

基于薄膜电极溶胶修饰的染料敏化太阳电池 光电特性研究*

徐炜炜¹⁾²⁾ 胡林华²⁾ 罗向东¹⁾ 刘培生¹⁾ 戴松元^{2)†}

1) (南通大学杏林学院, 南通 226019)

2) (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)

(2011年5月31日收到; 2011年10月14日收到修改稿)

染料敏化太阳电池 (DSC) 中的纳米薄膜电极是决定太阳电池光电转换性能的重要组成部分. 为改善薄膜电极特性, 采用了不同浓度的 TiO_2 溶胶对 DSC 光阳极导电玻璃和纳米 TiO_2 多孔薄膜进行不同方式的界面处理. 利用 X 射线衍射方法对制备得到的多孔薄膜以及溶胶经高温处理后致密层中纳米 TiO_2 颗粒的尺寸及晶型进行了测试. 采用高分辨透射电子显微镜和场发射扫描电子显微镜观察了纳米颗粒及薄膜微结构形貌. 采用强度调制光电流谱/光电电压谱分析了 TiO_2 溶胶的不同处理方式对电子传输和复合的影响. 在 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光强以及暗环境下分别测试了 DSC 的伏安输出性能以及暗电流. 结果表明, 不同浓度和处理方式均能较好地抑制暗电流. 溶胶处理后光生电子寿命 τ_n 延长, 电子传输平均时间 τ_d 相应缩短. 采用浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶胶对导电玻璃和多孔膜同时处理, DSC 的宏观输出特性最佳, 短路电流密度 J_{sc} 提高了 10.9%, 光电转换效率 η 提高了 11.9%.

关键词: 染料敏化太阳电池, 溶胶, 电子寿命, 电子传输时间

PACS: 88.40.H-, 61.43.Gt, 72.20.Jv

1 引言

染料敏化太阳电池 (DSC) 作为一种低价、长寿命、环境友好的光伏器件是近十年来能源研究领域中的一个热点^[1-5]. 虽然目前实验室小面积 (0.25 cm^2) 电池的最高光电转换效率已达到 11.5%^[6], 大面积 (187.2 cm^2) 电池的最高光电转换效率已达到 6%^[7], 但与传统的硅基太阳电池相比, DSC 存在众多电荷传输和能量交换的界面, 拥有较复杂的能量交换体系. 因而, 界面间电荷的复合损失是阻碍 DSC 光电转换效率提高的主要瓶颈之一. TiO_2 多孔薄膜电极是 DSC 的重要组成部分, 是光生电子产生和输运的重要载体. 纳米薄膜的性能决定于纳米颗粒间的电接触性能以及缺陷态的俘获和复合概率, 最终影响着光生电子在纳米多孔

薄膜内的传输时间和 DSC 的光电转换效率, 是评价 DSC 光伏性能的重要指标. 研究认为, 电子的复合损失主要来自光生电子与电解质中 I_3^- 之间的复合反应^[8,9]. 而这些复合反应大多发生于纳米 TiO_2 多孔薄膜以及透明导电玻璃基底与纳米 TiO_2 薄膜间的接触界面上^[10-12]. 为进一步优化光阳极界面的接触性能, 减少电荷损失, 国内外众多研究机构大多采用 TiCl_4 ^[13,14]、酸^[15]、阳极氧化法电沉积^[16] 等处理多孔薄膜电极, 或者采用具有催化性能的过渡金属、稀土元素对多孔薄膜进行掺杂, 以改善电子在多孔膜内的传输性能^[17,18]. 这些方法在优化薄膜电极光电性能的同时均借助了其他实验试剂.

为改善薄膜电极内各个接触面的性能, 减小光生电子的俘获和复合损失, 在不引入其他实验试剂

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00700)、江苏省高等学校自然科学基金基础研究计划重大项目 (批准号: 08KJA510002, 10KJA140043)、中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室基金 (批准号: KF201106) 和南通大学杏林学院科研基金 (批准号: 2010K122) 资助的课题.

† E-mail: sydai@ipp.ac.cn

的同时改善 DSC 的伏安特性, 本文采用纳米多孔薄膜制备过程中的中间产物 TiO_2 溶胶作为电极修饰的主要成分, 对 DSC 光阳极的导电玻璃以及纳米多孔薄膜进行不同浓度和不同方式的处理. 在了解微结构的基础上, 采用强度调制光电流谱/光电压谱 (IMPS/IMVS) 技术研究溶胶修饰对电子寿命 τ_n 以及电子传输平均时间 τ_d 的影响. 从机理上进一步探讨溶胶处理的方法对 DSC 光伏特性的影响.

