl<sub>4</sub> 溶液中处理后组装成电池标为 TD1, TD2, TD3, TD4, 电池有效面积为 0.25 cm<sup>2</sup>. 用轮廓仪(XP-2, Ambios Technology Inc, USA)测量薄膜厚度. 电池 *I-V* 特性由电池测试标准光源(Oriel Sol 3A, AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>, Newport, USA)及数字源表(Keithley2420, USA)组成的测试系统完成. IMPS/IMVS 的测试由可控强度调制光谱仪(CIMPS, Zahner, Germany)完成,光源由 Expot 驱动的波长为 610 nm 的 LED 提供,调制光强振幅约为背景光强的 10%, 频率范围 3 kHz—0.1 Hz, 入射光从纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜方向照射.

### 3. 结果及讨论

### 3.1. TiCl<sub>4</sub> 处理对电池光伏性能和暗电流的影响

采用不同浓度的  $TiCl_4$  溶液对纳米  $TiO_2$  多孔薄膜进行处理,组装成 DSC 后测得光伏性能参数如表 1 所示. 结果表明经  $TiCl_4$  处理后, DSC 的短路电流密度  $J_{sc}$ 和电池效率  $\eta$  明显提高. 当  $TiCl_4$  浓度为 0.05 mol/L 时,  $J_{sc}$ 和  $\eta$  均达到最佳值,短路电流密度提高了近 13%,电池效率提高了近 12%. 采用  $TiCl_4$  溶液处理纳米  $TiO_2$  多孔薄膜,一方面增强了  $TiO_2$  纳米粒子之间的电学接触,同时使纳米粒子之间的连接更加完善,增加了电子从激发态染料向  $TiO_2$  导带的注入,提高了光电子注入效率,因此改善了短路光电流,增大了光电转换效率 [20].

表 1 不同浓度 TiCl<sub>4</sub> 处理 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜后 组装成 DSC 的光伏性能

TiCl₄浓度/mol·L⁻¹	$V_{\rm oc}/{ m V}$	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	FF	η /%
0.40	0. 69	13. 69	0. 67	6. 32
0. 20	0.69	14. 28	0.65	6. 41
0. 10	0.70	14. 97	0.64	6. 76
0.05	0.71	15. 42	0.64	6. 98
0.02	0.70	14. 20	0.64	6. 38
未处理	0. 68	13. 68	0.67	6. 27

暗电流的大小是评价薄膜电极内部俘获态、缺陷态以及界面电荷复合程度的重要依据. 图 1 是多孔薄膜经不同浓度 TiCl<sub>4</sub> 处理后的 DSC 暗电流情况. 可以看出:纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜经 TiCl<sub>4</sub> 处

理后电池的暗电流减小,且不同条件下处理后电池的暗电流反映的情况与表 1 所示 DSC 伏安特性参数所反映的电池内在性质基本相符. 当采用浓度为 0.05 mol/L 的 TiCl<sub>4</sub> 溶液处理纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜后,电池的暗电流最小. 表明此时电极内部电接触最佳,缺陷态和俘获态较少,电荷复合较小.而采用 0.40 mol/L 的最大浓度修饰后,暗电流反而有所增大. 表明大浓度 TiCl<sub>4</sub> 水解产生更多 TiO<sub>2</sub> 小颗粒,在优化颗粒间电接触的同时可能又引入了更多的表面俘获态,这些表面态的复合效应占据了主导地位,导致对 DSC 的优化作用减弱. 所以 TiCl<sub>4</sub> 处理纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜是改善颗粒间电接触,抑制复合,减少电荷损失的有效方法,且采用浓度为 0.05 mol/L 的 TiCl<sub>4</sub> 溶液处理是优化 DSC 性能的最佳条件.

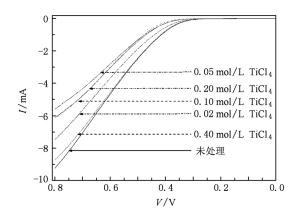


图 1 不同浓度  $TiCl_4$  处理  $TiO_2$  多孔薄膜后组装成 DSC 的暗电流

### 3.2. 不同膜厚的纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜经 TiCl<sub>4</sub> 溶液 处理前后电池的光伏性能

选取薄膜厚度变化较大的 4 种多孔薄膜,经浓度为 0.05 mol/L 的 TiCl<sub>4</sub> 溶液处理,获得了处理前后 DSC 的光电转换数据. 表 2 给出了八组电池的特性参数. 可见, TiCl<sub>4</sub> 处理过后, TiO<sub>2</sub> 膜厚增加 0.5  $\mu$ m,电池的开路电压  $V_{oc}$  和填充因子 FF 变化不大,短路电流密度  $J_{sc}$  和电池光电转换效率  $\eta$  增加.

