

染料敏化太阳能电池相间电荷传输行为的机理研究

戴松元^{1,4}, 寇东星^{2,4}, 刘伟庆^{3,4}

(1. 华北电力大学 可再生能源学院, 北京 102206; 2. 河南大学 特种功能材料重点实验室, 河南 开封 475004; 3. 南昌航空大学 测试与光电工程学院 无损检测技术教育部重点实验室, 江西 南昌 33006; 4. 中国科学院等离子体物理研究所, 中科院新型薄膜太阳能电池重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 本文通过对染料敏化太阳能电池(DSC)内半导体薄膜及电解液层电荷传输过程的数值模拟, 借助纳米薄膜微结构参数(孔洞率)与微观动力学参数的内在联系, 将多孔膜内电子传输过程与电解液中离子扩散过程有机结合, 细致研究了相间电荷传输行为对DSC性能输出的影响. 研究表明, 对于固态/准固态等离子扩散系数较低的电池(传输受限体系), 电解液中的电荷传输过程是必须考虑的重要因素. 改善传输受限体系的性能输出, 就要对电解液层厚度、孔洞率和碘浓度同时优化, 而通常电解液层厚度的影响往往容易被忽略.

关键词: 染料敏化; 太阳能电池; 接触界面; 电荷传输

中图分类号: O649.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2443(2013)06-0516-06

引言

染料敏化太阳能电池(以下简称为DSC)自1991年以7.1%的光电转换效率问世以来^[1], 以其独特的光电转换机制以及环境友好、低成本和简单的制备工艺等优势成为新型太阳能电池领域的研究热点^[2-4]. DSC主要由染料敏化的TiO₂光阳极、电解质和对电极三部分组成, 当DSC受到太阳光照射时, 染料分子吸收能量由基态跃迁到激发态, 产生的电子-空穴对在Dyed-TiO₂/电解液界面分离, 电子注入TiO₂导带, 经膜内传输至导电玻璃基底收集并经由外回路流向对电极, 形成光电流的循环^[5]. 在这过程中, 电池内部电解质中的I⁻还原氧化态染料并传输I₃⁻到对电极中和收集的电子, 这一过程是影响电池光电转换效率和长期稳定性的重要因素之一.

液体电解质由于扩散速度快、光电转换效率高、组成成份易于设计和调节, 以及对多孔膜渗透性好等优点一直被广泛研究, 并达到了目前的最高效率12.3%^[6]. 但其易挥发和容易泄漏等缺点也使电池长期稳定性受到很大影响^[7]. 为了克服这些问题, 研究者们提出了用固态/准固态以及离子液体电解质来代替液态电解质应用于DSC中^[8-11]. 虽然这些电解质很好地克服了液态电解质的不足, 但通常短路电流J_{sc}仅为液体电池的60-70%^[12], 偏低的电导率使电解液中的电荷传输过程极大地限制了DSC的性能输出(以下统称为传输受限体系). 通常, 液体电解质中短路电流J_{sc}随光强升高呈线性增加, Kubo通过不同碘浓度离子液体电池(HMImI)短路电流J_{sc}随光强变化的研究发现, 碘浓度较低时, J_{sc}随光强变化明显偏离线性关系, 较慢的离子扩散过程限制了J_{sc}的不断提升^[12].

目前理论模型大多是基于液体电解质体系的研究, 很少考虑到电解液离子扩散过程对DSC性能输出的影响^[13,14]. 但是对于传输受限体系来说, 离子扩散过程是必须考虑的重要因素, 因此机理研究时不能将现有模型简单应用^[12,15]. 本文在对膜内电子传输过程建立连续性方程的基础上, 考虑了电解液中离子扩散过程及电解液层厚度的影响. 通过微结构参数与微观动力学参数的内在联系, 借助孔洞率将DSC内部各个电荷传输过程有机结合, 细致研究了相间电荷传输过程对传输受限体系电池性能输出的影响. 该研究可以更好地

收稿日期: 2013-10-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CBA00700); 国家高技术研究发展计划(2011AA050527); 国家自然科学基金(21003130和21173228).

作者简介: 戴松元(1967-), 男, 安徽绩溪人, 研究员, 博士生导师.

引用格式: 戴松元, 寇东星, 刘伟庆. 染料敏化太阳能电池相间电荷传输行为机理研究[J]. 安徽师范大学学报: 自然科学版, 2013, 36(6): 516-521.

