

# TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸对染料敏化太阳能电池内 电子输运特性影响研究<sup>\*</sup>

梁林云 戴松元<sup>†</sup> 胡林华 戴俊 刘伟庆

(中国科学院等离子体物理研究所太阳能材料与工程研究室, 合肥 230031)

(2007 年 10 月 17 日收到 2008 年 7 月 11 日收到修改稿)

采用强度调制光电流谱(IMPS)和强度调制光电压谱(IMVS)研究了染料敏化太阳能电池(DSC)内部电子传输和背反应动力学特性.在纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜厚度相同的情况下,借助于 IMPS/IMVS 测量了由 3 种不同 TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸大小薄膜制备出 DSC 的电荷传输特征参数值.IMPS/IMVS 理论模型拟合实验测量数据的结果表明,在不同入射光强下,随着颗粒尺寸的增大,电子扩散系数( $D_n$ )增大,而电子寿命( $\tau_n$ )减小,电子传输时间( $\tau_d$ )也减小. $D_n$  随颗粒尺寸增大而增加归因于薄膜表面积的减小,而  $\tau_n$  减小可以通过缺陷之间的跃迁频率来解释, $\tau_d$  减小是由于 TiO<sub>2</sub> 薄膜内缺陷浓度减小而导致的.

关键词:染料敏化,太阳电池,IMPS/IMVS,电子传输

PACC: 8630J, 7360F, 3365, 7220J

## 1. 引 言

自 1991 年 Grätzel 等<sup>[1]</sup>将纳米多孔电极应用到染料敏化太阳电池(以下简称为 DSC)取得了突破性进展以来,由于该电池具有成本低、制作工艺简单和环境友好等潜在优势,成为太阳电池研究领域一个新的热点<sup>[1-5]</sup>.纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔薄膜电极是 DSC 中主要结构之一,在 DSC 中扮演着重要的角色<sup>[6,7]</sup>.由于它的多孔特性,相比于单晶材料有更大的比表面积和更高的染料分子覆盖率,所以由纳米多孔薄膜组成的半导体电极有很大的光吸收系数和光电转换效率<sup>[8,9]</sup>.表征多孔薄膜微结构的性能参数(包括颗粒尺寸、晶相、孔洞率及其孔径分布、颗粒之间的连接程度等)与电池性能密切相关.研究不同薄膜微结构对于电池性能的影响,是优化薄膜电极和提高电池性能的有效途径.在制备 TiO<sub>2</sub> 胶体过程中,不同的化学处理方法、烧结工艺以及表面活性剂的加入均导致薄膜微结构发生改变.国内外众多研究者报道了通过各种优化处理方法来提高 DSC 的光电转化性能,其中包括采用不同 TiO<sub>2</sub> 晶相、TiCl<sub>4</sub> 溶液以及

酸处理多孔薄膜电极、对 TiO<sub>2</sub> 薄膜进行掺杂和改变薄膜厚度及颗粒尺寸等物理和化学方法,以达到改善电子在纳晶薄膜中的传输性能,抑制电子-空穴对的复合和提高电子收集效率的目的.

近些年来,非稳态技术得到了很大的发展和应用,其中强度调制光电流谱(intensity-modulated photocurrent spectroscopy, IMPS)和强度调制光电压谱(intensity-modulated photovoltage spectroscopy, IMVS)在研究 DSC 内部电子传输和背反应方面应用较广<sup>[10,11]</sup>.其主要原理为,用单色光照射(直流光照)TiO<sub>2</sub> 电极,入射光由直流背景部分  $I_0$  和振幅较小的调制光强  $\delta(t)$  两部分组成.用小振幅的调制光强(调制光强大约是直流光强的 10%)有 3 个优点:一是能够使描述电荷传输、复合和被表面态俘获的方程线性化,可以用一级动力学方程描述;二是使入射光照射情况下半导体中能带弯曲、空间电荷层电容和多数载流子浓度等与暗平衡下的情况近似相同;三是扩散系数主要是由直流光照强度决定的,可以观察到电子扩散系数随光强变化的关系.由于外部测量的光电流和光电压响应与内部流入多孔薄膜的光电流和电池内部复合过程相对应,因此,在短路情况下,IMPS 提供了电荷传输和背反应动力学信息,

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(批准号 2006CB202600)和安徽省科技攻关项目(批准号 06012024A)资助的课题.

