

纳米 TiO₂ 颗粒/亚微米球多层结构薄膜内电荷传输性能研究

姜玲 张昌能 丁勇 莫立娥 黄阳 胡林华 戴松元

Characteristics of charge transport in nano-sized TiO₂ particles/submicron spheres multilayer thin-film electrode

Jiang Ling Zhang Chang-Neng Ding Yong Mo Li-E Huang Yang Hu Lin-Hua Dai Song-Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 017301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.017301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

T 型双量子点分子 Aharonov-Bohm 干涉仪的电输运

Electron transport through T-shaped double quantum dot molecule Aharonov-Bohm interferometer

物理学报.2014, 63(22): 227304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227304>

异质结电荷转移的密度矩阵理论近似研究

Study on electron transfer in a heterogeneous system using a density matrix theory approach

物理学报.2014, 63(13): 137302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.137302>

使用 PTB7 作为阳极修饰层提高有机发光二极管的性能

Enhanced performance of organic light-emitting diodes by using PTB7 as anode modification layer

物理学报.2014, 63(2): 027301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027301>

具有新型双空穴注入层的有机发光二极管

A novel organic light-emitting diode by utilizing double hole injection layer

物理学报.2013, 62(8): 087302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087302>

InAs/GaSb 量子阱的能带结构及光吸收

Band structure and optical absorption in InAs/GaSb quantum well

物理学报.2012, 61(21): 217303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217303>

纳米TiO₂颗粒/亚微米球多层结构薄膜内电荷传输性能研究*

姜玲¹⁾ 张昌能¹⁾ 丁勇¹⁾ 莫立娥¹⁾ 黄阳¹⁾ 胡林华^{1)†} 戴松元^{1)2)‡}

1)(中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室, 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

2)(华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206)

(2014年6月20日收到; 2014年9月1日收到修改稿)

本文主要利用TiO₂亚微米球较强的光散射特性设计了纳米TiO₂颗粒/亚微米球多层结构光阳极, 并借助强度调制光电流谱(intensity-modulated photocurrent spectroscopy)、电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy)和入射单色光光电转化效率(incident photon-to-current conversion efficiency), 研究亚微米球的引入对多层结构薄膜内缺陷态、电子传输时间、电子收集效率和界面电荷转移性能的影响. 强度调制光电流谱反映出亚微米球表面缺陷态少, 但其颗粒间接触不紧密, 导致在接触部位形成了势垒, 阻碍了电子的传输, 导致电子传输时间增长. 电化学阻抗谱结果表明不同多层结构电池界面复合无明显差别, 同时底层采用纳米TiO₂透明薄膜结构的电池, 其光利用率要明显高于底层采用亚微米球薄膜结构的电池, TiO₂费米能级电子填充水平也相对增大, 使得电池的光电转换效率得到提升. 多层结构复合薄膜电荷传输和光伏特性的研究, 为高效染料敏化太阳能电池光阳极设计提供了实验基础.

关键词: 亚微米球, 光散射, 染料敏化, 太阳能电池

PACS: 73.21.Ac, 73.63.-b, 79.60.Dp

DOI: 10.7498/aps.64.017301

1 引言

染料敏化太阳能电池(DSCs)是模拟光合作用原理研制出的一种新型薄膜太阳能电池, 其优势主要在于成本低、制备工艺简单和易于大面积制作, 目前实验室电池光电转换效率已达到13%, 性能较稳定, 具有良好的应用前景^[1-4]. 纳米TiO₂多孔薄膜电极不仅影响染料敏化剂的吸附程度, 还影响着电子的传输和转移^[5-9]. 基于小尺寸纳米TiO₂颗粒的多孔薄膜虽具有较大的比表面积, 但其具有一定程度的透光性, 从而降低了电池的光利用率. 根据Mie散射理论, TiO₂光阳极常采用大颗粒或者亚微米球光散射层结构的复合薄膜^[10-12]. 大颗粒

TiO₂能有效散射入射光子, 使光子在多孔薄膜内进行多次反射, 从而能显著提高电池的光利用效率^[13], 但大颗粒TiO₂比表面积小, 颗粒间附着力差. 实验发现在光散射层中引入表面粗糙的TiO₂亚微米球, 不仅能够增大微粒间的附着力, 还能在一定程度上提高电池性能. Huang等^[14]将纳米颗粒构成的亚微米球和纳米颗粒合并形成光散射层, 电池获得了8.84%的效率, 比传统的大颗粒光散射层电池效率提高了6.90%. Lin等^[15]将粒径为200 nm表面粗糙的TiO₂亚微米球作为光散射中心, 引入纳米颗粒多孔薄膜中, 明显提高了薄膜的光散射性能, 同时不降低薄膜的比表面积, 电池效率提高了17.76%. 目前, 有关亚微米球在提高电池光利用率方面的研究工作比较多, 但基于亚微米球对多

* 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: 2011AA050527)和国家自然科学基金(批准号: 61204075, 21173227和21173228)资助课题.