理解电池内部的能量转换机制,并对固态/准固态电池结构或组分进行更有效的设计和优化,为此类电池效率进一步改善提供借鉴和指导。

1 理论部分

DSC 处于最大电流输出时(短路),包含了两个方向的相间电荷传输过程:TiO₂ 膜内光生电子从注入位置在浓度梯度作用下向导电玻璃基底方向扩散;以及 I⁻ 在 TiO₂/电解液界面还原氧化态染料后生成的 I₃⁻ 向对电极方向扩散^[16](短路时忽略电子在 TiO₂/电解液界面和 TCO/电解液界面复合反应引起的暗电流^[17]),如图 1 所示. 其中,膜内电子扩散过程形成了光生电流 J_{photo},电解液中离子扩散过程形成了扩散电流. 由于电池内相间的电荷通量连续且离子守恒,光生电子经外电路传输到达对电极还原 I₃⁻,因此平衡时扩散电流与光生电流大小相等、方向相反. 当电解液中离子扩散较慢时(传输受限体系),会影响到 TiO₂/电解液界面染料的再生及对电极 I₃⁻ 的还原,从而进一步限制多孔膜内电子传输过程. 二者中传输较慢的过程会成为决速步骤,决定短路电流 J_{sc} 的大小. 对传输受限体系而言, J_{sc} 的提升需要加快电解质中的离子扩散过程,研究者通常借助电解质中扩散电流最大值——极限电流 J_{lim}(不含电解质层)/J_{lim-b}(含电解质层)来研究电池的最大性能输出. 当 J_{lim} 或 J_{lim-b} > J_{photo} 时,才能使光生电子被正常收集并到达外电路^[12].

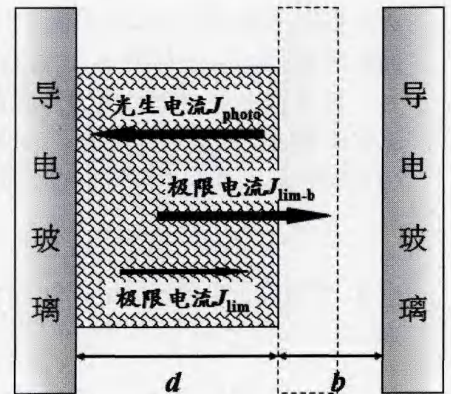


图 1 DSC 内的主要电荷传输过程

Fig. 1 The main processes of charge transport in DSC

忽略光散射的情况下, DSC 中电子产生、扩散和复合过程可以用以下连续性方程来描述^[13]:

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

其中: α 是吸收系数, η 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, τ_n 是电子寿命, x 是距离玻璃基底的距离. 当入射光从 TiO₂ 薄膜一侧照射时, 边界条件为:

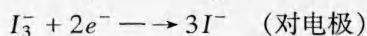
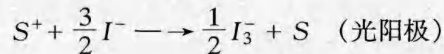
$$k_{tr} n(0, t) = D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}, \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=d} = 0 \quad (2)$$

稳态时, 将(1)、(2) 式求解得到光生电流如下:

$$j_{photo} = q I_0 \frac{[-L \alpha \cosh(\frac{d}{L}) + \sinh(\frac{d}{L}) + L \alpha e^{-d\alpha}] L \alpha}{(1 - L^2 \alpha^2) \cosh(\frac{d}{L})} \quad (3)$$

其中, d 为 TiO₂ 薄膜厚度, L 为有效扩散长度 ($L = \sqrt{D_n \tau_n}$).

Papageorgiou 指出, 光生电流 J_{photo} 会受到电解液中 I₃⁻ 扩散的影响^[18]. 在图 1 所示的电荷循环过程中, 短路条件下主要发生如下反应:



由于相间电荷通量连续且电量守恒, 对于相间电荷扩散可建立连续性方程为^[18-20]

$$D_{I_3^-} \frac{d^2 C_{TiO_2}(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} \frac{1}{F \cdot d \cdot p} = 0 \quad (x < d) \quad (4)$$

其中, p 为孔洞率, $D_{I_3^-}$ 为 I₃⁻ 扩散系数, $C_{TiO_2}(x)$ 为位于膜内 x 处 I₃⁻ 浓度. 若忽略电解质层存在, 稳态时体系中离子的摩尔数守恒, 其边界条件为

$$\left[\frac{dC_{TiO_2}(x)}{dx} \right]_{x=0} = 0, \int_0^d p \cdot C_{TiO_2}(x) dx = p \cdot C \cdot d \quad (5)$$

