

基于 ZnO 纳米片多级结构的柔性染料敏化 太阳能电池的制备

程厚燕¹, 罗俊¹, 黄丽群¹, 李家科¹, 杨志胜¹,
郭平春¹, 王艳香¹, 张琦锋²

(1. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403; 2. 美国北达科他州立大学 电子和计算机工程系, 法戈市 58108, 美国)

摘 要: 采用水热合成法制备基于钛箔的 ZnO 纳米片薄膜, 采用化学浴沉积法在 ZnO 纳米片薄膜表面原位沉积 ZnO 纳米粒和微球, 制备了 ZnO 纳米片/纳米粒/微球复合结构薄膜, 并将膜组装成柔性染料敏化太阳能电池。研究了钛箔预处理方式、化学浴沉积工艺对 ZnO 薄膜和电池性能的影响。采用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和扫描电子显微镜对钛箔和 ZnO 薄膜的物相组成和形貌进行表征, 采用太阳光模拟器和数字源表测试了电池的 $J-V$ 光电性能曲线, 通过电化学阻抗谱分析了电池内部电子传输情况。研究表明: 当钛箔基底采用酸抛光处理, 将所得 ZnO 纳米片膜用已经预热 24 h 的 0.15 mol/L 二水乙酸锌甲醇溶液改性 5 h, 所得电池光电性能最好, 其短路电流密度、开路电压、填充因子和光电转化率分别为 11.26 mA/cm², 0.67 V, 0.60 和 4.51%。

关 键 词: 柔性染料敏化太阳能电池; ZnO 纳米片; 复合光阳极; 电池性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of Flexible Dye-sensitized Solar Cells Based on Hierarchical Structure ZnO Nanosheets

CHENG Hou-Yan¹, LUO Jun¹, HUANG Li-Qun¹, LI Jia-Ke¹, YANG Zhi-Sheng¹,
GUO Ping-Chun¹, WANG Yan-Xiang¹, ZHANG Qi-Feng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China; 2. Department of Electrical and Computer Engineering, North Dakota State University, Fargo 58108, USA)

Abstract: ZnO nanosheets/nanoparticles/microspheres composite photoanodes were synthesized in two steps. ZnO nanosheets photoanodes on Ti foil substrates were first prepared with hydrothermal synthesis method, on which ZnO nanoparticles and microspheres were deposited by using chemical bath deposition method. The corresponding photoanodes were assembled into flexible dye-sensitized solar cells (FDSSCs). Effect of Ti foil substrates pretreatment methods and chemical bath deposition process on the properties of ZnO thin films and devices were mainly studied. Phase composition and morphology of Ti foil substrates and ZnO films were characterized with XRD, SEM and TEM. $J-V$ curves of the FDSSCs were tested by solar simulator and Keithley 2400. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was also carried out to analyze the internal electronic transmission. The results show that when the Ti foil substrates were treated by using acid polishing, and the ZnO nanosheets were modified for 5 h by immersing in

收稿日期: 2017-07-04; 收到修改稿日期: 2017-08-23

基金项目: 国际科技合作专项(2013DFA51000); 国家自然科学基金 (51462015); 江西省科技厅项目(20122BDH80003)
International Science & Technology Cooperation Program of China(2013DFA51000); National Natural Science Foundation of China (51462015); Project of Jiangxi Provincial Department of Science and Technology (20122BDH80003)

作者简介: 程厚燕(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: chyzxhy123@163.com

通讯作者: 王艳香, 教授. E-mail: yxwang72@163.com

0.15 mol/L methanol solution of zinc acetate after preheat treatment for 24 h, the FDSSCs displayed optimum performance. Its short circuit current density, open circuit voltage, fill factor and photoelectric conversion efficiency were 11.26 mA/cm², 0.67 V, 0.60 and 4.51%, respectively.

Key words: flexible dye-sensitized solar cells; ZnO nanosheets; composite structure ZnO photoanode; performance

1991 年, Grätzel 等将纳米晶 TiO₂ 半导体薄膜以及钌基有机化合物染料应用于染料敏化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs)中, 获得了光电转换效率(Photoelectric Conversion Efficiency, PCE)^[1]为 7.1% 的 DSSCs, 从此开启了对 DSSCs 的研究热潮。DSSCs 的因制备工艺简单、成本低廉和性能稳定等优点被认为是最具潜力的新型太阳能电池之一。目前, 基于刚性氟掺杂氧化锡(Fluorine-Doped Tin Oxide, FTO)导电玻璃的 DSSCs 效率已经达到 14.7%^[2], 但刚性 FTO 导电玻璃易碎、无法弯折并且重量大等缺点限制了其在 DSSCs 的应用。而基于柔性基底的柔性染料敏化太阳电池(Flexible Dye Sensitized Solar Cells, FDSSCs)由于重量轻、可进行卷对卷制作、生产成本低, 可弯折及不易破损的特性受到关注。在 FDSSCs 中光阳极是核心部件之一, TiO₂ 是常用的光阳极材料, 但是 TiO₂ 材料表面态密度高, 电子复合率高, TiO₂ 薄膜制备温度高。ZnO 不仅与 TiO₂ 具有相近的禁带宽度, 而且电子迁移率高、合成工艺简单、形貌特性丰富, 这些特征使得 ZnO 成为替代 TiO₂ 的材料之一^[3-4]。