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

可以得到电荷传输和复合的速率常数. 在开路情况下, 利用 IMVS 可以测量电子寿命. 两种实验手段对于认识和了解 DSC 中载流子传输和复合过程提供了全新的视角.

TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸作为一个影响薄膜形貌的重要因素, 不同的颗粒尺寸将显著影响薄膜的比表面积、孔洞率和染料分子的吸附量等, 最终影响电子在 DSC 内部的传输和背反应特性. Nakade 等<sup>[12]</sup>采用不同尺寸的 TiO<sub>2</sub> 颗粒制备出纳米多孔薄膜, 进而研究了相应 DSC 内电子的输运特性. 他们利用瞬态光电流和 IMVS 对 DSC 进行分析测量, 得到电子扩散系数( $D_n$ )和寿命( $\tau_n$ )与颗粒尺寸( $D$ )之间的变化关系. 最近, Chou 等<sup>[13]</sup>采用不同尺寸的 TiO<sub>2</sub> 颗粒制备了 DSC, 并研究了颗粒尺寸对电池光伏性能的影响, 发现随着颗粒尺寸的增加, 电池的短路电流密度和效率均增大, 作者通过计算将其原因归结为染料吸附量的增加. 刘喜哲等<sup>[14]</sup>通过建立一个能够反映电池内部光学和电化学过程的理论模型, 研究了不同颗粒大小的散射层对太阳电池性能的影响. 本文主要采用 IMPS/IMVS 更加详细地研究了在不同光照强度下, 利用不同 TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸制备的薄膜, 对于电池内部电子传输和复合过程的影响.

本文拟采用 IMPS/IMVS 两种实验手段研究 DSC 中不同尺寸 TiO<sub>2</sub> 颗粒对于电子产生、传输和复合过程的影响, 从微观的层面上进一步了解电池内部的电子输运机理, 为下一步研究 TiO<sub>2</sub> 薄膜微结构和形貌与电池内部微观参数之间的关系打下基础, 从而通过在实验的基础上控制薄膜的微结构和形貌, 以达到提高电池性能的目的.

## 2. 理 论

### 2.1. IMPS

在忽略光散射的情况下, DSC 中电子产生、扩散和复合过程采用下面连续性方程来描述<sup>[11]</sup>

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

式中  $\alpha$  是吸收系数, 是入射光波长的函数  $\alpha(\lambda)$ ,  $\eta$  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. (1)式中右边第一项描述了光生电子的产生速率, 第二项是电子

在纳米多孔薄膜中的传输速率, 最后一项是电子复合速率.

方程(1)是非线性的, 为了能使方程得到解析解, 采用短脉冲的正弦周期性光强叠加在直流稳态照明光强上, 光通量可以写为

$$I(t) = I_0 [1 + \delta(t)], \quad (2)$$

其中周期函数的形式为

$$\delta(t) = e^{i\omega t},$$

调制光的强度约为  $I_0$  的 10%.

对于由 TiO<sub>2</sub> 薄膜一侧照明的情况, 边界条件为

$$k_{\text{ext}} n(0, t) = D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=d} = 0, \quad (4)$$

其中  $d$  为 TiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度. (1)式的解可以表示为下面的形式

$$n(x, t) = (Ae^{\gamma x} + Be^{-\gamma x} + Ce^{-\alpha x})e^{i\omega t}, \quad (5)$$

其中

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{1}{D\tau} + \frac{i\omega}{D}\right)}, \quad (6)$$

系数  $A, B, C$  的值在文献[12]中已给出, 交流光电流为

$$j(\omega) = qD \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = D(A\gamma - B\gamma - C\alpha), \quad (7)$$

其中  $q$  为单位电荷, 光电转换效率为

$$\Phi(\omega) = \frac{j(\omega)}{qI_0}, \quad (8)$$

即

$$\Phi(\omega) = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \frac{e^{\gamma d} - e^{-\gamma d} + 2\alpha \frac{e^{-\alpha d} - e^{-\gamma d}}{\gamma - \alpha}}{e^{\gamma d} + e^{-\gamma d} + \frac{D\gamma}{k_{\text{ext}}}(e^{\gamma d} - e^{-\gamma d})}. \quad (9)$$