2 实验

2.1 TiO_2 溶胶及电池样品的制备

采用溶胶-凝胶法制备得到了多孔薄膜电极中的纳米 TiO_2 薄膜 [19,20]. 在搅拌条件下, 将 40 ml 钛酸四异丙酯 (Fluka 公司生产) 迅速滴加到 240 ml 硝酸溶液中产生白色沉淀, 调节溶液 pH 值至 2.4, 在 100—135 °C 温度下均匀搅拌 3—6 h 直至形成透明的溶胶. 然后, 设定高压反应釜温度至 210 °C, 对溶胶热处理 24 h, 使 TiO_2 进一步晶化生长并将溶液浓缩除水得到凝胶. 在凝胶中加入聚乙二醇和松油醇, 制备出适合丝网印刷用的浆料. 将浆料印刷在透明导电玻璃上, 经 510 °C 高温烧结即可得到微孔结构的纳米 TiO_2 多孔薄膜. 此外, 采用平均粒径约为 300 nm 的锐钛矿型 TiO_2 制备成大颗粒散射层, 使入射光在多孔膜内多次被散射以充分提高太阳光的利用率. 制备得到的薄膜经冷却后放至浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ N719 染料的无水乙醇溶液中避光浸泡. 在透明导电玻璃上喷涂 H_2PtCl_6 置于空气中烧结后作为对电极. 利用光阳极和对电极制备电池, 注入电解质, 密封后作为实验电池 [21]. 制备得到的电池样品实物如图 1(a) 所示.

实验中用作修饰的不同浓度 TiO_2 溶胶可以从纳米 TiO_2 薄膜的制备过程中获得. 电池样品共分为以下四组: 第一组为电池样品 A, 该样品为光阳极未经处理的标准电池, 用作参比电池; 第二组为电池样品 B、样品 C 和样品 D, 分别采用浓度为 0.40, 0.10, 0.05 $\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶胶对透明导电玻璃进行处理; 第三组为电池样品 E、样品 F、样品 G 和样品 H, 分别采用浓度为 0.40, 0.20, 0.10, 0.05 $\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶胶对纳米多孔膜进行处理; 第四组为电池样品 I, 采用浓度为 0.10 $\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶胶对透明导电玻璃和纳米多孔膜同时进行处理. 经溶

胶修饰的透明导电玻璃和纳米多孔膜在制备成实验电池前都需进行高温烧结. 溶胶处理后的电池光阳极薄膜结构如图 1(b) 所示.

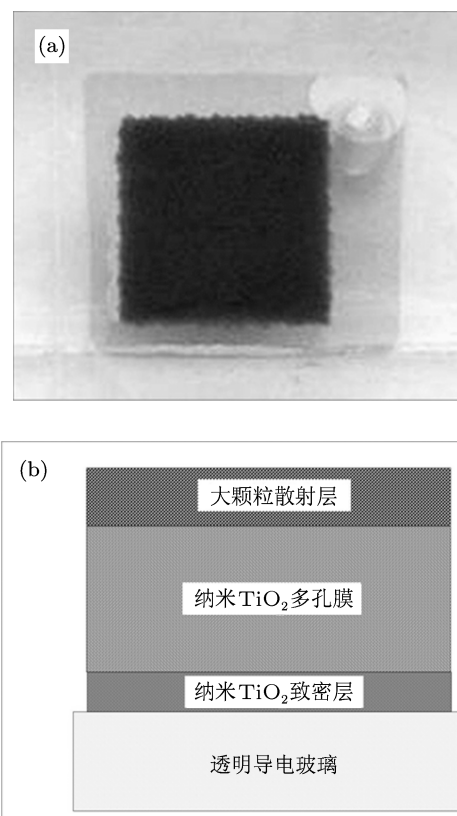


图 1 电池样品实物照片以及光阳极薄膜结构示意图
(a) 电池样品实物照片; (b) 光阳极薄膜结构示意图

2.2 表征测试

纳米多孔薄膜中的 TiO_2 以及用于修饰的 TiO_2 溶胶经高温烧结后的颗粒晶型及尺寸采用日本理学电机公司生产的 D/Max-rB 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行测定. TiO_2 溶胶高温烧结前后颗粒的微观形貌采用日本电子株式会社生产的 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 进行观测. 溶胶处理前后透明导电玻璃以及电池光阳极的表面和截面形貌采用 FEI 公司生产的 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 进行观测. 实验电池经修饰前后的暗电流通过线性扫描伏安曲线来测量. DSC 光伏性能通过标准光源、数字源表以及 Testpoint 伏安特性测试软件进行测试和数据输出. 光生电子寿命以及电子传输平均时间通过德国 Zahner 公司生产的可控强度调制光谱仪进行测试. 以波长为 610 nm 的发光二极管作为光源, 测试

光强为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 调制光强振幅约为背景光强的 10%, 测试频率范围为 0.1—3000 Hz.