FDSSCs 的导电基底主要分为三类: 有机塑料基底^[5-6]、金属基底^[7-8]和普通纸^[9]。金属基底由于金属材料不透光, 须采用背式入射光, 降低了光吸收。另外, 一些金属材料在水和氧作用下易反应, 金属与所用的碘基电解质易反应, 会导致金属基 FDSSCs 的稳定性降低。但金属基底可以高温焙烧, 所得薄膜颗粒粘结性好, 并且成本低、电阻小^[10-11]。当前, TiO₂ 基 FDSSCs 的效率达到 8.6%^[12], 而 ZnO 基 FDSSCs 的最高效率仅为 5.41%^[13], 因此对 FDSSCs 来说, 提高效率仍是当前研究热点。优化光阳极膜的结构是提高效率的重要手段。对于 ZnO 基 FDSSCs, 当前报道最多的光阳极膜采用 ZnO 纳米棒(Nanorods, NRs)复合膜, 这种膜即具有一维 NRs 直线传输电子特性, 又因复合其他结构使比表面积增加, 染料吸附量增大^[8, 14-16]。基于金属基底和 ZnO NRs 复合光阳极膜的 FDSSCs 的 PCE 小于 4%。因此有必要开发新型光阳极结构。垂直导电基底二维 ZnO 纳米片(Nanosheets, NSs), 由于 NSs 内部存在介孔, 使得薄膜的比表面积大; 同时 NSs 之间存在微孔, 有利于电解质的渗透; 另外, NSs 垂直导电基底也

为电子传输提供了直线路径^[17-19]。基于刚性 FTO 导电玻璃二维 ZnO NSs 光阳极薄膜的电池效率最高达到 6.06%^[20]。而基于金属基底的 ZnO NSs 基 FDSSCs 的报道较少, 2010 年, Ho 等^[13]首次报道了基于钛箔的 ZnO NSs 基 FDSSCs, 以六水硝酸锌和尿素的水溶液为反应液, 采用水热合成法制备光阳极, 经过优化电解质中 I₂ 的浓度和 Pt 对电极获得了 5.41% 的光电转化率。2017 年, Cao 等^[7]通过水热合成工艺在钛箔上制备出单晶 ZnO NSs 膜, 相应电池的光电转换效率为 2.97%。

据文献调研, 以垂直导电基底的二维 ZnO NSs 复合结构膜作为光阳极的报道较少, 本文报道采用水热合成法制备基于钛箔的 ZnO NSs, 然后采用化学浴沉积方法在二维 ZnO NSs 上沉积纳米粒(Nanoparticles, NPs)和微球(Microspheres, MSs), 从而形成 ZnO NSs/NPs/MSs 复合结构光阳极膜, 该复合结构具有垂直 ZnO NSs 的结构, 有利于电子的传输。同时由于 ZnO NPs 的复合, 增加薄膜的比表面积; 由于 ZnO MSs 的复合, 增加了光散射, 电池光电转化率达到 4.51%。

1 实验方法

1.1 实验原料

六水合硝酸锌、二水乙酸锌、尿素、无水乙醇、甲醇和氯铂酸均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。N719 染料(台湾永光化学工业股份有限公司)。掺氟 SnO₂ 导电玻璃, 方块电阻 14~15 Ω (FTO, 美国皮尔金顿公司)。

1.2 实验过程

(1) 钛箔预处理

将钛箔裁剪为 2.5 cm×7.5 cm 长方形, 用 φ6.5 μm 和 φ13 μm 的砂纸打磨, 然后将打磨好的钛箔依次用去离子水、异丙醇和无水乙醇超声清洗。清洗后的钛箔采用两种方式处理, 其一是酸抛光处理, 另一为酸抛光加双氧水(H₂O₂)处理。酸抛光处理钛箔: 抛光液为 HF:HNO₃:H₂O (体积比为 1:4:5) 的混合溶液, 将钛箔放入抛光液中反应至无气泡产生, 然后用去离子水冲洗干净。酸抛光加双氧水处理钛箔工艺: 将已酸抛光的钛箔放入盛有双氧水(30wt%)

的玻璃烧杯中,加热至 90℃处理 25 min,反应结束后用去离子水冲洗,然后将处理过的钛箔煅烧,煅烧温度为 500℃,升温速度是 8℃/min,保温时间为 30 min。

(2) ZnO NSs 膜的制备

ZnO NSs 膜采用水热合成法制备。水热合成生长液为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和尿素水溶液,其中 Zn^{2+} 的浓度为 0.20 mol/L,尿素和水质量比 1:5。将 120 mL 生长液倒入 150 mL 高压反应釜中,然后将钛箔倾斜放入生长液中,再将反应釜放入烘箱中,反应温度为 90℃,反应时间为 7 h。反应结束后将膜取出用去离子水冲洗,烘干,然后将膜放于马弗炉中煅烧,煅烧温度为 350℃,保温 30 min,升温速度是 8℃/min。

(3) ZnO NSs/NPs/MSs 复合结构光阳极膜的制备

将 ZnO NSs 膜水平放于盛有 Zn^{2+} 浓度为 0.15 mol/L 二水乙酸锌甲醇溶液的烧杯中,密封并放于 60℃烘箱中反应。反应结束后,将薄膜取出烘干,然后在马弗炉中煅烧,煅烧温度为 350℃,升温速度是 8℃/min,保温时间为 30 min。