测量的外部光电流由于受电极和溶液的电阻及电极电容的影响而衰减, 外部测量的光电流可以通过(7)式乘以衰减因子  $T$  得到

$$T = \frac{1 - i\omega RC}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = \frac{1}{1 + i\omega RC}, \quad (10)$$

这里  $R$  是串联电阻,  $C$  是电极电容.  $R$  和  $C$  的值都可以由在相同照明条件下的阻抗谱测量得到. 电子传输时间  $\tau_d$  由下面的公式给出

$$\tau_d = \frac{1}{\omega_{\text{min}}} = \frac{1}{2\pi f_{\text{min}}}, \quad (11)$$

其中  $f_{\text{min}}$  是指 IMPS 图谱中响应曲线虚部最低点所

对应的频率值.

## 2.2. IMVS

在开路情况下,假定在  $\text{TiO}_2/\text{TCO}$  界面和  $\text{TiO}_2/\text{电解质}$  界面处没有电子流入或流出  $\text{TiO}_2$  薄膜<sup>[15]</sup>, 方程(1)的边界条件可以写为

$$\left. \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad (12)$$

$$\left. \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=d} = 0. \quad (13)$$

在调制光强的振幅很小以及在忽略对导电玻璃充电的情况下,调制光电压  $\Delta V_{oc}$  的变化将依赖于  $n(0)$  的改变. 解方程(1),  $\Delta V_{oc}$  的交流部分有这样的关系式

$$\Delta V_{oc} \sim \frac{\phi I_0 \alpha}{k_r - mD\alpha^2 + i\omega} \times \left( 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{2\exp(-\alpha d) - \exp(\gamma d) - \exp(-\gamma d)}{\exp(\gamma d) - \exp(-\gamma d)} \right). \quad (14)$$

为了得到 IMVS 的反应时间常数,由下面的表达式近似描述(14)式:

$$\text{Re}(\Delta V_{oc}) = \frac{X_1}{1 + (\omega\tau_n^{\text{Re}})^2}, \quad (15)$$

$$\text{Im}(\Delta V_{oc}) = -\frac{X_2 \omega\tau_n^{\text{Im}}}{1 + (\omega\tau_n^{\text{Im}})^2}, \quad (16)$$

式中  $X_1$  和  $X_2$  是标度因子,通过拟合实验曲线获得.  $\tau_n^{\text{Re}}$  和  $\tau_n^{\text{Im}}$  分别是 IMVS 图谱拟合得到的实部和虚部电子寿命.

## 3. 实 验

本文中涉及的有关纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜电极、染料、电解液的制备和电池的组装详细可参见文献[16].

太阳能电池的光伏性能是用太阳模拟器(氙灯, 300 SQ, AM 1.5,  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 光斑面积  $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ , 光强不均匀性小于 3%, 中国科学院长春光学机械研究所)和数据源表(Keithley 2420, USA)来测量, 测试过程和数据输出是通过 Testpoint 软件自动完成. 光强的标定是通过标准单晶硅电池(国防 3004 校准实验室, 编号:0035)来校准. 用轮廓仪(XP-2, Ambios Technology Inc, USA)测量所得纳米  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜的厚度. 使用德国 ZAHNER 公司的 CIMPS 系统进行 IMPS/IMVS 测试, 光源由 PP210 驱动的波长为

470 nm 的蓝色发光二极管提供, 正弦扰动光强为直流光强的 10%, 频率范围为 3 kHz—0.1 Hz.