C 为 I₃⁻ 初始浓度, 将(4)、(5) 式求解得到电解质中极限电流 J_{lim} 可表示为

$$J_{\text{lim}} = \frac{6pFD_{I_3^-}C}{d} \quad (6)$$

可以看出,极限电流主要与孔洞率、 I_3^- 扩散系数和 I_3^- 初始浓度有关. 高的孔洞率使电解质溶液在多孔膜内的扩散更加容易,当体系 I_3^- 扩散系数较低时,可以通过调节 I_2 浓度使光电流与极限电流保持匹配^[12].

实际情况下,电池中总是存在厚度为 b 的电解质层(图1). 这时电池内电荷传输情况略有不同,在保持上述简单假设的基础上,需进一步考虑电解质层中的离子扩散过程. 因此,多孔薄膜内电荷传输方程式(4)、(5)同样适用,而在电解质中离子浓度变化可表示为^[18-20]

$$D_{I_3^-} \frac{d^2 C_{ele}(x)}{dx^2} = 0 \quad (x > d) \quad (7)$$

$C_{ele}(x)$ 为位于电解质层中 x 处 I_3^- 浓度,在 TiO_2 /电解质界面处($x = d$) 离子通量守恒,以此建立边界条件如下:

$$C_{\text{TiO}_2}(d) = C_{ele}(d), p \left(\frac{dC_{\text{TiO}_2}(x)}{dx} \right)_{x=d} = \left(\frac{dC_{ele}(x)}{dx} \right)_{x=d} \quad (8)$$

$$p \int_0^d C_{\text{TiO}_2}(x) dx + \int_d^{d+b} C_{ele}(x) dx = p \cdot C \cdot (d+b)$$

联合(4)、(5)、(7)和(8)式,存在电解质层时极限电流 J_{lim} 可进一步表示为 $J_{\text{lim-b}}$ ^[12]:

$$J_{\text{lim-b}} = J_{\text{lim}} \frac{1 + \frac{b}{dp}}{1 + 3p \frac{b}{d} + \left(\frac{b}{d}\right)^2} \quad (9)$$

离子传输较慢时,电解质层中的扩散过程会使电解质极限电流 $J_{\text{lim}}(b = 0)$ 有所下降,进一步限制光生电流 J_{photo} .

孔洞率作为与光生电子膜内传输过程及电解质中离子扩散过程均相关的微结构参数,可以通过它与微观动力学参数的内在联系,将DSC内两个电荷传输过程有机结合,深入研究染料敏化太阳电池相间电荷传输行为,以往模型中还未有将光生电流与电解质扩散电流综合研究的报道. 本文具体研究了短路条件下相间电荷传输过程对传输受限体系最大电流输出的影响.

2 结果与讨论

孔洞率作为影响 TiO_2 形貌的一个重要因子,其大小与比表面积、纳米颗粒的配位数及孔洞的尺寸有关. 高的孔洞率导致薄膜的比表面积更大,增加了染料分子的吸附量,影响光吸收系数 α ; 同时,高的孔洞率会降低颗粒与颗粒之间的连接程度,导致更低的颗粒平均配位数, TiO_2 颗粒更加分散,电子在由球形颗粒连接组成的三维网状结构中传输过程中将经历更长的传输路径,进而影响电子扩散系数 D_n . 研究者通过常数重叠法^[21,22]及变量重叠法^[23]分别研究了 $p \geq 0.41$ 和 $p < 0.41$ 时微结构参数 p 与微观动力学参数 α 和 D_n 的对应关系,具体如下^[14]:当 $p \geq 0.41$ 时,

$$\alpha = 2568(1 - P)(P + 2.89), D_n = 4 \times 10^{-4} \times (0.76 - p)^{0.82} \quad (10)$$

当 $p < 0.41$ 时,

$$\alpha = 2.97 \times 10^4 P^2, D_n = 1.69 \times 10^{-4} (-17.48P^3 + 7.39P^2 - 2.89P + 2.15) \quad (11)$$

将(10)、(11)式代入(3)式,得到孔洞率 p 与光生电流 J_{photo} 对应关系如图2所示. 可看出,光生电流随孔洞率增加逐渐升高,至 $p = 0.41$ 时达最佳值,随后随孔洞率增加逐渐减小,结果与文献报道一致^[24].