(4) 热解 Pt 对电极

将氯铂酸异丙醇溶液均匀地滴在清洗干净的 FTO 导电面上,放在 50℃真空干燥箱中放置 15 min。然后在马弗炉中煅烧,在 400℃下保温 30 min,得到 Pt 对电极。

(5) ZnO FDSSCs 的组装

将 ZnO 光阳极浸渍于 0.5 mmol/L N719 染料(溶剂为体积比为 1:1 的乙腈和叔丁醇)中,在暗态下敏化 2 h,然后将光阳极与对电极组成开放式电池。所用液态电解质购自营口奥匹维特新能源科技有限公司,电解液的组成为 0.6 mol/L 1-丁基-3-甲基咪唑碘盐、0.06 mol/L LiI、0.03 mol/L I_2 、0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶以及 0.1 mol/L 异硫氰酸胍的乙腈溶液。

1.3 性能测试表征

采用 S-4800 型场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察光阳极膜形貌;采用 1200EX 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)测试粉的相貌和高分辨晶格像;采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)进行物相分析;使用 94023A 型太阳光模拟光源,Keithley 2400 型数字源表,测试电池 $J-V$ 曲线,太阳光强为 AM1.5 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$),电池面积 0.16 cm^2 ;采用电化学工作站(Zahner, Zennium)测量电化学阻抗谱(EIS),测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-1} \text{ Hz}$,扰动振幅为 5 mV,暗态,偏压为 -0.60 V 。

2 结果与讨论

2.1 钛箔预处理方式对 ZnO NSs 光阳极和电池性能的影响

工业中制备钛箔主要包括热锻、热乳、冷乳和退火等工艺。退火后在钛箔表面自然形成一层 TiO_x 膜,且表面极其光滑,这种表面状态不利于制备光阳极中印刷或刮涂浆料,不利于光生电子的收集。因此,在制备光阳极前需对钛箔进行预处理,如打磨和酸洗等,以除去金属表面的氧化物等薄膜^[21]。

本文所用的钛箔采用两种工艺进行预处理,一种为酸抛光处理,另一种为酸抛光加双氧水处理。图 1 给出了未处理钛箔、酸抛光处理后钛箔和酸抛光加双氧水处理后钛箔的 XRD 图谱。从图中可以看出,未处理的钛箔和抛光处理后钛箔主晶相均为 Ti,所得的衍射峰与 JCPDS 中标准卡片 44-1249 卡片号相对应。而经酸加双氧水处理后钛箔除有 Ti 峰外,在 25°处出现了锐钛矿相的 TiO_2 衍射峰,与 JCPDS 中标准卡片 65-5714 卡片号相对应。经过酸抛光处理和酸抛光加双氧水处理的钛箔,其中锐钛矿相的 TiO_2 衍射峰强度增加,表明结晶性变得更好。

图 2 给出了未处理钛箔、酸抛光处理钛箔和酸抛光加双氧水处理钛箔的 SEM 表面照片。未处理的钛箔表面不平整,由颗粒直径大约为 50 nm 的颗粒组成。酸抛光处理钛箔表面平整,说明酸处理后将钛箔表面的氧化物去除。酸抛光加双氧水处理的钛箔表面形成了不规则具有网格状的孔洞,这是由于双氧水和钛箔反应,表面形成的物质由 XRD 结果可知是 TiO_2 ,这种结构提高了基底的表面粗糙度。

图 3 给出了酸抛光处理钛箔和酸抛光加双氧水处理的钛箔作为导电基底,采用水热合成法所制备

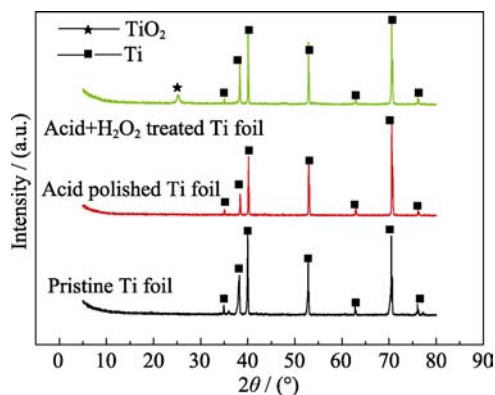


图 1 未处理钛箔、酸抛光处理钛箔和酸抛光加双氧水处理钛箔的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of pristine Ti foil substrate, acid polished and acid+ H_2O_2 treated Ti foil substrate