3 结果及讨论

3.1 TiO_2 多孔膜以及高温处理后溶胶的 XRD 分析

为研究溶胶-凝胶法得出的纳米 TiO_2 多孔膜以及用于修饰的 TiO_2 溶胶高温烧结后的颗粒尺寸及晶型, 我们将这两种样品进行了 XRD 测试, 结果如图 2 所示.

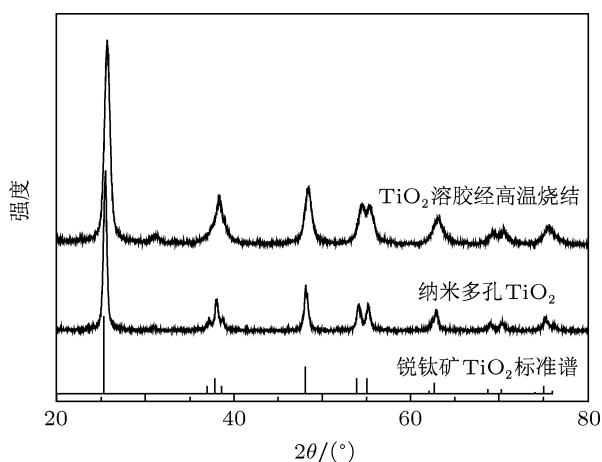


图 2 纳米 TiO_2 多孔膜以及高温处理后 TiO_2 溶胶的 XRD 谱

对照锐钛矿型 TiO_2 标准谱可知, 溶胶-凝胶法得到的纳米 TiO_2 多孔膜和 TiO_2 溶胶在高温 510°C 烧结后的晶型均为锐钛矿型. 通过谢乐公式 $D_{hkl} = K\lambda/(\beta \cos \theta)$ 计算可得出晶粒尺寸. 这里 D_{hkl} 为 (hkl) 晶面法线方向上晶粒的尺寸, K 为常数, 取 $K = 0.89$, λ 为 X 射线波长, β 为衍射角的变化量, 2θ 为衍射角. 经计算可知, 作为光生电子主要载体的纳米 TiO_2 多孔膜中的晶粒尺寸约为 23.5 nm . 用于修饰处理的 TiO_2 溶胶经高温烧结后粒径约为 13.7 nm , 略小于多孔膜中纳米 TiO_2 粒径.

3.2 高温处理前后 TiO_2 溶胶的 HRTEM 表征

HRTEM 主要是基于透过样品的电子束成像原理来观测材料形貌并进行结构分析的. 通过 HRTEM 观测可知: TiO_2 溶胶在制备生成时 (高

温烧结前) 已经初显晶粒形貌 (图 3(a)), 粒径约为 $6\text{--}8 \text{ nm}$. 经过 510°C 高温烧结后, TiO_2 颗粒形态规则, 粒径进一步增大至 14 nm 左右, 如图 3(b) 所示. 由 HRTEM 观测得到的晶粒尺寸与 XRD 所得结果相符合.

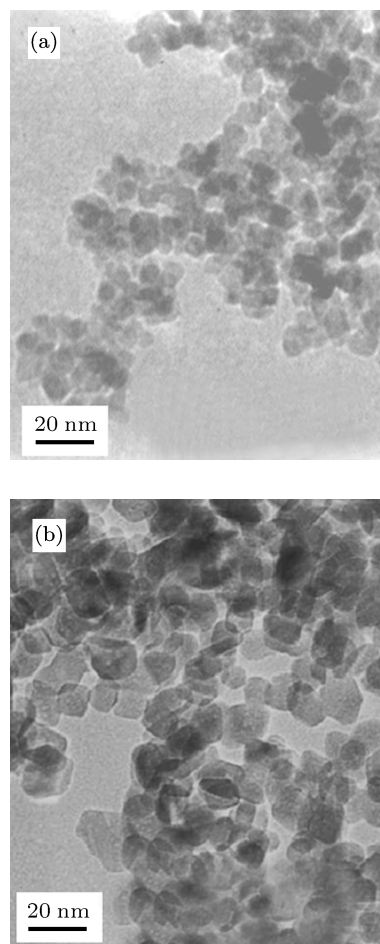


图 3 高温处理前后 TiO_2 溶胶的 HRTEM 像 (a) 处理前; (b) 处理后

3.3 电极微结构形貌的 FESEM 表征

采用 TiO_2 溶胶对导电玻璃进行修饰处理, 在导电膜上形成一层致密的 TiO_2 纳米氧化层. 由图 1(b) 可知, 经修饰处理后得到的实验电池的光阳极主要由透明导电玻璃、纳米 TiO_2 致密层、纳米 TiO_2 多孔膜、大颗粒散射层四个部分组成. 为了观测光阳极微结构形貌, 采用 FESEM 对其进行表征.