† 通信作者. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: solarhu@sina.com

孔薄膜内光生电子的传输特性等方面研究很少有报道.

本文设计并制备纳米 TiO_2 颗粒/亚微米球多层结构半导体薄膜, 借助强度调制光电流谱 (IMP-S), 从微观角度分析多层结构薄膜内亚微米球的引入对多孔薄膜内缺陷态、电子传输时间、电子收集效率和界面阻抗影响情况, 并通过 IPCE 和 EIS 研究纳米 TiO_2 /亚微米球多层结构薄膜对电池光电性能的影响.

2 实验部分

纳米 TiO_2 浆料和亚微米球浆料制备详见文献 [16, 17]. 基本过程是采用溶胶凝胶法制备 TiO_2 浆料 [18,19], 通过控制高压釜热处理时间, 获得了一定颗粒大小的 TiO_2 浆料; 在强烈的搅拌下, 将 TiCl_4 溶液滴加到乙醇中低温热处理即得 TiO_2 亚微米球浆料.

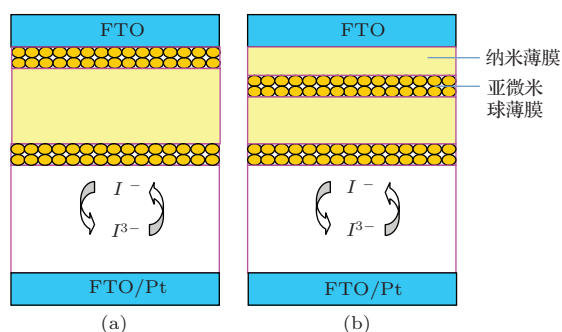


图1 TiO_2 颗粒/亚微米球多层结构薄膜示意图 (a) 亚微米球/纳米 TiO_2 层/亚微米球; (b) 纳米 TiO_2 层/亚微米球/纳米 TiO_2 层/亚微米球

利用丝网印刷技术在导电玻璃 (TEC-15, FTO) 上印刷纳米 TiO_2 浆料和亚微米球浆料, 分别制备如图 1 所示的多层结构 TiO_2 半导体薄膜电极 (其中纳米 TiO_2 颗粒层厚度共约 $10\ \mu\text{m}$, 亚微米球层厚度共约 $4\ \mu\text{m}$): (i) 电池 1: $\sim 2\ \mu\text{m}$ 亚微米球层/ $\sim 10\ \mu\text{m}$ 纳米 TiO_2 颗粒层/ $\sim 2\ \mu\text{m}$ 亚微米球层; (ii) 电池 2: $\sim 4\ \mu\text{m}$ 纳米 TiO_2 颗粒层/ $\sim 2\ \mu\text{m}$ 亚微米球层/ $\sim 6\ \mu\text{m}$ 纳米 TiO_2 颗粒层/ $\sim 2\ \mu\text{m}$ 亚微米球层; (iii) 电池 3: $\sim 8\ \mu\text{m}$ 纳米 TiO_2 颗粒层/ $\sim 2\ \mu\text{m}$ 亚微米球层/ $\sim 2\ \mu\text{m}$ 纳米 TiO_2 颗粒层/ $\sim 2\ \mu\text{m}$ 亚微米球层. 将多层结构薄膜在空气和氧气气氛中 $510\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $30\ \text{min}$ 冷却, 室温下在 N719 染料的乙醇溶液中浸泡 $12\ \text{h}$, 既得光阳极. Pt 对电极的制备是将 H_2PtCl_6 溶液涂到透明导电玻璃上, 经马

弗炉 $410\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $20\ \text{min}$ 得到. 两个电极热压密封后, 通过对电极的小孔注入电解质溶液, 再对小孔进行密封制成电池. 本实验所选用电解质为含 $0.6\ \text{M DMPII}$, $0.1\ \text{M I}_2$, $0.1\ \text{M LiI}$ 和 $0.45\ \text{M NMBI}$ 的甲氧基丙腈溶液, 电池的有效面积为 $0.8\ \text{cm}^2$.