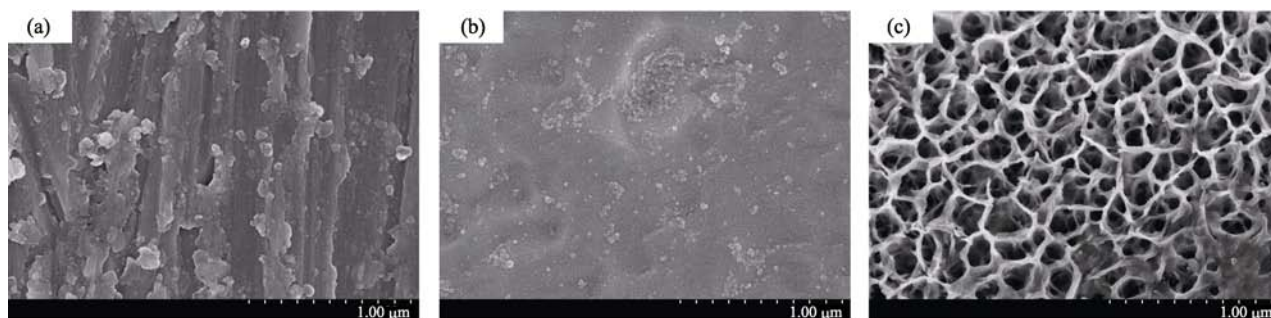


图 2 (a)未处理钛箔、(b)酸抛光钛箔和(c)酸抛光加双氧水处理钛箔的 SEM 表面照片

Fig. 2 Surface SEM images of (a) pristine Ti foil substrate, (b) acid polished Ti foil substrate and (c) acid+H₂O₂ treated Ti foil substrate

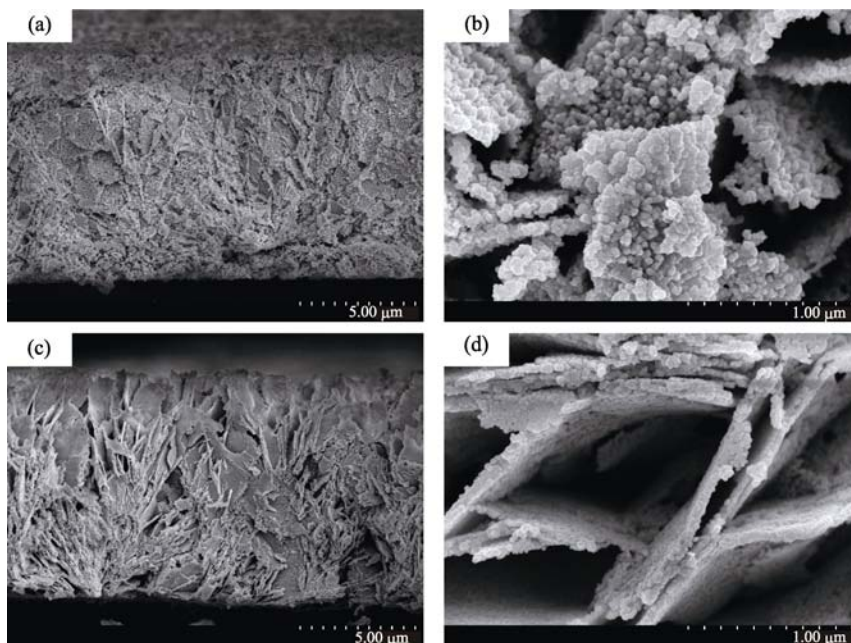


图 3 A-FDSSCs 和 AH-FDSSCs 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of A-FDSSCs and AH-FDSSCs

(a) Cross view of A-FDSSCs; (b) Top view of A-FDSSCs; (c) Cross view of AH-FDSSCs; (d) Top view of AH-FDSSCs

的 ZnO NSs 光阳极膜的 SEM 照片。将酸抛光处理钛箔和酸抛光加双氧水处理的钛箔所制备的电池依次标记为 A-FDSSCs 和 AH-FDSSCs。从 SEM 照片中可以看出, 两个光阳极膜的厚度一致, 两个膜的显微结构也相同, 但比较断面图 3(a)和(c), 明显看到由酸抛光处理的钛箔所制备的 ZnO NSs 光阳极膜更致密。从表面图 3(b)和(d)可知, 所形成的 ZnO NSs 都是由直径约为 20 nm 的小颗粒组成。图 4 给出了 A-FDSSCs 和 AH-FDSSCs 的 J - V 曲线, 表 1 给出了电池的光电性能参数。A-FDSSCs 的短路电流密度(Short Circuit Current Density, J_{sc})和填充因子(Fill Factor, FF)都高于 AH-FDSSCs, 但是开路电压(Open Circuit Voltage, V_{oc})低于 AH-FDSSCs。分析认为 A-FDSSCs 光阳极膜断面更为致密, 比表面积更大, 相应吸附的染料量多, 所以光生电子多, 因此导致 J_{sc} 增加显著。 FF 与电池的内阻相关, 更为致

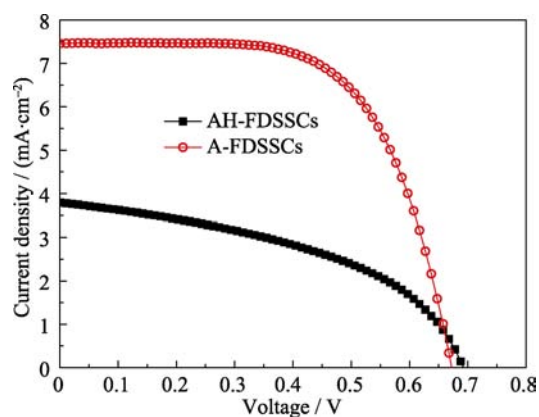


图 4 A-FDSSCs 和 AH-FDSSCs 的 J - V 曲线

Fig. 4 J - V curves of A-FDSSCs and AH-FDSSCs

密的光阳极膜使电池的电阻更小, 所以 FF 增加明显。正是由于 J_{sc} 和 FF 的增大, 所以 A-FDSSCs 的 PCE 也高于 AH-FDSSCs。