表 2 TiCl<sub>4</sub> 处理和未处理纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜时 DSC 的光伏性能

电池编号	膜厚/μm	$V_{\rm oc}/{\rm V}$	$J_{\rm sc}/{\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2}$	FF	$\eta$ /%
D1	5. 0	0.70	8. 97	0.65	4. 09
TD1	5. 5	0. 69	10. 63	0.65	4. 77
D2	11.7	0.66	11.80	0.67	5. 14
TD2	12. 2	0. 67	13. 73	0.65	5. 97
D3	20. 4	0. 67	12. 96	0.61	5. 46
TD3	20. 9	0. 68	14. 81	0.62	6. 29
D4	27. 7	0.66	13. 69	0.63	5. 70
TD4	28. 2	0. 66	15. 78	0.59	6. 19

### 3.3. 不同膜厚薄膜经 TiCl<sub>4</sub> 溶液处理前后 DSC 电 荷传输动力学

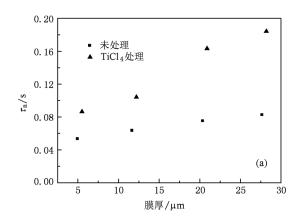
利用 IMPS/IMVS 实验手段测量 3.2 中 8 组样品的电子传输和背反应的特性. IMPS 实验数据采用 Bode 图形式进行拟合,拟合程序采用非线性最小二乘法算法. 拟合 IMVS 的实验数据采用 Nyquist 图谱. 详细的拟合数值参见表 3.

表 3 IMPS/IMVS 拟合得到的参数值

电池编号	膜厚/μm	$ au_{ m n}/{ m s}$	$\alpha$ /cm <sup>-1</sup>	$D_{\rm n}/10^{-5}{\rm cm}^2\cdot{\rm s}^{-1}$	$\tau_{\rm d}/{\rm ms}$	$L_{ m n}/\mu{ m m}$	$Q_{\rm oc}/\mu{ m C}\cdot{ m cm}^{-2}$	$\eta_{ ext{IPCE}}/\%$
D1	5. 0	0. 0531	381	1. 22	6. 4	8. 1	476. 3	15. 4
TD1	5. 5	0. 0865	739	2. 39	4. 9	14. 4	919. 4	31.9
D2	11.7	0. 0633	2798	0. 36	11.5	4.8	746. 9	58. 1
TD2	12. 2	0. 1042	1999	3. 11	8. 6	18.0	1430. 6	83.0
D3	20. 4	0. 0750	1870	1.06	4. 9	8.9	972. 0	63.7
TD3	20. 9	0. 1633	2168	2. 58	3. 0	20. 5	2418. 4	86. 4
D4	27. 7	0. 0823	1605	1. 88	4. 9	12. 4	1126.7	67.8
TD4	28. 2	0. 1842	1825	2. 89	3. 0	23. 1	2906.7	84. 8

图 2 为不同膜厚情况下,采用  $TiCl_4$  溶液处理和 未作处理纳米  $TiO_2$  多孔薄膜时 DSC 中电子寿命  $\tau_0$  与电子传输时间  $\tau_a$  的变化关系.  $\tau_n$  对应于光生电子从注入  $TiO_2$  导带开始到转移至氧化还原体系中