图 4 显示了采用 FESEM 对光阳极各组成部分进行扫描得到的微结构形貌. 图 4(a) 为透明导电玻璃基底 F:SnO_2 导电层的表面形貌. 由图 4(a) 可

以看出, SnO_2 颗粒呈四方晶型, 棱角清晰, 粒径较大 (约 400—500 nm). 图 4(b) 为薄膜电极截面形貌, 内插图为取透明导电玻璃附近区域局部放大, 可以清晰地观测到通过溶胶处理形成的 TiO_2 致密层. 该致密层与透明导电玻璃之间的连接更加紧密, 成为连接多孔膜与导电玻璃之间的纽带, 为光生电子

更好地收集和传输提供了有利条件. 图 4(c) 为 TiO_2 浆料通过丝网印刷形成的纳米多孔薄膜, 其粒径与 XRD 测得的结果相符. 该薄膜成为光生电子产生和运输的重要载体. 图 4(d) 为 TiO_2 大颗粒散射层的表面形貌, 主要用于充分吸收太阳光, 提高光的利用率, 减少入射光损失.

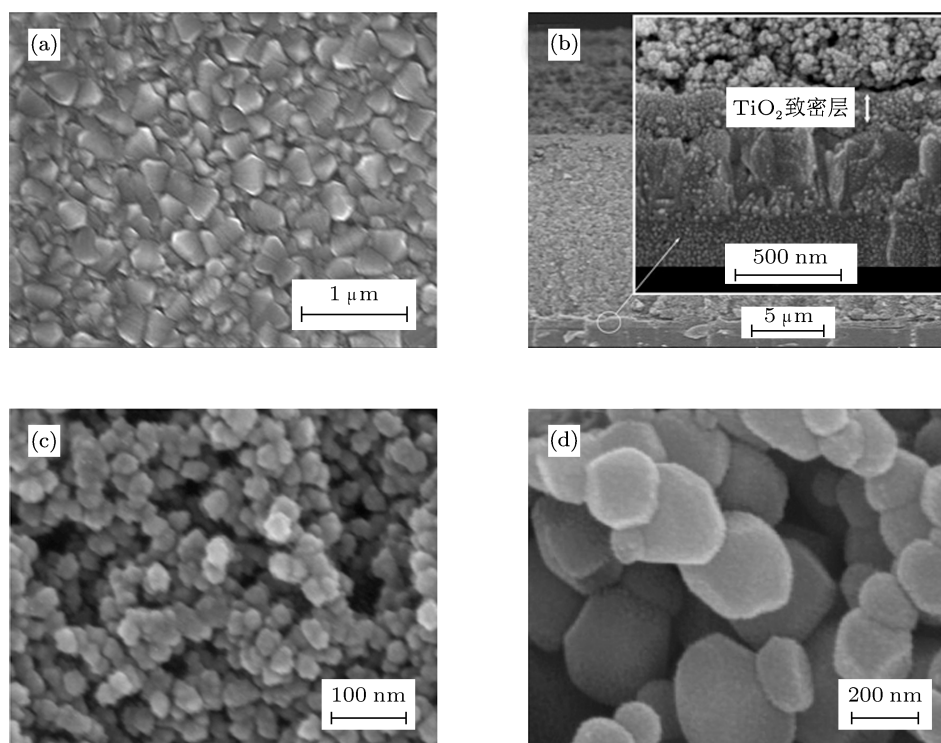


图 4 DSC 光阳极微结构形貌 (a) 透明导电玻璃表面形貌; (b) 经溶胶处理后含 TiO_2 致密层的电极截面形貌; (c) 丝网印刷 TiO_2 多孔膜表面形貌; (d) 大颗粒散射层微结构形貌

3.4 溶胶处理对 DSC 输出性能的影响

为研究电极修饰的效果, 我们采用不同浓度的 TiO_2 溶胶对导电玻璃以及纳米多孔薄膜进行不同方式的处理, 并对实验电池进行伏安特性测试. 同一样品均测试了 4 个电池, 取其平均值以减小测量误差.