传输受限体系中,光生电流受电解质中 I_3^- 扩散影响明显,以 HMImI 离子液体中离子扩散为例($D_{I_3^-} = 9.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)^[12],不同碘浓度下的 J_{lim} 和 J_{photo} ,如图3所示(忽略电解质层影响, $b = 0$),不同碘浓度下 J_{lim} 均随孔洞率增加线性增加. 当碘浓度较低时($\leq 0.5 \text{ M}$, 依照文献^[12, 15, 18]), $J_{\text{lim}} < J_{\text{photo}}$, 电解质中离子扩

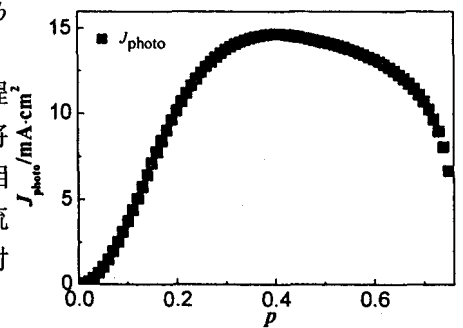


图2 不同孔洞率下的光生电流

$d = 0.001 \text{ cm}$; $I_0 = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $\tau_n = 0.01 \text{ s}$; $k_{ext} = 2.5 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, 拟合参数依照文献^[25].

Fig.2 Effect of porosity on the photocurrent J_{photo} of films

散成为性能输出的决速步骤, $J_{sc} = J_{lim}$. 较高碘浓度 ($\geq 0.5M$) 时, $J_{lim} > J_{photo}$, 膜内电子传输过程为决速步骤, 满足 DSC 的正常性能输出要求, $J_{sc} = J_{photo}$.

当电解液层存在时 ($b > 0$), 电解液的 J_{lim} 会进一步受到电解液层离子扩散的影响(图 4), 由式(9)知, J_{lim-b} 主要由孔洞率 P 、膜厚 d 及电解液层厚度 b 决定. 图 4a ($C = 0.5M$) 可以看出, $b > d(0.001cm)$ 时, J_{lim-b} 随孔洞率增加而减小, 较大的电解液层厚度使电解液 J_{lim-b} 相对于 J_{lim} 明显下降, 电解液离子扩散过程的改善需要选取合适的电解液层厚度. 图 4b 给出了不同孔洞率时 J_{lim-b}/J_{lim} 随 b/d 的变化, 孔洞率较大或电解质层较厚时, $J_{lim-b} < J_{lim}$, 电解液层中的离子扩散过程均使 J_{lim-b} 相对 J_{lim} 明显下降. 因此, 为了保证传输受限体系的性能输出, 对电池结构的优化设计既要减小电解液层厚度 ($b < d$), 又要选取适合的孔洞率大小, 而通常电解液层的影响往往是容易被忽略的^[12,15].

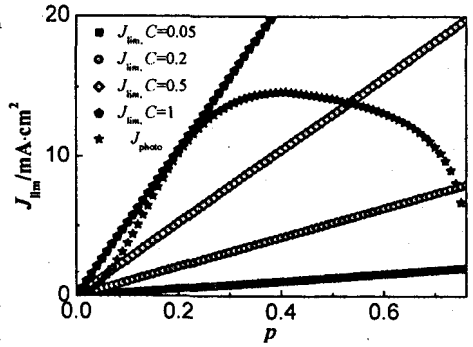


图 3 不同孔洞率下的极限电流和光生电流 ($b=0$)
Fig.3 Effect of porosity on photocurrent and limiting current $J_{lim}(b=0)$ of the films