纳米 TiO_2 薄膜和亚微米球薄膜形貌采用场发射扫描电镜 (FE-SEM, Sirion 200, FEI Corp, 荷兰) 测定; 纳米 TiO_2 薄膜和亚微米球薄膜的透过率和反射率采用紫外-可见分光光度计 (U-3900H, Hitachi, Japan) 测得; 纳米 TiO_2 颗粒/亚微米球多层结构半导体薄膜厚度等采用美国 AMBIOSTECHNOLOGY XP-1 型台阶仪测试; 电池的 I - V 性能的测试采用太阳模拟器 (solar 3A simulator, oriel USA) 和美国 Keithley 2420 型数字源表, 通过 Testpoint 伏安特性测试软件自动完成; IPCE 测试借助 Newport 公司的 IPCE 测试系统, 所有的部件和整个测量过程由 Oriel registered Tracq Basic V5.0 软件控制自动进行; IMP-S 的测试采用可控强度调制光谱仪 (IM6eX, Zahner, 德国) 测得, 光源为 Expot 驱动的波长 $610\ \text{nm}$ 的 LED, 调制光强振幅约为背景光强的 10% , 测试频率范围 $3\ \text{kHz}$ — $0.1\ \text{Hz}$; 暗态 EIS 通过电化学工作站 (IM6eX, Zahner, 德国) 测量, 频率范围 $3\ \text{kHz}$ — $50\ \text{mHz}$, 外加偏压为 $-0.70\ \text{V}$, 扰幅为 $50\ \text{mV}$.

3 结果与讨论

纳米 TiO_2 颗粒与亚微米球的 SEM 如图 2 (a), (b) 所示, 从形貌图中可以看出纳米 TiO_2 颗粒粒径较小, 纳米颗粒尺寸较为均一且颗粒与颗粒之间无明显团聚现象. 亚微米球基本上呈单分散分布, 如图 2 (b) 所示, 其直径为 300 — $500\ \text{nm}$, 表面比较粗糙, 亚微米球尺寸较大, 对可见光有较大的散射作用, 在导电玻璃表面丝网印刷 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 亚微米球/ $\sim 10\ \mu\text{m}$ 纳米颗粒的复合薄膜外观与只丝网印刷 $\sim 10\ \mu\text{m}$ 纳米 TiO_2 颗粒薄膜明显不同, 前者为白色不透明膜, 而后者为浅蓝色半透明膜, 表明它们的光散射特性不同.

图 2 中 (c) 和 (d) 是未吸附染料的亚微米球的多层结构薄膜与纳米 TiO_2 颗粒薄膜的透射光谱和反射光谱, 透射光谱实验表明含有亚微米球的多层结构薄膜随着可见光波长的增大, 其透过率逐渐增大, 然而, 在 300 — $650\ \text{nm}$ 范围内的透过率却不超过 10% ; 纳米颗粒多孔薄膜的透过率随着可见光波

长的增大也呈现增大趋势, 在 800 nm 其透过率高达 78%. 对比亚微米球多层结构薄膜与纳米 TiO_2 透明薄膜的透射光谱, 实验发现在 450—850 nm 波长范围内有近 40%—50% 的可见光被亚微米球层散射或反射, 而不能透过薄膜. 亚微米球多层结构薄膜与纳米 TiO_2 透明薄膜的反射率实验表明含有

亚微米球的多层结构薄膜在 400—850 nm 之间的反射率超过 20%, 是纳米 TiO_2 透明薄膜反射率的 2 倍. 因此, 多层结构薄膜内亚微米球能一定程度的散射可见光, 使得可见光在亚微米球薄膜中传输时能被多次散射, 延长了光在多孔薄膜中的光程, 但亚微米球层的光透过率较低.