表 1 中对实验电池的开路电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 、填充因子 (FF) 以及光电转换效率 η 的测试数据表明, 溶胶处理导电玻璃和处理纳米 TiO_2 多孔薄膜均对 DSC 的宏观输出特性有着明显的优化作用. 这种改善主要体现在 J_{sc} 和 η 上. 溶胶处理导电玻璃后, 在导电膜与 TiO_2 多孔膜之间新增一层致密半导体氧化层. 该致密层紧密附着于导电玻璃上, 并与 TiO_2 纳米多孔膜有着更好的晶格匹配

性, 改善了导电玻璃与多孔薄膜的界面接触, 提高了光生电子的传输和收集效率. 较低溶胶浓度处理时, 形成的致密层比较薄, 仍有部分 F:SnO_2 导电层不能完全被覆盖, 对光生电子与电解质中 I_3^- 的复合反应抑制作用不明显. 较高浓度处理时, 形成较厚的致密层又会降低入射光的利用率. 因而溶胶浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理导电玻璃的效果最佳, 致密层厚度约为 120 nm, J_{sc} 提高了 7%, η 提高了 9.2%. 采用溶胶处理纳米多孔薄膜改善了电池的伏安性能, 主要是由于附着于多孔膜颗粒间的 TiO_2 溶胶粒径较小, 对薄膜内较大的空隙具有较好的填充作用, 增大了多孔膜的比表面积, 增强了颗粒间的电接触, 有利于光生电子的生成和运输. 采用浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶胶处理纳米薄膜时优化效果较明显, J_{sc} 提高了 9.7%, η 提高了 8.4%. 综合两种

处理方式的优越性, 我们在此基础上采用浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶胶同时处理导电玻璃和纳

米多孔膜, DSC 的宏观输出特性达到了最佳值, J_{sc} 提高了 10.9%. η 提高了 11.9%.

表 1 溶胶处理对 DSC 伏安特性的影响

电池	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	$\eta/\%$	溶胶浓度 / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
样品 A	0.68 ± 0.01	13.36 ± 0.05	0.66 ± 0.01	6.07 ± 0.07	—
样品 B	0.71 ± 0.02	14.08 ± 0.08	0.67 ± 0.01	6.54 ± 0.06	0.40
样品 C	0.71 ± 0.01	14.30 ± 0.06	0.67 ± 0.02	6.63 ± 0.05	0.10
样品 D	0.70 ± 0.02	14.12 ± 0.13	0.65 ± 0.01	6.36 ± 0.10	0.05
样品 E	0.66 ± 0.02	14.42 ± 0.10	0.67 ± 0.02	6.15 ± 0.06	0.40
样品 F	0.69 ± 0.01	14.55 ± 0.05	0.65 ± 0.02	6.27 ± 0.20	0.20
样品 G	0.69 ± 0.01	14.66 ± 0.02	0.66 ± 0.02	6.58 ± 0.08	0.10
样品 H	0.69 ± 0.01	14.41 ± 0.03	0.66 ± 0.05	6.34 ± 0.18	0.05
样品 I	0.71 ± 0.01	14.82 ± 0.10	0.67 ± 0.03	6.79 ± 0.15	0.10

3.5 溶胶处理对暗电流的影响

光生电子在多孔薄膜电极内的产生、传输以及复合过程决定了 DSC 的输出性能. 复合损失过程是光伏器件中的背反应过程, 其主要取决于薄膜电极内部俘获态、缺陷态的数量以及界面电荷复合反应的程度. 暗电流的大小是评价电子复合损失程度的重要依据. 我们将前三组电池样品进行测试, 通过线性扫描伏安曲线来分析 DSC 在溶胶处理前后电子复合反应的情况. 各组电池的暗电流特性和 I - V 曲线如图 5 和图 6 所示.

图 5 显示了用不同浓度 TiO_2 溶胶处理导电玻璃前后电池的暗电流特性以及伏安特性. 图 5(a) 表明, 在无光条件下, 不同浓度 TiO_2 溶胶处理导电玻璃对电池的暗电流均有不同程度的抑制作用, 且溶胶浓度越大, 抑制暗电流的效果越好. 由图 5(b) 中 I - V 特性曲线和表 1 的测量数据可知, 采用最大浓度溶胶处理的样品 B 并未获得最佳的光伏特性. 我们认为, 随着处理导电玻璃溶胶浓度的提高, 生成的致密层厚度增大, 这虽然能够在一定程度上更好地抑制光生电子在导电玻璃界面处与 I_3^- 的复合, 但厚的致密层降低了入射光的透射率, 影响了光阳极对太阳光的吸收和利用, 减少了光生电子数量, 进而影响了电池的输出特性.

