

染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池的电池结构和工作机理

DSSC由镀有透明导电膜的导电基片、多孔纳米晶半导体薄膜、染料光敏化剂电解质溶液及透明对电极等几部分构成（图1-1），其工作原理如图1-2所示，其中， E_{cb} 为半导体的导带边， E_{vb} 半导体的价带边， S^* 、 S^0 和 S^+ 分别为染料的激发态、基态和氧化态；Red和Ox为电解质中的氧化还原电对。

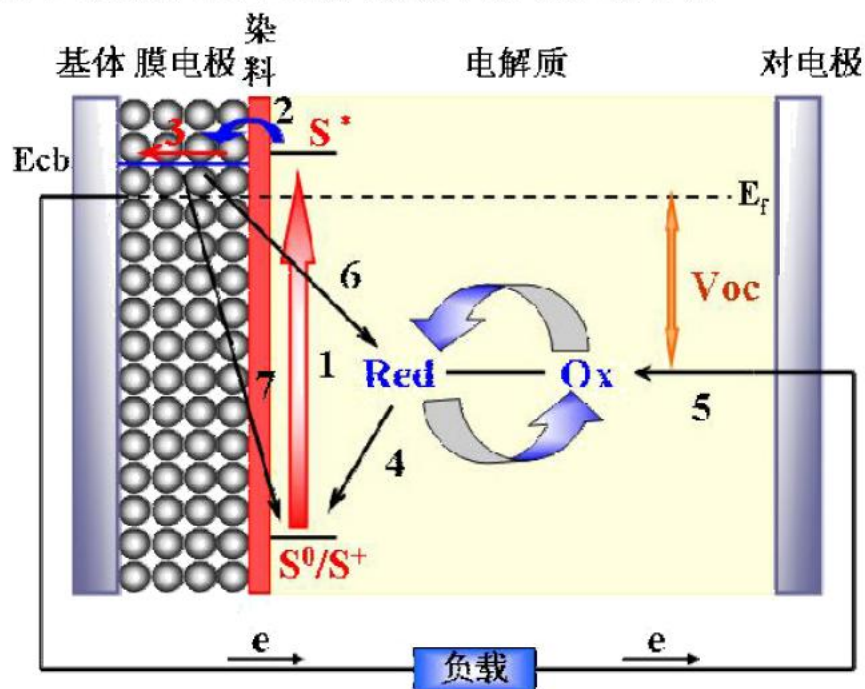


Fig. 1-1 Structure representation of nanocrystalline TiO₂ dye-sensitized solar cell