表 1 A-FDSSCs 和 AH-FDSSCs 的光电性能参数
Table 1 Photoelectric performance parameters of A-FDSSCs and AH-FDSSCs

Samples	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	PCE/%
A-FDSSCs	0.67	7.46	0.64	3.20
AH-FDSSCs	0.69	3.79	0.46	1.20

2.2 化学浴沉积制备 ZnO NSs/NPs/MSs 光阳极和电池性能

为了进一步提高电池的性能,采用化学浴沉积法对由酸抛光处理的钛箔所制备的 ZnO NSs 膜进行改性,制备基于 ZnO NSs 的复合结构膜。化学浴沉积法制备 ZnO NSs 复合膜采用两种不同路线:第一种路线是将已制备好的 ZnO NSs 膜放入二水乙酸锌的甲醇溶液中,于 60℃ 下反应 24 h,反应结束后将膜取出,冲洗烘干并煅烧。此种方法所得的复合膜和电池标记为 ZnO NSs/NPs/MSs-1 和 1-FDSSCs。另一路线是先将二水乙酸锌的甲醇溶液在 60℃ 下预反应 24 h,预反应结束后将反应液取出放入另一个玻璃瓶中,然后将 ZnO NSs 膜放入反应液中,再在 60℃ 下反应 5 h,反应结束后,采用去离子水冲洗,然后将膜煅烧,此种方法所得的复合膜和电池标记为 ZnO NSs/NPs/MSs-2 和 2-FDSSCs。图 5 给出了 ZnO NSs 膜、ZnO NSs/NPs/MSs-1 和 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜的 SEM 照片。对比没有经过化学浴沉积的膜,可以看到 ZnO NSs/NPs/MSs-1 和 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜的厚度增加,没有化学浴沉积的 ZnO NSs 膜膜厚约 10 μm ,而 ZnO NSs/NPs/MSs-1 和 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜的厚度约为 17 μm 。从表面照片可明显看到, ZnO NSs/NPs/MSs-1 和 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜的表面比 ZnO NSs 更为致密,而对比 ZnO NSs/NPs/MSs-1 和 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜,两个膜在 ZnO NSs 上沉积了 ZnO NPs 和由颗粒大小约为 20 nm 的小颗粒组成的 ZnO MSs,而 ZnO MSs 直径为 50~300 nm。同时在 ZnO NSs 之间还散落一些 ZnO MSs,如图 5(h)红框所示。对比图发现 ZnO NSs/NPs/MSs-1 膜单片 ZnO NSs 厚度超过 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜。

化学浴沉积所用的溶液为二水乙酸锌的甲醇溶液。二水乙酸锌甲醇溶液制备 ZnO,溶液中首先生成层状的 $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$,在煅烧时 $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 转化成 ZnO ^[22]。当二水乙酸锌的甲醇溶液在 60℃ 下反应 24 h,二水乙酸锌会水解,采用第一种路线把 ZnO NSs 膜放在溶液中反应 24 h,由于异质成核所需的能量低,所以溶液中形成 $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 的晶核首先沉积

在 ZnO NSs 膜,使单片 ZnO NSs 的厚度增加,在单片 ZnO NSs 上沉积了 ZnO NPs,随着反应时间的延长,溶液过饱和,溶液中发生均质成核,均质成核形成球状的 $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 散落在膜的表面^[23]。而采用第二种路线,反应溶液已预热 24 h,然后将溶液取出,由于在预热过程中已消耗部分 Zn^{2+} ,同时溶液也达到饱和,此时再放入 ZnO NSs 膜,后续反应主要是从溶液中均质成核析出球形的颗粒散落在膜的表面,所以对于 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜,单片 ZnO NSs 的厚度小于 ZnO NSs/NPs/MSs-1 膜。由于有反应发生,因此 ZnO NSs/NPs/MSs-1 和 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜的厚度增加。

将 ZnO NSs/NPs/MSs-2 膜从导电玻璃刮下得到粉末,然后用粉末进行了 TEM 测试。图 6 给出了所测 TEM 照片。由图 6(a)可知组成 ZnO NSs 的颗粒尺寸大约为 20 nm,这与 SEM 结果一致,从高分辨晶格像图 6(b)可知,晶面间距为 0.26 nm,这表明所合成的 ZnO 为六方纤锌矿结构。

图 7 给出了三个电池的 $J-V$ 曲线。图 8 给出三个电池的 EIS 结果。相应的电池性能参数列于表 2。可以看到 1-FDSSCs 和 2-FDSSCs 的光电转化率分别达到 4.51% 和 4.45%,比没有改性的光电转化率分别提高了 40.94% 和 39.06%。三个电池相比, V_{oc} 相同,但是 1-FDSSCs 和 2-FDSSCs 的 FF 比没有沉积的膜低,分析认为是因为经过化学浴沉积后所得膜的厚度增加,这样电池内阻增加,所以 FF 降低了。但是 1-FDSSCs 和 2-FDSSCs 的样品的 J_{sc} 比没有改性的分别增加了 50.93% 和 49.33%,因此导致 PCE 增加。 J_{sc} 增加的主要有两个原因:其一是 1-FDSSCs 和 2-FDSSCs 膜厚增加,纳米片表面附着了 NPs、NSs,表面粗糙度增加,导致吸附的染料量增多;另一个原因是经过化学浴沉积后膜的表面均沉积一些 20~300 nm 的微球,这些微球的存在起到了光散射的作用^[24-25],增加了光吸收,因此 J_{sc} 增加。