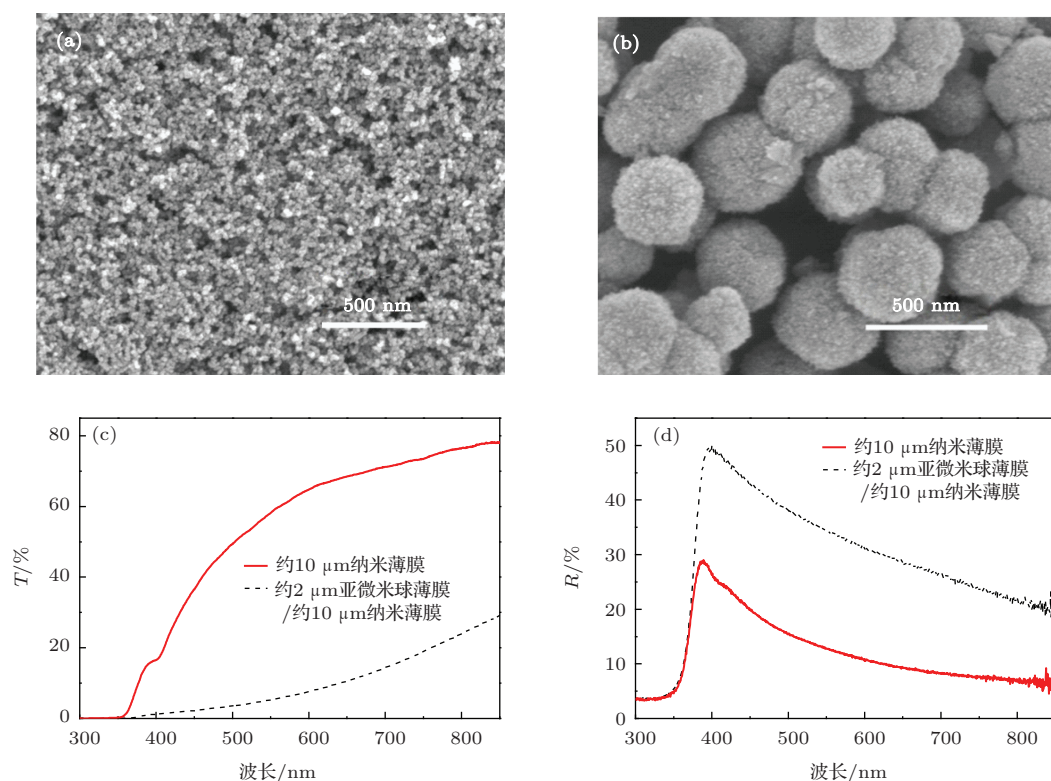


图2 纳米 TiO_2 (a) 与亚微米球 (b) 的 FE-SEM 图; TiO_2 复合薄膜的透过率 T (c) 和反射率 R (d)

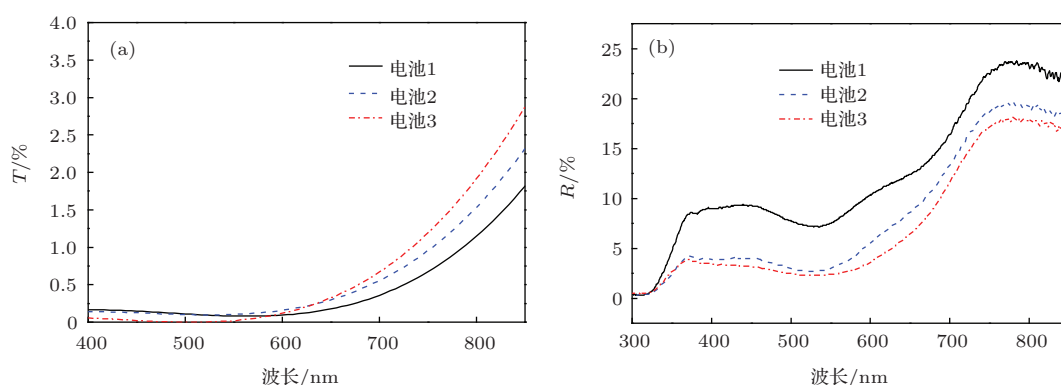


图3 吸附染料后 TiO_2 复合薄膜的透过率 (a) 和反射率 (b)

吸附染料后光阳极透过率和反射率如图 3, 从图中可以看出亚微米球具有较强的光散射性, 吸附染料后的三种结构光阳极透过率都不高, 且波长 600 nm 以下的透过几乎为零, 因为染料的吸收主要

集中在该区域, 反射图中也可以明显看出波长 600 nm 以下的反射率迅速下降. 在 400—600 nm 波长范围内, 电池 1 (底层为亚微米球层) 有 10%—15% 的可见光被亚微米球层直接散射或反射回去, 很

难被电池有效利用; 而电池 2, 电池 3 (底层为纳米 TiO_2 颗粒层) 在该区域的反射率不足 5%, 明显低于电池 1, 一定程度地提高电池内薄膜的可见光利用率并改善电池的光电转换效率.