## 4. 结果和讨论

### 4.1. 理论模型拟合 IMPS/IMVS 实验数据

采用 3 种不同尺寸  $\text{TiO}_2$  颗粒制备  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜 XRD 测试得到相应的晶体尺寸分别为 13.4, 16.1 和 17.5 nm, 然后制作成电池, 相应的电池编号为 A, B, C. 为便于对比, 本文实验通过丝网印刷技术得到比较接近的多孔薄膜厚度.  $\text{TiO}_2$  粉末均采用相同的溶胶-凝胶方法制备, 故薄膜表面的化学条件均相同. 为获取电池内部电子输运和背反应信息, 采用 IMPS/IMVS 手段测量电池. 利用 IMPS/IMVS 理论模型拟合实验测量得到的数据, 拟合得到的参数包括电子寿命、电子扩散系数和吸收系数等. 图 1 为拟合电池 A 的 IMVS 实验数据得到的图谱, 拟合得到实部电子寿命( $\tau_n^{\text{Re}}$ )的值为 81 ms, 虚部电子寿命( $\tau_n^{\text{Im}}$ )的值为 84 ms, 两者较接近. 其中  $X_1$  和  $X_2$  为标度因子. 通常我们选取由光电压虚部拟合得到的虚部电子寿命的值为 DSC 中的电子寿命值. 图 2 为拟合电池 A 的 IMPS 实验数据得到的图谱, 采用 Bode 图的形式, 这样拟合得到的数据较精确. 利用已知的参数如膜厚、光强和电子寿命等作为输入参数, 采用最小二乘法原理拟合实验数据. IMPS 拟合得到的扩散系数和吸收系数分别为  $D_n = 2.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\alpha = 966.3 \text{ cm}^{-1}$ . 由 IMPS 中光电流转化效率的虚部最低点计算得到的电子传输时间  $\tau_d = 16 \text{ ms}$ . 图 1-2 中的点代表实验数据, 实线代表拟合曲线, 由图可知, 拟合结果比较好.

### 4.2. 不同光强下测量 DSC

通过调节加到二极管两端的电压, 可以改变入射光的强度. 在光强范围为  $5 \times 10^{15} \text{—} 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  内测量电池 A, B, C 的 IMPS/IMVS 反应图谱. 利用 3.1 部分中所述的方法拟合测量得到的数据, 可以得到电子寿命、扩散系数和电子传输时间随光强的变化关系. 图 3 为 3 个电池的电子寿命在不同光强下的变化关系. 由图可知, 由不同颗粒尺寸制备的电池, 其电子寿命均随光强的增大而减小, 与文献报道的结果一致<sup>[12, 17, 18]</sup>. 随着颗粒尺寸的增大, 电子寿命变得更小. 在 DSC 内, 电子寿命主要取决于半

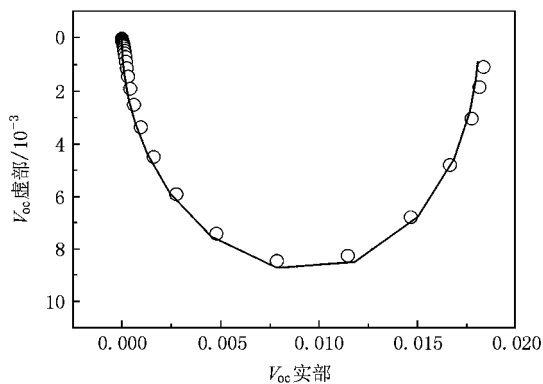


图1 电池 A 的 IMVS 反应图谱 拟合参数值:  $X_1 = 0.0182$ ,  $\tau_n^{\text{Re}} = 0.0811$  s,  $X_2 = 0.0177$ ,  $\tau_n^{\text{Im}} = 0.0838$  s. 点代表实验数据, 实线代表拟合曲线

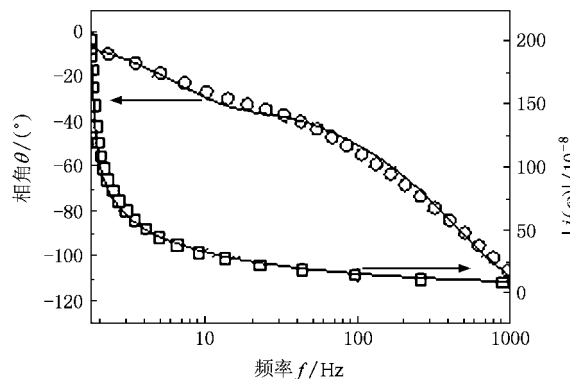


图2 电池 A 的 IMPS 反应图谱 拟合参数值:  $d = 11.7$   $\mu\text{m}$ ;  $\tau_n = 0.084$  s;  $J_0 = 1.16 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $R = 36$   $\Omega$ ;  $C = 1 \times 10^{-5}$  F. 点代表实验数据, 实线代表拟合曲线