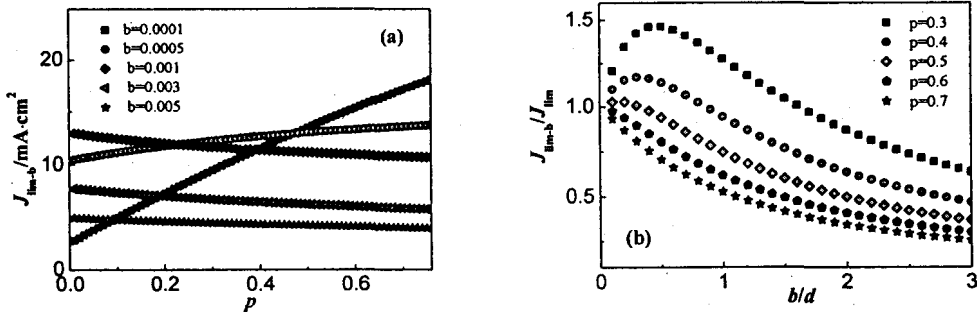


图 4 (a) 不同电解液层厚度时 J_{lim-b} 随孔洞率的变化 ($b > 0$); (b) 不同孔洞率时 b/d 比值与 J_{lim-b}/J_{lim} 的关系
Fig.4 (a) The variation of limiting current J_{lim-b} with porosity of the films under different thicknesses of the electrolyte layer ($b > 0$)
(b) The variation of J_{lim-b}/J_{lim} with b/d under different porosities of the films

基于上述分析, 以下讨论了短路条件下高、低碘浓度时传输受限体系的相间电荷传输行为(考虑电解质层影响, $b = 0.0005cm$). J_{photo} 和 J_{lim-b} 随孔洞率变化如图 5 所示, 低碘浓度时 ($C = 0.2M$), $J_{lim-b} < J_{photo}$, 电解液中的离子传输过程是性能输出的限制因素, $J_{sc} = J_{lim-b}$. 高碘浓度时 ($C = 0.8M$) 情况有很大变化, $J_{lim-b} > J_{photo}$, 膜内电子传输过程是决速步骤, $J_{sc} = J_{photo}$, 符合 DSC 性能输出的要求. 与图 3 不同的是: $b = 0$ 时, J_{lim} 随孔洞率增大呈线性增加, 孔洞率是影响 J_{lim} 与 J_{photo} 相互匹配的重要因素; 而 $b > 0$ 时, J_{lim-b} 随孔洞率增大变化较小, J_{lim-b} 与 J_{photo} 之间的平衡受孔洞率变化影响微弱, 碘浓度的影响更为突出.

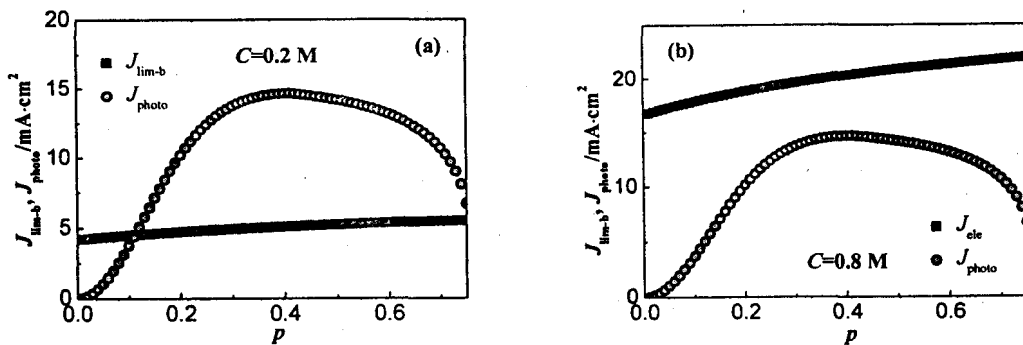


图 5 (a) 低、(b) 高碘浓度下 J_{photo} 和 J_{lim-b} 随孔洞率变化
Fig.5 Effect of porosity of the films on J_{photo} and J_{lim-b} for DSC with (a) low and (b) high iodine concentration

较高的碘浓度可以很好的满足传输受限体系对加快离子扩散过程的要求, 但碘浓度过高时, I_3^- 对可见光的吸收会严重影响透光率^[12], 降低电池对入射光的有效利用. 此外, I_3^- 浓度的升高还会加大与光生电子之间的复合^[15], 降低电池的开路电压. 因此, 对电池性能的优化需要选择合适的碘浓度. 从图 6 中可以看出,

以 $p = 0.53$ 为例, 为保证传输受限体系的电流输出 ($J_{\text{lim-b}} > J_{\text{photo}}$), 则 $b = 0.0005\text{cm}$ 时, 碘浓度大于 0.54M ; 而 $b = 0.001\text{cm}$ 时, 碘浓度要大于 0.63M 才能满足要求, 与文献报道相符^[12,15].