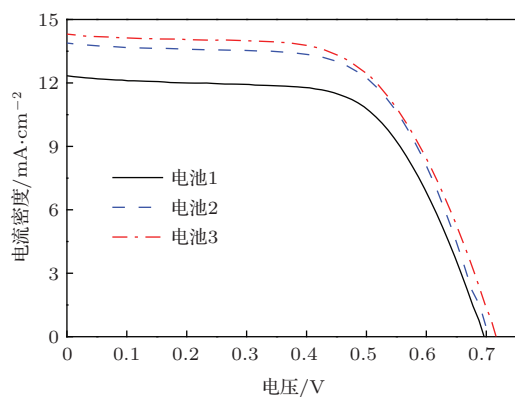


图 4 基于 TiO_2 多层结构薄膜 DSCs 的 I - V 曲线 (电池有效面积: 0.8 cm^2 , 100 mW/cm^2)

纳米 TiO_2 /亚微米球多层结构电池 I - V 曲线如图 4 所示, 电池 1 (底层为亚微米球层) 的开路电压 V_{oc} 为 696 mV、短路电流密度 J_{sc} 为 12.44 mA/cm^2 、填充因子 FF 为 62%, 获得 5.39% 的光电转换效率. 而电池 2, 电池 3 (底层为纳米 TiO_2 颗粒层), 其短路电流密度 J_{sc} 值明显高于电池 1, 且随着纳米 TiO_2 颗粒层厚度的增加呈增大趋势. 实验结果显示, 底层为厚度约 $8 \mu\text{m}$ 的纳米 TiO_2 层的电池 (电池 3) 开路电压 V_{oc} 为 715 mV、短路电流密度 J_{sc} 为 14.40 mA/cm^2 , 与底层为亚微米球层的电池 (电池 1) 相比, 电池的光电转换效率增大了 15.77%, 原因认为是亚微米球具有良好的光散射性能 [20,21], 随着底层纳米 TiO_2 层厚度的增大, 使得散射出来的可见光能被纳米 TiO_2 层有效利用, 从而弥补了亚微米球光透过率较低的不足. 实验还发现当进一步增大底层纳米 TiO_2 透明薄膜的厚度时, DSCs 的光电转换效率基本不变.

不同光电流下, 电子在纳米 TiO_2 颗粒/亚微米球多层结构复合薄膜中的扩散系数和传输时间如图 5 所示, 从图中可以看出, 在低光强 (约 32 W/m^2) 下, 电池获得的短路电流较小, 电子在薄膜中的传输相对较慢, 随着光强增大, 薄膜中的光生电子浓度增大, 电子扩散的驱动力增大, 加快了电子在薄膜内的传输, 光生电子传输时间 τ_d 减小. 各个 DSCs 的传输时间 τ_d 相差较为明显, 电池 1 (底层为亚微米球层) 的传输时间 τ_d 大于电池 2, 电池 3 (底层为纳米 TiO_2 颗粒层) 的传输时间 τ_d , 且随

着底层纳米 TiO_2 颗粒层厚度的增大传输时间 τ_d 变小.

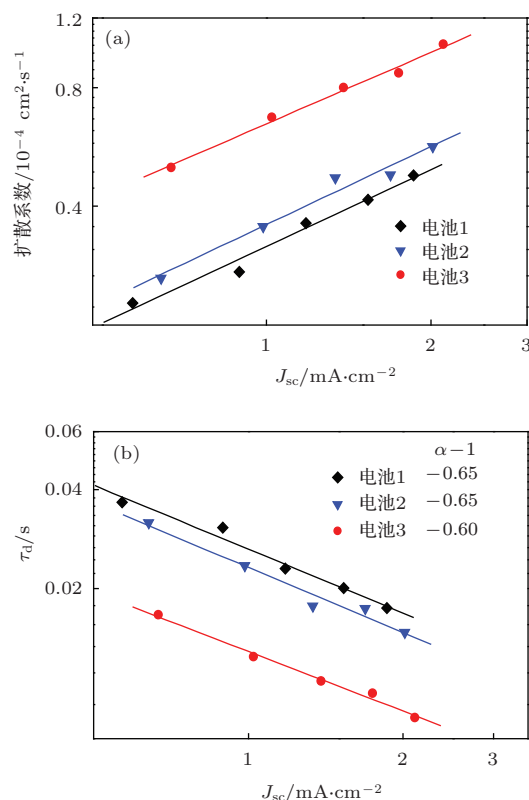


图 5 在不同光电流下 TiO_2 复合薄膜结构电池内电子扩散系数和传输时间 τ_d

纳米 TiO_2 颗粒/亚微米球多层结构薄膜中缺陷态分布对电子传输有一定的影响 [22], 电子可以被陷阱俘获也可以从陷阱中热激发回到导带中, 电子在陷阱里俘获的时间延长, 会导致 τ_d 较长. 光照后, 纳米 TiO_2 透明薄膜内染料吸收光子并产生光生电子, 亚微米球光散射层将透过的光散射回纳米 TiO_2 透明薄膜供染料分子再次吸收, 多层结构薄膜内电子传输时间与短路电流和缺陷态分布 α 间的关系为 [23,24]