的时间间隔,光生电子与电解质溶液中  $I_3$  离子的背反应决定了  $\tau_n$  的大小.  $\tau_n$  越长,说明 DSC 内部电子与电解质中  $I_3$  离子的复合速率越慢. TiCl<sub>4</sub> 处理过后的电池,  $\tau_n$  值明显高于未作处理的电池,表明 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜经过处理后,有效抑制了电子的复合. 氦吸附实验表明,TiCl<sub>4</sub> 处理后,多孔膜的表面积减小,导带电子与电解质液中氧化还原电对的接触面积减小 $I^{[12]}$ ,使得复合速率变慢. 电子传输时间  $\tau_d$  表示光生电子从产生的位置到成功传输、再到收集电极所需要的平均时间,相应于电子传输和复合两个过程,依赖于自由电子与缺陷之间的比率和电子在导带中的扩散系数 $I^{[21]}$ . 由图 2 可见,经过 TiCl<sub>4</sub> 溶液处理后的电池,  $\tau_d$  值明显低于未作处理电池的值. 表明 TiCl<sub>4</sub> 处理改善了 TiO<sub>2</sub> 颗粒的电接触程度,使得电子在膜内的传输更加容易.



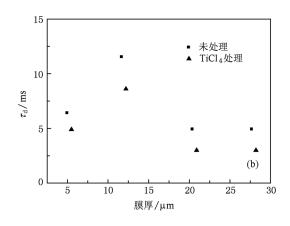


图 2  $TiCl_4$  处理和未处理纳米  $TiO_2$  多孔薄膜时 DSC 中电子寿命 (a) 和电子传输时间(b) 对比

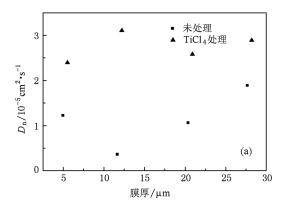
图 3 为纳米  $TiO_2$  多孔薄膜经  $TiCl_4$  处理和未作处理情况下,DSC 中电子有效扩散系数  $D_n$  与电

子扩散长度  $L_n$  在不同膜厚时的变化情况.  $D_n$  的大小取决于  $TiO_2$  薄膜内光生电子浓度梯度、电子被缺陷俘获的概率等,是综合竞争的结果,反映了存在浓度梯度时电子传输的难易程度.  $TiCl_4$  处理后电池的  $D_n$  值远高于未作处理的值,表明电子扩散能力更强. 这是由于  $TiCl_4$  溶液水解产生的纳米颗粒一部分填充到纳米孔洞中,使孔洞的尺寸减小,比表面积也相应减小. 结果颗粒与颗粒之间的接触面积更大、接触点更多,改善了颗粒之间的电接触,使得电子传输更加容易,大大提高了电子的传输能力.

电子扩散长度可表示为[22]

$$L_{\rm n} = \sqrt{D_{\rm n} \tau_{\rm n}} \,. \tag{4}$$

 $L_n$  值取决于  $TiO_2$  薄膜内电子扩散与电子背反应的 共同影响,  $L_n$  值越大, 电子的收集效率越高. 由图 3 可以看出,  $TiCl_4$  处理后 DSC 的  $L_n$  值远高于未作处理的值. 表明处理后, 电子经历更短的传输路程到达收集基底, 电子的收集效率更高.



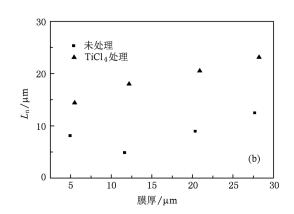


图 3  $TiCl_4$  处理和未处理纳米  $TiO_2$  多孔薄膜时 DSC 中电子有效扩散系数 (a)与电子扩散长度(b)对比

入射单色光子/电子转化效率  $\eta_{IPCE}$ 表示单位时

间内外电路中产生的电子数与单位时间内的入射 光子数之比,其值可根据 IMPS 实验中 Nyquist 图谱 中响应曲线在低频区与实轴交点所对应实轴上的 值得到,可用下式计算<sup>[23]</sup>:

$$\eta_{\rm IPCE} = f \eta H \ . \tag{5}$$

式中,f是依赖于半导体的比表面积和染料分子的消光系数, $\eta$ 是净电子注入效率,H是收集效率.由表3可以看出,经 TiCl<sub>4</sub> 处理后,电池的  $\eta_{IPCE}$  值显著增加. Park 等人 $[^{21}]$  采用拉曼散射和 XRD 实验证实,经 TiCl<sub>4</sub> 处理后,TiO<sub>2</sub> 出现了金红石相,由于金红石相的产生,改变了纳米薄膜的光散射特性,使得薄膜更加透明,改善了可见光区到近红外光的散射特性. 处理后薄膜厚度的增加和光散射特性的改善可能是  $\eta_{IPCE}$  值增加的原因.