EIS 是用来研究 FDSSCs 内部的电子传输情况,包括电子在光阳极层的传输,电子在光阳极/电解液/染料界面的传递,电子在对电极/电解液界面的收集过程和电子在电解液中的扩散情况。图 8 为在暗态条件下,电池的 Nyquist 图和 Bode 图。Nyquist 图如图 8(a)所示,在 X 轴上的截距对应于高频区的串联电阻,代表电子在导电玻璃上传输的阻抗(记为 R_s), R_s 与导电玻璃的电阻率和电子传输性能有关,通常各个 FDSSCs 中 R_s 的值都是接近的。第一个半圆弧对应于高频区域($10^3 \sim 10^5$ Hz),代表 Pt 对电极和电解液界面电荷转移的阻抗(记为 R_1), R_1 的值与 Pt 对电极的催化性能、电解质中 I_3^- 的扩散速率和温度等有关;第二个半圆对应的中频区域($1 \sim 10^3$ Hz),

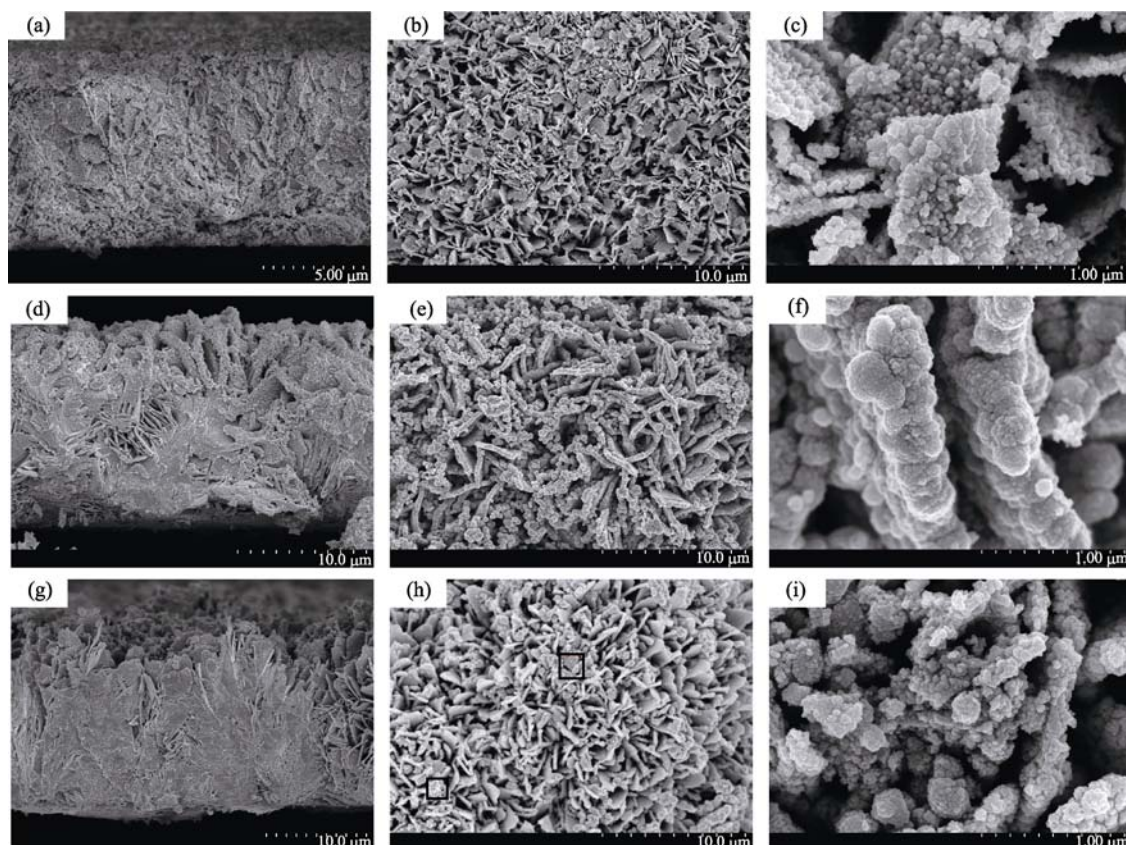


图 5 ZnO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of ZnO films

(a) The cross view of ZnO NSs; (b) and (c) The top view of ZnO NSs; (d) The cross view of ZnO NSs/NPs/MSs-1; (e) and (f) The top view of ZnO NSs/NPs/MSs-1; (g) The cross view of ZnO NSs/NPs/MSs-2; (h) and (i) The top view of ZnO NSs/NPs/MSs-2