$$\tau_d \propto J_{sc}^{\alpha-1}. \quad (1)$$

与纳米颗粒相比, 亚微米球紧密堆积在一起, 表面缺陷态减小, 即 α 值减小. 多层结构复合薄膜内光强分布不均匀, 特别是底层为亚微米球层的电池 1, 其光透过率较低, 光生电子主要在亚微米球层及其附近区域内产生和传输; 因此与电池 2 和电池 3 相比, 电子在电池 1 的陷阱里俘获时间应该相对较小.

然而实验中多层结构薄膜内亚微米球是由较小颗粒的锐钛矿堆积而成, 因此颗粒内部的固有性

质并未受到影响, 所以 τ_d 增大的原因可能是亚微米球尺寸较大彼此接触不紧密, 导致球与球之间连接的部位形成了势垒, 阻碍了电子的传输, 延长了电子的传输路径, 并且光照后产生的光生电子浓度和电子扩散的驱动力较小, 电子传输时间 τ_d 较大, 导致光生电子的收集效率 (η_c) 变小.

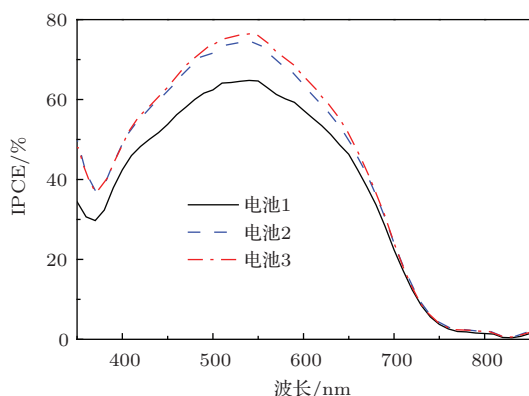


图6 TiO₂ 多层结构薄膜 DSCs 的 IPCE 曲线

DSC 电池的 IPCE 的大小主要由三部分决定 [25]:

$$\text{IPCE} \propto \varphi_{\text{inj}} \times \eta_c \times \text{LHE}(\lambda), \quad (2)$$

其中, 电荷注入效率 φ_{inj} , 与染料分子激发态氧化还原电位和薄膜的导带有关, η_c 为薄膜的电子收集效率, $\text{LHE}(\lambda)$ 为染料的采光效率, 其大小与染料分子的光谱响应和薄膜的光学性能有关 [26]. 不同多层结构薄膜 DSCs 的 IPCE 曲线如图 6 所示, 实验中电池光阳极为 TiO₂ 锐钛矿结构, 使用的染料为 N719 染料, 故而 φ_{inj} 值可认为是基本不变的. 同一光强下, $\text{LHE}(\lambda)$ 值是相同的. 但实验中我们发现由于亚微米球层的散射作用, 使得入射到三种结构电池内部的光不同, 即 $I_{\text{入射光}}(\text{电池1}) < I_{\text{入射光}}(\text{电池2}) \approx I_{\text{入射光}}(\text{电池3})$, 导致 $\text{LHE}(\lambda)_{(\text{电池1})} < \text{LHE}(\lambda)_{(\text{电池2})} \approx \text{LHE}(\lambda)_{(\text{电池3})}$. 又因为光生电子在电池 1 (底层为亚微米球层) 中的收集效率 (η_c) 较小, 并且由于亚微米球层对入射可见光的反射作用, 导致 IPCE 较低.

暗态下纳米 TiO₂ 复合薄膜电极的电化学阻抗谱如图 7 所示, 从 Bode 图 (图 6(a)) 可以看出, 电池中亚微米球层在多层结构薄膜中不同位置对中频区的峰值基本没有影响, 中频区圆弧顶点的频率可

通过公式

$$\tau_n(\text{EIS}) = 1/(2\pi f_{\text{EIS}})$$

计算得到电子界面复合寿命. 所以多层结构薄膜中不同位置亚微米球光散射层对 DSCs 的电子界面复合寿命影响不明显.