图 6 显示了不同浓度 TiO_2 溶胶处理多孔薄膜前后电池的暗电流特性以及 I - V 曲线. 由图 6(a) 可知, 在暗环境下, 溶胶处理多孔薄膜时浓度越大对电子复合损失的抑制作用越明显, 电池暗电流就越

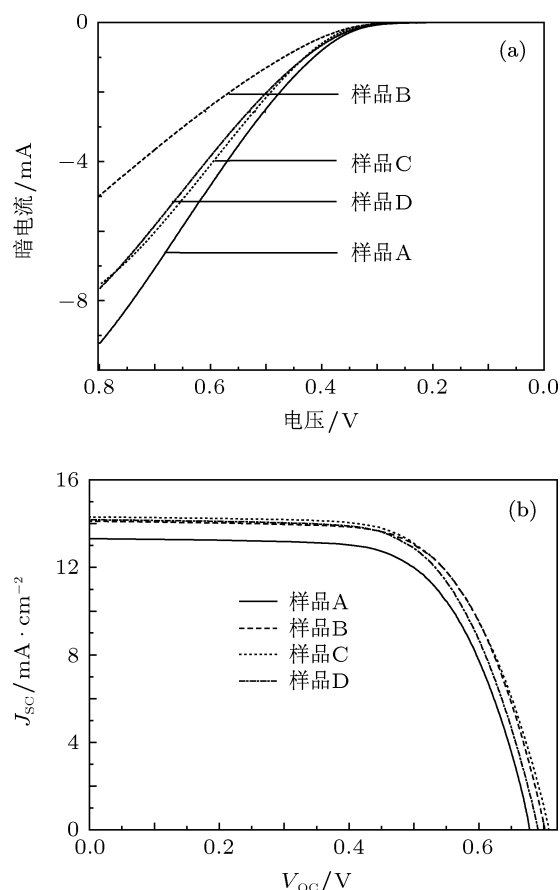


图 5 用不同浓度溶胶处理透明导电玻璃前后电池的暗电流以及 I - V 曲线 (a) 暗电流特性; (b) I - V 曲线

小. 同样, 由表 1 以及图 6(b) 中的 I - V 特性曲线表明, 采用较大浓度进行处理时, 具有较低暗电流的电池并未获得最佳的光伏特性. 可以认为, 高浓度溶胶修饰后, 多孔薄膜孔洞聚集了大量新生的纳米

颗粒, 堵塞了孔洞, 反而降低了比表面积, 影响了其对染料敏化剂的吸附, 进而降低了电池的光电特性.

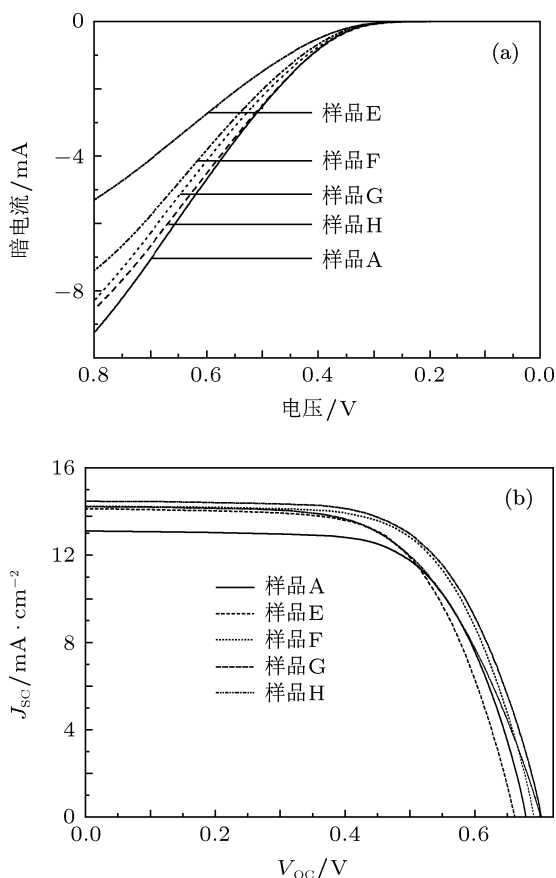


图 6 用不同浓度溶胶处理多孔膜前后电池的暗电流以及 I-V 曲线 (a) 暗电流特性; (b) I-V 曲线

3.6 IMPS/IMVS 测试结果分析

IMPS/IMVS 技术是近年来广泛应用于研究 DSC 内部电子传输和背反应的有效频域探测技术 [22,23]. 为研究溶胶的不同修饰方式对微观领域光生电子性能的影响, 我们在频域范围内通过 IMPS/IMVS 技术分别研究了电子在 TiO₂ 薄膜中的传输过程以及各个界面上的电荷转移过程. 电子寿命 τ_n 表征了光生电子从产生至湮灭过程的时间, 其值在毫秒至秒量级. 而电子传输平均时间 τ_d 则表征电子从产生到成功传输至收集电极所需的平均时间. 电子寿命 τ_n 和电子传输平均时间 τ_d 可分别由下列公式得到:

$$\tau_n = 1/(2\pi f_{IMVS}),$$

$$\tau_d = 1/(2\pi f_{IMPS}).$$

这里 f_{IMPS} 和 f_{IMVS} 为 IMPS/IMVS 的虚部最低点所对应的频率, 分别体现了电子传输过程和界面复合过程.

图 7 显示了采用不同修饰方式处理的电池样品的电子寿命和电子传输平均时间在 100 mW·cm⁻² 光强下的测试结果. 由图 7 可以看出, 经溶胶处理后样品的 τ_n 均比未经处理样品的 τ_n 更长. τ_n 是对电子复合过程的一种描述. 溶胶处理导电玻璃形成 TiO₂ 致密层, 降低了电子与 I₃⁻ 以及其他俘获态复合的概率. 而溶胶处理纳米多孔膜时, 附着于孔洞内的纳米颗粒对缺陷态和俘获态进行了修饰, 改善了纳米颗粒间的电接触, 对电子在输运过程中的复合反应起到较好的抑制作用. 而且, 溶胶修饰后电池样品的 τ_d 比修饰前明显降低. 这说明薄膜电极经修饰后, 颗粒界面间经改善的电接触使得电子在传输过程中的复合损失概率降低, 较大地提高了电子的传输能力, 使得电子传输至收集电极所需的时间更短, 也更加容易. 溶胶修饰前后 τ_n 和 τ_d 的测试结果验证了图 5(a) 以及图 6(a) 中不同浓度的溶胶处理对 DSC 暗电流的抑制作用, 由此解释了溶胶修饰对电池宏观输出伏安特性的影响.

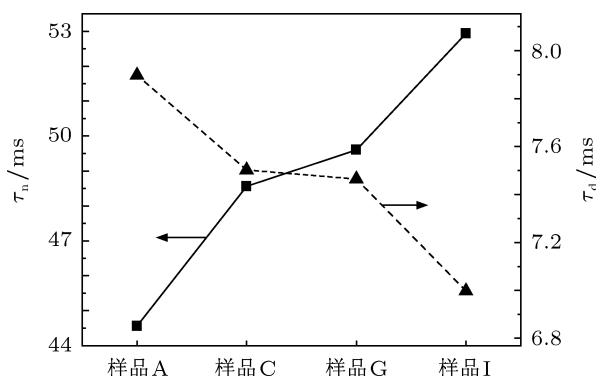


图 7 经不同方式溶胶处理前后测得电池样品的电子寿命 τ_n 及电子传输平均时间 τ_d

4 结论

本文采用了不同浓度 TiO₂ 溶胶分别处理导电玻璃和纳米 TiO₂ 多孔薄膜的方法来改善 DSC 光阳极性能, 并研究了 TiO₂ 溶胶以及纳米薄膜的微观结构. TiO₂ 溶胶高温烧结前后粒径分别为 6—8, 13.7 nm, 经高温处理后的晶型为锐钛矿型, 与纳米 TiO₂ 多孔膜的晶型相匹配. 结果表明,

采用 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶胶分别处理导电玻璃和多孔膜, 电池样品的 J_{sc} 和 η 均得到最佳值. 采用该浓度溶胶对导电玻璃和多孔膜同时进行处理, DSC 的 J_{sc} 提高了 10.9%, η 提高了 11.9%. 溶胶修饰对暗电流均有较好的抑制作用. 在频域范围内采

用 IMPS/IMVS 技术从电子传输和复合角度对溶胶修饰前后样品的 τ_{n} 和 τ_{d} 进行了研究. 薄膜电极经溶胶处理后样品的 τ_{n} 延长, 而 τ_{d} 相对缩短, 从本质上说明了溶胶处理对电子复合背反应的抑制和对伏安特性的优化作用.