导体导带中的电子与电解质溶液中氧化还原电对的  $I_3^-$  离子之间的反应速率, 而电子与  $I_3^-$  离子的反应速率受到纳米多孔半导体表面积的影响, 比表面积越大, 电子与  $I_3^-$  离子复合的几率越大, 复合速率越大. 对于纳米尺寸的 TiO<sub>2</sub> 颗粒来说, 尺寸越大, 薄膜的比表面积越小, 故复合速率越小, 电子寿命应增大. 然而, 实验结果却是相反的. 这是因为忽略了另一个重要的影响因素——缺陷浓度. 已有实验证实缺陷浓度主要分布在 TiO<sub>2</sub> 颗粒的表面<sup>[19, 20]</sup>. 随着比表面积的减小, 电子缺陷浓度下降, 电子在缺陷之间的跃迁频率下降, 则电子在缺陷内停留的时间减小, 这样加快了电子与  $I_3^-$  离子的复合过程, 电子与  $I_3^-$  离子的复合速率变快, 故  $\tau_n$  减小<sup>[12]</sup>.

图4 为电子扩散系数在不同光强下的变化关系曲线. 由图可知, 扩散系数随着光强的增加而不断增

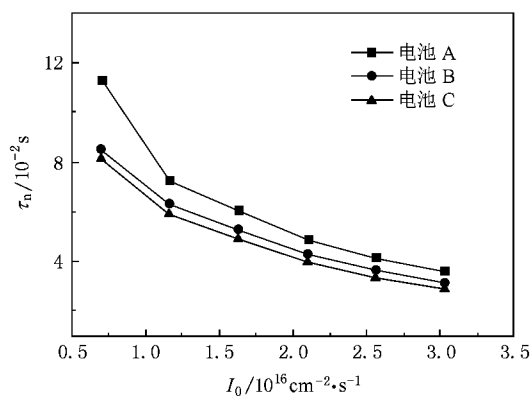


图3 电子寿命随光强的变化关系曲线

大<sup>[17, 18]</sup>. 这表明随着光强的增加, 电子的扩散能力更强. 可以采用缺陷模型解释: 电子在 TiO<sub>2</sub> 膜内传输时, 不断经历存在于膜内的缺陷的俘获和脱俘过程.  $D_n$  依赖于光强的变化是因为缺陷的占据依赖于光强. 随着光强的增加, 光生电子数增加, 电子准费米能级更靠近导带底, 自由电子与缺陷电子浓度之间的比率将发生改变. 当光强较低时, 电子在深缺陷和导带之间发生交换, 电子传输较慢; 当光强较高时, 电子填充了深缺陷, 电子仅在浅缺陷能级上发生电子俘获和脱俘的过程, 电子传输较快. 因此, 电子被缺陷俘获和电子在缺陷内的俘获和脱俘的过程决定了电子有效扩散系数. 扩散系数的上限相应于自由电子在 TiO<sub>2</sub> 导带中的扩散运动<sup>[18]</sup>. 对由不同尺寸 TiO<sub>2</sub> 颗粒制备的电池来说, 扩散系数随着颗粒尺寸的增大而增大. 这是很容易理解的, 因为随着颗粒尺寸的增大, 半导体薄膜的比表面积减小, 缺陷浓度下降, 电子在膜内传输时, 经历的缺陷俘获和脱俘事件更少, 导致电子的扩散能力增强.