电化学阻抗的 Nyquist 图中三个半圆分别对应三部分的阻抗值, 即 Pt/电解质界面阻抗、TiO₂/染料/电解质界面阻抗和 I₃⁻/I⁻ 氧化还原电对的韦伯扩散 [27]. 复合薄膜中引入亚微米球后, 得到不同结构 DSC 的 TiO₂/染料/电解质界面电阻 R 值分别为 $R_{(\text{电池1})} = 27.5 \, \Omega$, $R_{(\text{电池2})} = 26.6 \, \Omega$, $R_{(\text{电池3})} = 32.7 \, \Omega$; 电容 C (TiO₂/染料/电解质界面电容) 值分别为 $C_{(\text{电池1})} = 3.5 \, \text{mF}$, $C_{(\text{电池2})} = 3.4 \, \text{mF}$, $C_{(\text{电池3})} = 2.8 \, \text{mF}$, 由 $\tau_n = R \cdot C$ 得出不同结构的电池界面电子寿命分别为 96 ms, 90 ms 和 93 ms, 界面电荷复合寿命 τ_n 变化不明显. 因此, 电池 V_{oc} 的差别不是界面复合引起的, 可能是由于亚微米球的光反射作用, 导致电池光利用率低和 TiO₂ 半导体费米能级电子填充水平降低.

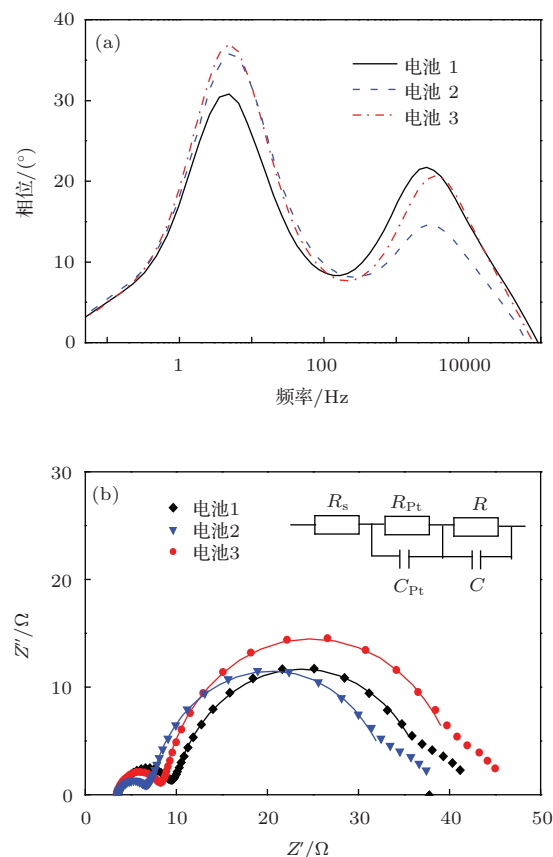


图7 TiO₂ 复合薄膜结构电池暗态界面阻抗 (a) Bode 图谱; (b) Nyquist 图谱 (实线为采用 Zview 软件和插图中等效电路图拟合的 Nyquist 图谱, -0.7 V 偏压, 50 mV 扰幅)

4 结 论

本文通过设计 TiO₂ 多层结构光阳极来研究影响多层结构薄膜内光利用和电子传输性能的因素. 与纳米 TiO₂ 颗粒相比, 亚微米球紧密堆积在一起, 使得表面缺陷态较小, 但其间接接触不紧密, 在连接部位形成了势垒, 从而阻碍了电子的传输, 增大了电子的传输路径, 导致底层为亚微米球层的电池的电子传输时间 τ_d 较大且电子收集效率减小. 多层结构薄膜内亚微米球能有效散射可见光, 但由于其光透过率较低, 一定程度上降低了其后面的纳米颗粒表面染料采光效率, 导致 IPCE 较低. 电化学阻抗谱表明, 多层结构薄膜中不同位置亚微米球层对电池界面复合影响不明显, 其 TiO₂ 费米能级电子填充水平下降是导致电池 V_{oc} 下降的主要原因. 本文设计的多层结构有望能够提高染料敏化太阳能电池中上/下转换亚微米荧光材料光利用率, 因此应选择合适的多层电池结构以期提高实用化电池光电性能.