- [1] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J E, Weissörtel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M 1998 *Nature* **395** 583
- [3] Grätzel M 2004 *J. Photochem. Photobiol. A* **164** 3
- [4] Gao F F, Wang Y, Zhang J, Shi D, Wang M K, Humphry-Baker R, Wang P, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2008 *Chem. Commun.* **23** 2635
- [5] Huang Y, Dai S Y, Cheng S H, Hu L H, Kong F T, Kou D X, Jiang N Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 643 (in Chinese) [黄阳, 戴松元, 陈双宏, 胡林华, 孔凡太, 寇东星, 姜年权 2010 物理学报 **59** 643]
- [6] Chen C Y, Wang M, Li J Y, Pootrakulchote N, Alibabaei L, Ngocle C H, Decoppet J D, Tsai J H, Grätzel C, Wu C G, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2009 *ACS Nano* **3** 3103
- [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] Frank A J, Kopidakis N, Van de Lagemaat J 2004 *J. Coord. Chem. Rev.* **248** 1165
- [9] Ito S, Liska P, Comte P, Charvet R, Péchy P, Bach U, Schmidt-Mende L, Zakeeruddin S M, Kay A, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2005 *Chem. Commun.* **14** 4351
- [10] Van de Lagemaat J, Park N G, Frank A J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 2044
- [11] Pichot F, Ferrere S, Fields C L, Gregg B A 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 1422
- [12] Kay A, Grätzel M 2002 *Chem. Mater.* **14** 2930
- [13] Han L, Koide N, Chiba Y, Islam A, Mitate T 2006 *C. R. Chimie* **9** 645
- [14] Chen D P, Zang X D, Wei C C, Liu C C, Zhao Y 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 425 (in Chinese) [陈东坡, 张晓丹, 魏长春, 刘彩池, 赵颖 2011 物理化学学报 **27** 425]
- [15] Hao S C, Wu J H, Fan L Q, Huang Y F, Lin J M, Wei Y L 2004 *Sol. Energy* **76** 745
- [16] Xu W W, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H, Kong F T, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜炜, 戴松元, 方霞琴, 胡林华, 孔凡太, 潘旭, 王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]
- [17] Yang S M, Huang Y Y, Huang C H, Zhao X S 2002 *Chem. Mater.* **14** 1500
- [18] Xu W W, Dai S Y, Hu L H, Liang L Y, Wang K J 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 2288
- [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] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, Shi C W, Fang X Q, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) [戴松元, 孔凡太, 胡林华, 史成武, 方霞琴, 潘旭, 王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [21] Stathatos E, Lianos P, Zakeeruddin S M, Liska P, Grätzel M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1825
- [22] Peter L M, Wijayantha K G U 2000 *Electrochim. Acta* **45** 4543
- [23] Kern R, Sastrawan R, Ferber J, Stangl R, Luther J 2002 *Electrochim. Acta* **47** 4213

Photoelectricity performance research based on the sol-modified thin film electrode of dye-sensitized solar cells*

Xu Wei-Wei¹⁾²⁾ Hu Lin-Hua²⁾ Luo Xiang-Dong¹⁾ Liu Pei-Sheng¹⁾
Dai Song-Yuan^{2)†}

1) (Xinglin College, Nantong University, Nantong 226019, China)

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

(Received 31 May 2011; revised manuscript received 14 October 2011)

Abstract

Nanoporous film electrode is a crucial composition of dye-sensitized solar cells, which influences the photoelectric conversion performance. To improve the property of the photoelectrode, different modification methods by using different concentrations of TiO₂ sol are investigated. The crystallite size and phase of the nanoporous TiO₂ particles and the TiO₂ sol after sintering are studied with X-ray diffraction. The microstructure morphologies of the conductive glass and the films are determined by the high resolution transmission electron microscopy and the field emission scanning electron microscopy. The influences on electron lifetime τ_n and the electron transit time τ_d are analyzed by intensity-modulated photocurrent spectroscopy and photovoltage spectroscopy from the mechanisms of electron transport and back reaction kinetics. It is found that the back reactions are well suppressed under dark conditions after sol modifications. τ_n is effectively extended and τ_d is also shorten correspondingly by any kind of sol treatment. The short-current density and the photoelectric conversion efficiency are increased by 10.9% and 11.9% separately, when 0.10 mol·L⁻¹ sol modification is applied both to the conductive glass and to the nanoporous TiO₂ film at the same time.

Keywords: dye-sensitized solar cell, sol, electron lifetime, electron transit time

PACS: 88.40.H-, 61.43.Gt, 72.20.Jv

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CBA00700), the Major Program of Natural Science Basic Research of Institution of Higher Education of Jiangsu Province, China (Grant Nos. 08KJA510002, 10KJA140043), the Foundation of Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KF201106), and the Scientific Research Foundation of Xinglin College, Nantong University, China (Grant No. 2010K122).

† E-mail: sydai@ipp.ac.cn