综上所述, 由于 DSC 相间电荷传输过程中界面电荷通量连续且电量守恒, 多孔膜内光生电流与电解液极限电流会相互影响, 达到平衡时对外输出 (J_{sc}) 与较慢过程保持一致. 考虑电解质层对离子扩散的影响, 设平衡时 $J_{\text{photo}} = aJ_{\text{lim-b}}$, 则短路条件下相间电荷传输过程对应关系如下:

$$\begin{aligned} \text{当 } a < 1 \text{ 时, } J_{\text{sc}} &= J_{\text{photo}} (36\% < P < 80\%); \\ \text{当 } a > 1 \text{ 时, } J_{\text{sc}} &= J_{\text{lim-b}} (36\% < P < 80\%) \end{aligned} \quad (12)$$

其中, 系数 a 主要与 I_3^- 扩散系数、孔洞率大小、 TiO_2 膜厚及电解液层厚度有关. 而 DSC 实际工作时的动力学过程更为复杂, 例如:

Frank 指出, 孔洞率要大于 36% 才能保持 TiO_2 多孔膜的三维结构, 有关孔洞率模拟的计算范围要有所限制^[25,26]; 孔洞率较小时膜内电解液中 I_3^- 的实际扩散系数要比理论值略小, $\text{TiO}_2/\text{电解液}$ 界面 I^-/I_3^- 浓度变化的减缓会进一步影响染料再生过程, 降低光生电流^[27]; 另外, 由于电池内暗电流的存在, $\text{TiO}_2/\text{电解液}$ 界面电子/离子浓度的变化也会影响到膜内电子传输过程及电解液中离子扩散过程, 改变电子寿命及 I_3^- 扩散系数^[17]. 因此, 深入阐释不同条件下相间的电荷传输行为, 还需要理论模型与实际动力学参数结合.

3 结论

本文通过 DSC 相间电荷传输行为对性能输出影响的研究发现, DSC 短路电流主要受光生电子在多孔 TiO_2 膜内的传输收集过程及 I^-/I_3^- 离子在电解液中的扩散过程影响. 对于固态/准固态及离子液体电池而言, 碘浓度过低、孔洞率过高以及电解液层过厚, 都会使电解液中离子扩散过程减慢, 从而限制光生电流的输出. 改善传输受限体系的电池性能, 就要对电解液层厚度、孔洞率和碘浓度同时优化, 而通常电解液层厚度的影响往往容易被忽略.

参考文献:

- [1] OREGAN B, GRATZEL M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353(6346): 737-740.
- [2] KOU D X, LIU W Q, HU L H, et al. The investigation on the mechanism of enhanced performance of dye-sensitized solar cells after anode modified[J]. Acta Phys Sin-Ch Ed, 2010, 59(8): 5857-5862.
- [3] CHEN C Y, WANG M K, LI J Y, et al. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells[J]. ACS Nano, 2009, 3(10): 3103-3109.
- [4] GRATZEL M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells[J]. Accounts Chem Res, 2009, 42(11): 1788-1798.
- [5] PETER L M. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells[J]. Phys Chem Chem Phys, 2007, 9(21): 2630-2642.
- [6] YELLA A, LEE H W, TSAO H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency[J]. Science, 2011, 334(6056): 629-634.
- [7] TENNAKONE K, PERERA V P S, KOTTEGODA I R M, et al. Dye-sensitized solid state photovoltaic cell based on composite zinc oxide tin (IV) oxide films[J]. J Phys D Appl Phys, 1999, 32(4): 374-379.
- [8] BACH U, LUPO D, COMTE P, et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies [J]. Nature, 1998, 395(6702): 583-585.
- [9] HUYNH W U, DITTMER J J, ALIVISATOS A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells[J]. Science, 2002, 295(5564): 2425-2427.
- [10] KUMARA G R R A, KONNO A, SENADEERA G K R, et al. Dye-sensitized solar cell with the hole collector p-CuSCN deposited from a solution in n-propyl sulphide[J]. Sol Energ Mat Sol C, 2001, 69(2): 195-199.
- [11] O'REGAN B, SCHWARTZ D T. Large enhancement in photocurrent efficiency caused by UV illumination of the dye-sensitized heterojunction $\text{TiO}_2/\text{RuLL}'\text{NCS}/\text{CuSCN}$: Initiation and potential mechanisms[J]. Chem Mater, 1998, 10(6): 1501-1509.
- [12] KUBO W, KAMBE S, NAKADE S, et al. Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(18): 4374-4381.
- [13] DLOCZIK L, IIEPERUMA O, LAUERMAN I, et al. Dynamic response of dye-sensitized nanocrystalline solar cells: Characterization by