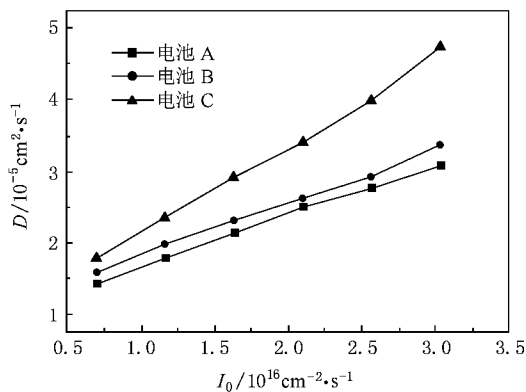


图4 扩散系数随光强的变化关系

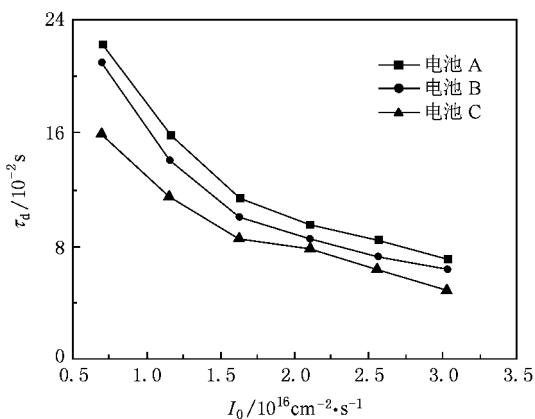


图5 传输时间随光强的变化关系

图5为电子传输时间在不同光强下的变化关系.随着光强的增大,电子传输时间( $\tau_d$ )减小.结果表明随着光强的增大,电子扩散更快<sup>[17,18]</sup>.在太阳光照射下,电子从染料分子的激发态注入到TiO<sub>2</sub>薄膜后,电子平均需要2—15 ms的时间传输5—30  $\mu\text{m}$ 厚薄膜的距离到达导电玻璃基底. $\tau_d$ 相应表示为光生电子从产生的位置到成功传输到收集电极所需要的平均时间.其值由短路情况下测量得到的光电流虚部最小点计算求出.颗粒尺寸越大,电子传输时间越小,与电子扩散系数的情况类似.颗粒尺寸增大使得膜比表面积减小,缺陷电子浓度减小,电子在缺陷内停留的时间更短,故电子传输到收集电极所需的时间更短.

#### 4.3. DSC 的光伏特性

采用3种不同颗粒尺寸制备DSC,其光伏特性如表1所示.所有电池均未加大颗粒散射层,各部分均未作优化.由表1可知,随着颗粒尺寸的增大,短路电流密度( $J_{sc}$ )增大,而电池效率( $\eta$ )变化不明显.短路电流密度增加,说明随着颗粒尺寸的增大,光生电子数增加,与文献[13]报道结果一致.同时Murakoski等<sup>[21]</sup>进一步揭示较大的TiO<sub>2</sub>颗粒具有较

强的光散射能力,光的散射使光子在薄膜内的路程增长,使得染料分子吸收光的几率增大,进而增加了向TiO<sub>2</sub>导带的电子注入量.刘喜哲等<sup>[14]</sup>通过理论模拟计算研究也表明大颗粒散射层的存在也会改善DSC的光电转换性能.然而电池效率没有明显的变化,与此前报道的电池效率增大不一致.这可能是由于颗粒尺寸增大后电子复合加重导致的,填充因子( $FF$ )的值由0.66逐渐下降到0.63也反映了这一点.

表1 不同晶粒尺寸多孔薄膜对应DSC的光伏特性(电池面积0.25 cm<sup>2</sup>)

电池编号	R/mm	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$FF$	$\eta/\%$
A	13.4	0.68	10.44	0.66	4.72
B	16.1	0.68	10.62	0.64	4.61
C	17.5	0.70	10.92	0.63	4.76

## 5. 结 论

采用强度调制光电流谱和强度调制光电压谱研究了DSC内部不同TiO<sub>2</sub>颗粒尺寸对电子传输和背反应动力学特性的影响.结果表明,采用3种不同TiO<sub>2</sub>颗粒尺寸的薄膜制备的电池均随着照射光强的增加,电子扩散系数增大,电子寿命减小,电子传输时间减小,与文献报道的结果一致;同时,随着TiO<sub>2</sub>颗粒尺寸的增加,电子扩散系数增加,电子寿命减小,而电子传输时间减小.扩散系数的增加是因为膜表面积的减小导致的,而 $\tau_n$ 减小可以通过缺陷之间的跃迁频率解释, $\tau_d$ 减小是由于TiO<sub>2</sub>薄膜内缺陷浓度减小导致的.测量DSC光伏性能曲线表明,随着颗粒尺寸的增加,短路电流密度增大,这主要归因于染料吸附量的增加和光散射性能的改善.而电池效率没有明显改善,这主要归因于电子复合加重.可见,随着颗粒尺寸的增大,电子扩散速率增加,复合速率同样加快,因此,必存在一个最佳TiO<sub>2</sub>颗粒尺寸的值.