电池光生电荷量  $Q_{oc}$ 可从下式得出<sup>[24]</sup>:

$$Q_{\rm oc} = J_{\rm sc} \tau_{\rm n} . \tag{6}$$

由表 3 可以看出,  $TiO_2$  薄膜经  $TiCl_4$  处理后, 电池光生电荷量  $Q_\infty$ 显著增加. 这主要归因于染料分子与  $TiO_2$  表面的结合更加紧密<sup>[25]</sup>, 电子由染料分子激发态注入到  $TiO_2$  导带中的速率更快, 故产生的光生电子更多.

### 4. 结 论

本文研究了不同浓度的 TiCl。溶液处理纳米 TiO, 多孔薄膜后,对 DSC 性能的影响,可以看出, TiCl<sub>4</sub>处理后 DSC 性能得到改善,暗电流减小,在 TiCl<sub>4</sub>溶液浓度为 0.05 mol/L 时,处理效果最佳. IMPS/IMVS 研究结果表明纳米 TiO, 多孔薄膜经 TiCl<sub>4</sub>溶液处理后电子寿命 τ<sub>n</sub> 延长,阻碍了电子与 电解质中  $I_{3}$  离子的复合;电子传输时间  $\tau_{a}$  缩短,促 进了电子在 TiO<sub>2</sub> 薄膜内的传输;电子有效扩散系数  $D_{n}$  值远高于未作处理的值,表明电子扩散能力更 强;电子扩散长度 $L_n$ 值增大,电子传输路程变短,电 子的收集效率提高; $\eta_{PCE}$ 值增加,薄膜的光散射特性 得到改善;光生电荷量  $Q_{oc}$  显著增加,产生的光生电 子更多. 经 TiCl4 溶液处理后, 电子的产生、传输和 复合3个过程均得到了改善. 染料分子与 TiO, 表 面结合更紧密有利于电子的产生,颗粒和颗粒之间 的电接触更好有利于电子传输,表面积的减小有效 地抑制了电子复合,纳米 TiO, 多孔薄膜经 TiCl, 处 理后 DSC 的光伏性能更好.

- [1] Hagfeldt A, Grätzel M 1995 Chem. Rev. 95 49
- [2] Frank A J, Kopidakis N, van de Lagemaat J 2004 Coordin. Chem. Rev. 248 1165
- [3] Bisquert J, Zaban A, Greenshtein M, Mora-Sero I 2004 J. Am. Chem. Soc. 126 13550
- [4] O' Regan B, Grätzel M 1991 Nature 353 737
- [5] 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
- [6] Dai S Y, Wang K J 2003 Chin. Phys. Lett. 20 953
- [7] Zhao X C, Yang P, Lin H, Li X, Xu C Y, Li J B 2010 *J. Chin. Ceram. Soc.* **38** 25 (in Chinese) [赵晓冲、杨 盼、林 红、李 鑫、许晨阳、李建保 2010 硅酸盐学报 **38** 25]
- [8] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 Acta Phys. Sin. 57 5806 (in Chinese) [张 苑、赵 颖、蔡 宁、熊绍珍 2008 物理学报 57 5806]
- [9] Fang X Q, Dai S Y, Wang K J, Shi C W 2006 Acta Energiae Sol. Sin. 27 973 (in Chinese)[方霞琴、戴松元、王孔嘉、史成武 2006 太阳能学报 27 973]
- [10] Feng X M, Huang X W, Huang H, Shen P, Zhao B, Tan S T 2010 Acta Chim. Sin. **68** 1123 (in Chinese) [冯小明、黄先威、黄 辉、沈 平、赵 斌、谭松庭 2010 化学学报 **68** 1123]