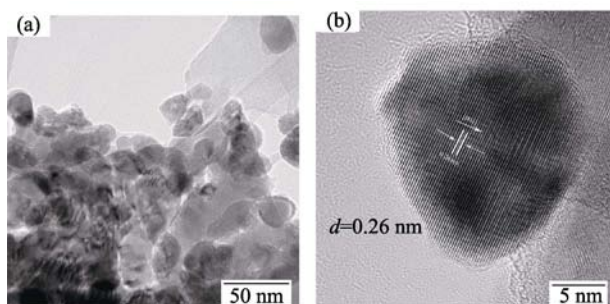
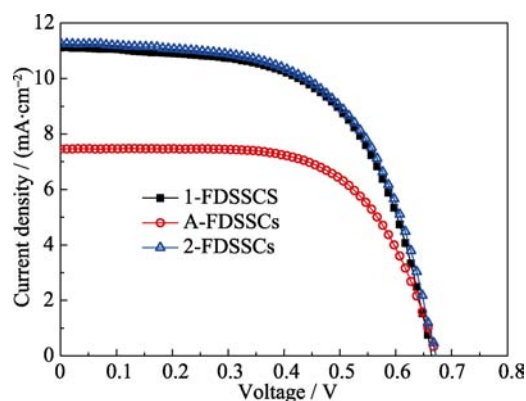


图 6 ZnO NSs/NPs/MSs-2 的 TEM 照片(a)和高分辨晶格像图(b)

Fig. 6 TEM image (a) and HRTEM image (b) of ZnO NSs/NPs/MSs-2

代表的是光阳极/染料/电解液界面的电荷复合阻抗(记为 R_2), R_2 与光阳极膜的形貌、结构、所含缺陷和染料的电子注入速率、电解质中 I^- 的扩散速率有关^[26-27]; 低频区($10^{-1} \sim 1$ Hz)的阻抗未被检测到, 即反映 I_3^- 离子在电解液中的扩散阻抗区域。在 EIS 结果中, R_2 越大, 表明电子复合阻抗越大, 同时也说明电子复合少, 电池的性能会越好。三个样品中的 R_2 值列于表 2, 2-FDSSCs 样品的 R_2 最大。通过图 8(b)

图 7 A-FDSSCs、1-FDSSCs 和 2-FDSSCs 的 $J-V$ 曲线Fig. 7 $J-V$ curves of A-FDSSCs, 1-FDSSCs and 2-FDSSCs

中 bode 图可以读出中频区域最大相位角对应的峰值频率, 通过公式(1)可以算出相应 FDSSCs 的电子寿命 τ_n 分别为 12.30、11.70 和 8.60 ms。

$$\tau_n = 1/2\pi f_{\max} \quad (1)$$

本文所报道的电池的最高效率为 4.51%, 低于文献所报道的数据, 分析认为是因为没有优化对电极和电解质。在基于钛箔的 FDSSCs 中, 由于是背入式吸收光, 入射光首先通过对电极, 再经过电解

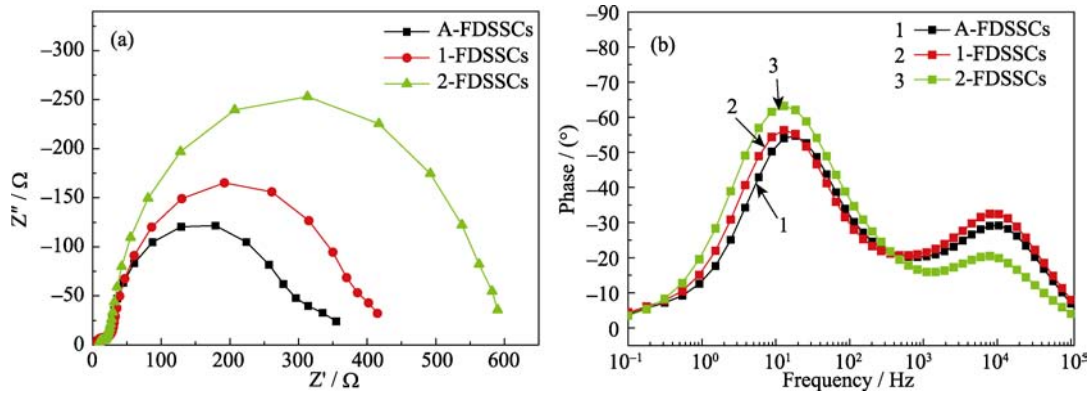


图 8 A-FDSSCs、1-FDSSCs 和 2-FDSSCs 的 Nyquist 图谱(a)和相应的 Bode 图谱(b)
Fig. 8 The Nyquist plots (a) and corresponding Bode plots (b) of A-FDSSCs, 1-FDSSCs and 2-FDSSCs

表 2 A-FDSSCs, 1-FDSSCs 和 2-FDSSCs 的光电性能参数
Table 2 Photoelectric performance of A-FDSSCs, 1-FDSSCs and 2-FDSSCs

Samples	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	PCE/%	R_2/Ω	τ_n/ms
A-FDSSCs	0.67	7.46	0.64	3.20	277.2	8.60
1-FDSSCs	0.67	11.14	0.60	4.45	371.7	11.70
2-FDSSCs	0.67	11.26	0.60	4.51	547.4	12.30

液层,最后到达阳光极发生光电转换过程,这样会导致光会被电解液吸收一部分,因此对电极和电解质对电池性能影响很大。

3 结论

采用低温化学浴沉积法在 ZnO NSs 上原位形成 ZnO NPs 和 ZnO MSs, 得到 ZnO NSs/NPs/MSs 复合光阳极膜, 基于快速的电子传输, 大的比表面积和光散射等特性, 由 ZnO NSs/NPs/MSs 膜组成的电池具有较好的光电性能。当钛箔基底采用酸抛光处理, 将所得 ZnO 纳米片膜用已经预热 24 h 的 0.15 mol/L 二水乙酸锌甲醇溶液改性 5 h, 所得电池 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 和 PCE 分别为 11.26 mA/cm²、0.67 V、0.60 和 4.51%。