参考文献

- [1] Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod B F E, Ashari-Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Nat. Chem.* **6** 242
- [2] Kou D X, Liu W Q, Hu L H, Huang Y, Dai S Y, Jiang N Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5857 (in Chinese) [寇东星, 刘伟庆, 胡林华, 黄阳, 戴松元, 姜年权 2010 物理学报 **59** 5857]
- [3] Li J, Kong F T, Zhang C N, Liu W Q, Dai S Y 2010 *Acta Chim. Sin.* **68** 1357
- [4] Huang X W, Deng J Y, Xu L, Shen P, Zhao B, Tan S T 2012 *Acta Chim. Sin.* **70** 1604
- [5] Dai S Y, Wang K J 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 953
- [6] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 493
- [7] Xu S Y, Hu L H, Li W X, Dai S Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 116802 (in Chinese) [许双英, 胡林华, 李文欣, 戴松元 2011 物理学报 **60** 116802]
- [8] Liu W Q, Kou D X, Hu L H, Dai S Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 168201 (in Chinese) [刘伟庆, 寇东星, 胡林华, 戴松元 2012 物理学报 **61** 168201]
- [9] Xiong B T, Zhou B X, Bai J, Zheng Q, Liu Y B, Cai W M, Cai J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3713
- [10] Lin Y, Xiao X R, Zhang D S, Xie P H, Zhang B W 2002 *Chin. Sci. Bull.* **47** 1145 (in Chinese) [林原, 肖绪瑞, 张东社, 谢普会, 张宝文 2002 科学通报 **47** 1145]
- [11] Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, Arakawa H 2004 *Coordin. Chem. Rev.* **248** 1381
- [12] Wang P, Dai Q, Zakeeruddin S M, Forsyth M, MacFarlane D R, Grätzel M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 13590
- [13] Barbé C J, Arendse F, Comte P, Jirousek M, Lenzmann F, Shklover V, Grätzel M 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 3157
- [14] Huang F, Chen D, Zhang X L, Caruso R A, Cheng Y B 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1301
- [15] Yang L, Lin Y, Jia J G, Xiao X R, Li X P, Zhou X W 2008 *J. Power Sources* **182** 370
- [16] Wang M, Chen P, Humphry-Baker R, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2009 *ChemPhysChem* **10** 290
- [17] Wang Q, Zhang Z, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 7084
- [18] Li Y, Liu J, Jia Z 2006 *Mater. Lett.* **60** 1753
- [19] Sheng J, Hu L H, Li W X, Mo L E, Tian H J, Dai S Y 2011 *Sol. Energy* **85** 2697
- [20] Lawandy N W, Balachandran R M, Gomes A S L, Sauvain E 1994 *Nature* **368** 436
- [21] Ferber J, Luther J 1998 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **54** 265
- [22] Bisquert J, Vikhrenko V S 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 2313
- [23] Lagemaat J, Frank A J 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 11194
- [24] Nelson J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15374
- [25] Peter L M, Wijayantha K G U 2000 *Electrochim. Acta* **45** 4543
- [26] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Müller E, Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382
- [27] Liu W Q, Kou D X, Cai M L, Hu L H, Dai S Y 2012 *Prog. Chem.* **24** 722 (in Chinese) [刘伟庆, 寇东星, 蔡墨朗, 胡林华, 戴松元 2012 化学进展 **24** 722]

Characteristics of charge transport in nano-sized TiO₂ particles/submicron spheres multilayer thin-film electrode^{*}

Jiang Ling¹⁾ Zhang Chang-Neng¹⁾ Ding Yong¹⁾ Mo Li-E¹⁾ Huang Yang¹⁾ Hu Lin-Hua^{1)†}
Dai Song-Yuan^{1)2‡}

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

2) (State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

(Received 20 June 2014; revised manuscript received 1 September 2014)

Abstract

In this work, we design the nano-sized TiO₂ particles/submicron spheres multilayer structured photoanode, based on the fact of stronger light scattering properties of TiO₂ submicron spheres. Effect of TiO₂ submicron-spheres on the charge transport and interfacial properties in multilayer thin-film electrodes are investigated in detail using intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE). Results obtained from IMPS for dye-sensitized solar cells (DSCs) indicate that submicron-spheres have fewer defects, but the poor contact at the interfaces between submicron spheres hinders the electron transport and makes the transit time longer. EIS results show that there are no obvious differences in interface recombination between the designed electrodes. It is interesting to find that the bottom section of the photoanode composed of nano-sized TiO₂ thin film has a higher light utilization efficiency than that composed of submicron-spheres; meanwhile, the Fermi level of TiO₂ and the photovoltaic properties of DSCs have been extended. Our results may provide an experiment basis for structure design of high-efficiency DSC photoanode.

Keywords: submicron spheres, light scattering, dye sensitized, solar cells

PACS: 73.21.Ac, 73.63.-b, 79.60.Dp

DOI: 10.7498/aps.64.017301

* 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. 2011AA050527), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61204075, 21173227, 21173228).

† Corresponding author. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: solarhu@sina.com