- [11] Ito S, Liska P, Comte P, Charvet R, Pechy P, Bach U, Schmidt-Mende L, Zakeeruddin S M, Kay A, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2005 Chem. Commun. 34 4351
- [12] Sommeling P M, O'Regan B C, Haswell R R, Smit H J P, Bakker N J, Smits J J T, Kroon J M, van Roosmalen J A M 2006 J. Phys. Chem. B 110 19191
- [13] Barnes P R F, Anderson A Y, Koops S E, Durrant J R, O' Regan B C 2009 J. Phys. Chem. C 113 1126
- [14] Doohun Kim, Poulomi Roy, Kiyoung L, Schmuki P 2010 Elect. Commun. 12 574
- [15] Liang L Y, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H 2008 Acta Phys. Sin. 57 1956 (in Chinese) [梁林云、戴松元、方霞琴、胡林华 2008 物理学报 57 1956]
- [16] Dloczik L, Ileperuma O, Lauermann I, Peter L M, Ponomarev E A, Redmond G, Shaw N J, Uhlendorf I 1997 J. Phys. Chem. B 101 10281
- [17] Liu W Q, Kou D X, Hu L H, Huang Y, Jiang N Q, Dai S Y 2010 Acta Phys. Sin. **59** 5141 (in Chinese) [刘伟庆、寇东星、胡林华、黄 阳、姜年权、戴松元 2010 物理学报 **59** 5141]
- [18] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, Humpbry-Baker R, Miiller E, Liska P, Vlachopoulos N, Gratzel M 1993 J. Am. Chem. Soc. 115 6382

- [19] 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]
- [20] Zeng L Y, Dai S Y, Wang K J, Kong F T, Hu L H 2005 Acta Energ. Sol. Sin. 26 589 (in Chinese)[曾隆月、戴松元、王孔嘉、孔凡太、胡林华 2005 太阳能学报 26 589]
- [21] Park N G, Schlichthorl G, van de Lagemaat J, Cheong H M, Mascarenhas A, Frank A J 1999 J. Phys. Chem. B 103 3308
- [22] Fredin K, Nissfolk J, Hagfeldt A 2005 Sol. Energ. Mat. Sol. C 86 283
- [23] Peter L M, Wijayantha K G U 2000 Electrochimica Acta 45 4543
- [24] Schlichthörl G, Huang S Y, Sprague J, Frank A J 1997 J. Phys. Chem. B 101 8141
- [25] Kusama H, Kurashige M, Sayama K, Yanagida M, Sugihara H 2007 J. Photoch. Photobio. A 189 100

## Influence of TiCl<sub>4</sub> nanoporous TiO<sub>2</sub> films on the performance of dye-sensitized solar cells \*

Xi Xiao-Wang<sup>1)2)</sup> Hu Lin-Hua<sup>1)</sup> Xu Wei-Wei<sup>3)</sup> Dai Song-Yuan<sup>1)†</sup>
1) (Key Laboratory of Novel Thin Film Solar cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of science, Hefei 230031, China)
2) (The college of Mechanical and Electrical Technology, Wuxi Institute of technology, Wuxi 214121, China)
3) (Jiangsu Provincial Key Lab of ASIC Design, Nantong University, Nantong 226019, China)

(Received 16 January 2011; revised manuscript received 23 January 2011)

#### Abstract

The mechanisms of electron transport and back-reaction in dye-sensitized solar cells (DSCSs) are investigated by intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) and intensity-modulated photovoltage spectroscopy (IMVS). The DSCSs with and without  $\mathrm{TiCl_4}$ -treated nanoporous  $\mathrm{TiO_2}$  films are measured by IMPS/IMVS. The results indicate that the electron lifetime ( $\tau_{\mathrm{n}}$ ), the diffusion coefficient ( $D_{\mathrm{n}}$ ), the diffusion length ( $L_{\mathrm{n}}$ ), the incident photon to current efficiency (IPCE) and the photoinduced charge ( $Q_{\mathrm{oc}}$ ) increase markedly, while the dark current and the electron transit time ( $\tau_{\mathrm{d}}$ ) decreases for the  $\mathrm{TiCl_4}$ -treated nanoporous  $\mathrm{TiO_2}$  films. The influence of  $\mathrm{TiCl_4}$ -treatment of nanoporous  $\mathrm{TiO_2}$  film on the electron generation, the transport and the recombination processes is investigated at a microscopic level.

Keywords: TiCl<sub>4</sub> treatment, electron transport, dye-sensitized, solar cell

**PACS**: 82.47. Jk, 68.37. - d, 79.60. - i, 72.20. Jv

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program 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, China (Grant No. KGCX2-YW-326).

<sup>†</sup> Corresponding author: E-mail: sydai@ipp.ac.cn