参考文献:

[1] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low cost high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, **353**(24): 737-740.
[2] KAKIAGE K, AOYAMA Y, YANO T, *et al.* Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *J. Chem. Commun.*, 2015, **51**(88): 15894-15897.
[3] CHOU T P, ZHANG Q, FRYXELL G E, *et al.* Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(18): 2588-2592.
[4] ZHANG Q, CHOU T P, RUSSO B, *et al.* Aggregation of ZnO nanocrystallites for high conversion efficiency in dye-sensitized

solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**(13): 2402-2406.
[5] CHEN W, QIU Y, YANG S. A new ZnO nanotetrapods/SnO₂ nanoparticles composite photoanode for high efficiency flexible dye-sensitized solar cells. *J. PCCP*, 2010, **12**(32): 9494-9501.
[6] OHASHI H, HAGIWARA M, FUJIHARA S. Solvent-assisted microstructural evolution and enhanced performance of porous ZnO films for plastic dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 2017, **342**: 148-156.
[7] LUO Q P, WANG B, CAO Y. Single-crystalline porous ZnO nanosheet frameworks for efficient fully flexible dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.*, 2017, **695**: 3324-3330.
[8] ZHU S, SHAN L, TIAN X, *et al.* Hydrothermal synthesis of oriented ZnO nanorod-nanosheets hierarchical architecture on zinc foil as flexible photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(8): 11663-11670.
[9] WANG B, KERR L L. Dye sensitized solar cells on paper substrates. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2011**, **95**(8): 2531-2535.
[10] FAN K, LI R, CHEN J, *et al.* Recent development of dye-sensitized solar cells based on flexible substrates. *Sci. Adv. Mater.*, 2013, **5**(11): 1596-1626.
[11] TOIVOLA M, HALME J, MIETTUNEN K, *et al.* Nano-structured dye solar cells on flexible substrates-review. *Int. J. Energ. Res.*, 2009, **33**(13): 1145-1160.
[12] PARK J H, JUN Y, YUN H G, *et al.* Fabrication of an efficient dye-sensitized solar cell with stainless steel substrate. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(7): F145-F149.
[13] LAI Y H, LIN C Y, CHEN H W, *et al.* Fabrication of a ZnO film with a mosaic structure for a high efficient dye-sensitized solar cell. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(42): 9379-9385.
[14] YANG Z, XU T, ITO Y, *et al.* Enhanced electron transport in dye-sensitized solar cells using short ZnO nanotips on a rough metal anode. *J. Phy. Chem. C*, 2009, **113**(47): 20521-20526.
[15] DAI H, ZHOU Y, LIU Q, *et al.* Controllable growth of dendritic

- ZnO nanowire arrays on a stainless steel mesh towards the fabrication of large area, flexible dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2012, **4**(17): 5454–5460.
- [16] GAO R, TIAN J, LIANG Z, *et al.* Nanorod-nanosheet hierarchically structured ZnO crystals on zinc foil as flexible photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2013, **5**(5): 1894–1901.
- [17] WANG X, TIAN Z, YU T, *et al.* Effective electron collection in highly (110)-oriented ZnO porous nanosheet framework photoanode. *Nanotechnology*, 2010, **21**(6): 065703.
- [18] LU X H, ZHENG Y Z, BI S Q, *et al.* Multidimensional ZnO architecture for dye-sensitized solar cells with high efficiency up to 7.35%. *Adv. Energy. Mater.*, 2014, **4**(9): 1301802.
- [19] ZHANG X B, CAO Y, JI W Q, *et al.* Preparation and characterization of the porous nanosheet of ZnO on FTO glass substrate. *J. Jilin Nor. Univ. (Natur. Sci.)*, 2013, **2**(1): 27–31.
- [20] LIN C Y, LAI Y H, CHEN H W, *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4**(9): 3448–3455.
- [21] CHEN W, LIU Y Q, LUO J Q, *et al.* Fabrications of TiO₂ photoanodes for flexible dye-sensitized solar cells. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29**(6): 561–570.
- [22] HOSONO E, FUJIHARA S, KIMURA T, *et al.* Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **272**(2): 391–398.
- [23] UENO S, FUJIHARA S. Controlled synthesis of nanostructured ZnO films for use in dye-sensitized solar cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(1): K1–K5.
- [24] ZHANG J, QUE W, JIA Q, *et al.* Novel bilayer structure ZnO based photoanode for enhancing conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *J. Alloys. Compd.*, 2011, **509**(27): 7421–7426.
- [25] GAO R, LIANG Z, TIAN J, *et al.* A ZnO nanorod layer with a superior light-scattering effect for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 2013, **3**(40): 18537–18543.
- [26] FEI C, TIAN J, WANG Y, *et al.* Improved charge generation and collection in dye-sensitized solar cells with modified photoanode surface. *Nano Energy*, 2014, **10**: 353–362.
- [27] WANG Q, MOSER J E, GRATZEL M. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(31): 14945–14953.