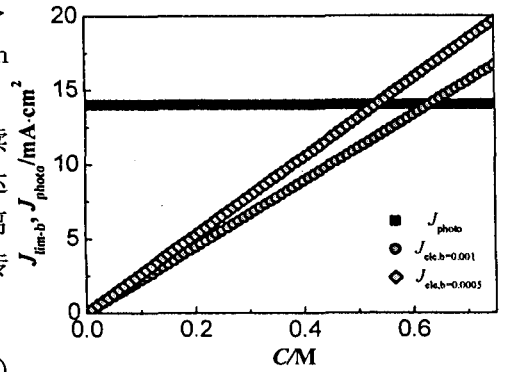


图6 $p = 0.53$ 时 J_{photo} 和 $J_{\text{lim-b}}$ 随碘浓度变化

Fig.6 Effect of iodine concentration on J_{photo} and

$J_{\text{lim-b}} (p = 0.53)$

- intensity-modulated photocurrent spectroscopy[J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(49): 10281 - 10289.
- [14] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C, et al. An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2006, 90(9): 1331 - 1344.
- [15] KUBO W, KITAMURA T, HANABUSA K, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator[J]. *Chem Commun*, 2002, (4): 374 - 375.
- [16] Fabregat-Santiago F, BISQUERT J, Garcia-Belmonte G, et al. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2005, 87(1-4): 117 - 131.
- [17] JENNINGS J R, LIU Y R, WANG Q. Efficiency limitations in dye-sensitized solar cells caused by inefficient sensitizer regeneration[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(30): 15109 - 15120.
- [18] PAPAGEORGIOU N, GRATZEL M, INFELTA P P. On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 1996, 44(4): 405 - 438.
- [19] PAPAGEORGIOU N, ATHANASSOV Y, ARMAND M, et al. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(10): 3099 - 3108.
- [20] 蒲国刚, 袁倬斌, 吴守国. 电分析化学原理[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1993.
- [21] KINGERY W D, BERG M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion[J]. *J Appl Phys*, 1955, 26(10): 1205 - 1212.
- [22] NANKO M, ISHIZAKI K. Surface self-diffusivity of TiO_2 under high-pressure gas[J]. *Phys Rev B*, 1997, 56(11): 6965 - 6969.
- [23] BLASCHKO O, GLAS R, KREXNER G, et al. Evolution of surface and pore volume in compacted metal powders[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 68(7): 970 - 973.
- [24] BARBE C J, ARENDSE F, COMTE P, et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(12): 3157 - 3171.
- [25] LOBATO K, PETER L M. Direct measurement of the temperature coefficient of the electron quasi-fermi level in dye-sensitized nanocrystalline solar cells using a titanium sensor electrode[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(43): 21920 - 21923.
- [26] van de Lagemaat J, BENKSTEIN K D, FRANK A J. Relation between particle coordination number and porosity in nanoparticle films: Implications to dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(50): 12433 - 12436.
- [27] LEE S W, AHN K S. Effects of TiCl_4 treatment of nanoporous TiO_2 films on morphology, light harvesting, and charge-carrier dynamics in dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(40): 21285 - 21290.

Characters of Charge Transport Behavior Between Interfaces in Dye-Sensitized Solar Cells

DAI Song-yuan^{1,4}, KOU Dong-xing^{2,4}, LIU Wei-qing^{3,4}

(1. School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. The Key Laboratory for Special Functional Materials of MOE, Henan University, Kaifeng 475004, China; 3. Key Laboratory of Nondestructive Testing of Ministry of Education and School of the Testing and Photoelectric Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 4. Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Herein, the characters of charge transport behavior between interfaces in dye-sensitized solar cells (DSC) and their further influence on cell performance is investigated. Numerical simulation is developed by the intrinsic connection between microstructure parameters and microcosmic dynamics constants. The interactional effect between electron transport in TiO_2 films and ion transport in electrolyte is discussed particularly, which contributes us to further comprehend the working mechanism of DSC. It is found that the electron transport process in TiO_2 films is seriously limited by ion diffusion process in electrolyte for solid-state/quasi-solid-state DSCs (transport-limited system), whose ion diffusion coefficient is rather low. To enhance the performance of transport-limited system, all of the parameters, such as porosity of the films, thickness of the electrolyte layer and concentration of iodine need to be considered.

Key words: dye-sensitized; solar cells; interfaces; charge transport