D、D^{*}分别是染料的基态和激发态，I⁻/I₃⁻为氧化还原电解质。

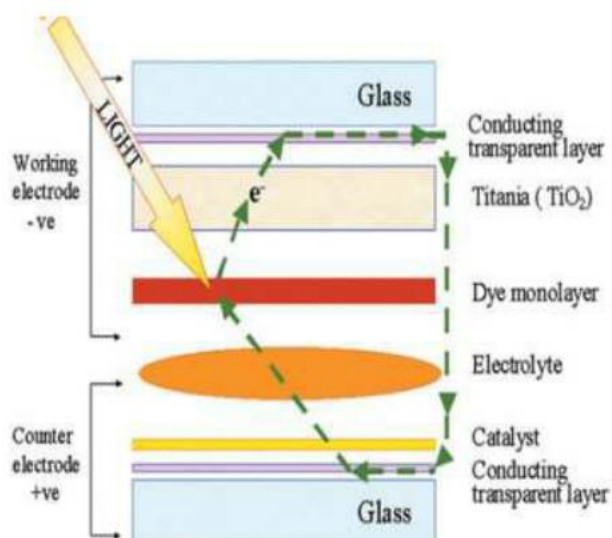


图 1-1 染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池的结构示意图

D、D*分别是染料的基态和激发态，I/I₃⁻为氧化还原电解质。

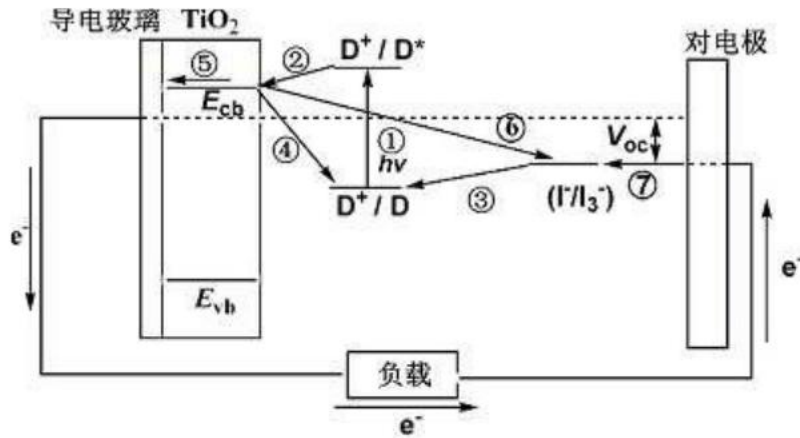


Fig. 1-2 Working principle of nanocrystalline TiO₂ dye-sensitized solar cell
图 1-2 染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池的工作原理^[3]

1) 当能量低于半导体的禁带宽度且大于染料分子特征吸收波长的入射光 (hv) 照射到电极上时，吸附在电极表面的基态染料分子 (D) 中的电子受激跃迁至激发态。



2) 激发态染料分子(D*)将电子注入到半导体导带中，此时染料分子自身转变氧化态。



3) 处于氧化态的染料分子 (D⁺) 则通过电解质 (I/I₃⁻) 溶液中的电子给体 (I)，自身恢复为还原态，使染料分子得到再生。



4) 注入到半导体导带中的电子与氧化态的染料发生复合反应：

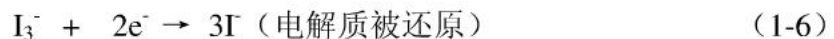


5) 注入半导体导带的电子被收集到导电基片，并通过外电路流向对电极，形成电流。

6) 注入到半导体导带中的电子与电解液中的 I₃⁻ 发生复合反应：



7) 电解质溶液中的电子供体 I 提供电子后成为 I₃⁻，扩散到对电极，在电极表面得到电子被还原：



其中，反应（1-4）的反应速率越小，电子复合的机会越小，电子注入的效率就越高；反应（1-6）是造成电流损失的主要原因。因此，抑制第（1-6）步——导带电子与 I_3^- 离子的复合和第（1-4）步——导带电子与氧化态染料的复合是研究电解质溶液的核心内容之一。

在整个光电化学反应循环过程中，各反应物种总状态不变，光能转化为电能。电池的开路电压（ V_{oc} ）取决于半导体的费米能级和电解质中氧化还原可逆电对的能斯特电势之差，用公式可表示为：

$$V_{oc} = 1/q (E_f - E_0) \quad (1-7)$$

式中， q 为完成一个氧化还原过程所需要的电子总数。

DSSCs consist of a nanocrystalline porous TiO₂ film covered by a monolayer of dye molecules, a redox-active liquid electrolyte (iodide/tri-iodide based), and a Pt counter electrode. Among the above three parts, the preparation of porous TiO₂ film is a key factor in the optimization of DSSCs for its enormous influence on the anchor of dye molecules and transfer and separation of charge carriers. In the operation of DSSCs, sunlight is first absorbed by the molecules anchored to the TiO₂ surface and excites electrons from highest occupied molecular orbitals (HOMO) to lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) of the dye, and the excited-state electrons are quickly injected into the conduction band of TiO₂. These electrons diffuse through the TiO₂ particle network to the collecting transparent conducting oxide (TCO) substrate. The oxidized dye molecules are regenerated by the reducing species in the electrolyte solution, predominately I⁻ ions, and then the resulting tri-iodide ions can accept electrons from the platinized TCO counter electrode to fulfill a complete current cycle in DSSCs. The rapid electron transport and transfer in the porous TiO₂ films are pivotal in reducing photo-generated electron-hole recombination and in improving the photoelectric conversion efficiencies of the DSSCs. Fabrication of porous films using one-dimensional(1D) has proven to be a good way to improve electron nano-structures transport. In addition to the effect on electron transport, 1D nano-structure also enhances the light harvesting by scattering of nanoparticles with light. However, in most conventional DSSCs, TiO₂ sizes of 10-20 nm are used. The particle sizes are much smaller than the wavelength of visible light. Therefore, the film is transparent due to little scattering of light.