[1] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737[2] Hegfeldt A, Grätzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49[3] Meng Q B, Lin Y, Dai S Y 2004 *Physics* **33** 177 [in Chinese] [孟庆波、林原、戴松元 2004 *物理* **33** 177][4] 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]

- [ 5 ] Kong F T , Dai S Y 2006 *Prog. Chem.* **18** 1410 (in Chinese) [ 孔凡太、戴松元 2006 化学进展 **18** 1410 ]
- [ 6 ] Dai S Y , Wang K J 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 953
- [ 7 ] Hu L H , Dai S Y , Wang K J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 493
- [ 8 ] Cao F , Oskam G , Meyer G J , Searson P C 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 17021
- [ 9 ] Hao Y Z , Yang M Z , Yu C , Cai S M 1998 *Acta Phys. Chim. Sin.* **14** 309 (in Chinese) [ 郝彦忠、杨迈之、余 蔡生民 1998 物理化学学报 **14** 309 ]
- [ 10 ] Dloczik L , Illeperuma O , Lauermann I , Peter L M , Ponomarev E A , Redmond G , Shaw N J , Uhlendorf I 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10281
- [ 11 ] Schlichthorl G , Huang S Y , Sprague J , Frank A J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 8141
- [ 12 ] Nakade S , Saito Y , Kubo W , Kitamura T , Wada Y , Yanagida S 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 8607
- [ 13 ] Chou T P , Zhang Q F , Russo B , Fryxell G E , Cao G Z 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 6296
- [ 14 ] Liu X Z , Meng Q B , Cao C X , Xue B F , Wang H X , Chen L Q , Fujishima A 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1384
- [ 15 ] Schlichthorl G , Park N G , Frank A J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 782
- [ 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 ] Peter L M , Wijayantha K G U 1999 *Electrochem. Commun.* **1** 576
- [ 18 ] Fisher A C , Peter L M , Ponomarev E A , Walker A B , Wijayantha K G U 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 949
- [ 19 ] Duffy N W , Peter L M , Rajapakse R M G , Wijayantha K G U 2000 *Electrochem. Commun.* **2** 658
- [ 20 ] Wang H , He J , Boschloo G , Lindstrom H , Hagfeldt A , Lindquist S E 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 2529
- [ 21 ] Murakoski K , Kano G , Wada Y , Yanagida S , Miyazaki H , Matsumoto M , Murasawa S 1995 *J. Electroanal. Chem.* **396** 27

## Effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the properties of electron transport and back-reaction in dye-sensitized solar cells \*

Liang Lin-Yun Dai Song-Yuan<sup>†</sup> Hu Lin-Hua Dai Jun Liu Wei-Qing

( Division of Solar Energy Material and Engineering , Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China )

( Received 17 October 2007 ; revised manuscript received 11 July 2008 )

### Abstract

The mechanisms of electron transport and back-reaction kinetics in dye-sensitized solar cell ( DSC ) were investigated by intensity-modulated photocurrent spectroscopy ( IMPS ) and intensity-modulated photovoltage spectroscopy ( IMVS ). The DSCs with three different sizes of TiO<sub>2</sub> particles were measured by IMPS/IMVS. The results indicate that the effective diffusion coefficient (  $D_n$  ) increases along with the increase of particle size , while the electron lifetime (  $\tau_n$  ) and the electron transit time (  $\tau_d$  ) decrease with the increase of particle size under different induced-light intensities. The increase of  $D_n$  is attributive to the decrease of the film surface area. The decrease of  $\tau_n$  is interpreted according to the frequency of electron trapping and de-trapping in defects. The decrease of trap concentration in TiO<sub>2</sub> films leads to the decrease of  $\tau_d$ .

**Keywords** : dye-sensitized , solar cell , IMPS/IMVS , electron transport

**PACC** : 8630J , 7360F , 3365 , 7220J

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2006CB202600 ) and the Key Technologies Research & Development Program of Anhui Province , China ( Grant No. 06012024A ).

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