

文章编号: 1000-7032(2021)12-1936-08

SnO₂:Zn 纳米晶光阳极对染料敏化太阳能电池光电性能的影响

于翠玲^{1*}, 朱瑞滨¹, 林 珊¹, 武 凤¹, 乌大坤¹, 赵海发¹, 常 亮²

(1. 哈尔滨工业大学 物理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 长春希达电子科技有限公司, 吉林 长春 130103)

摘要: 利用水热法合成不同 Zn 掺杂含量的 SnO₂(SnO₂:Zn) 纳米晶, 并通过丝网印刷技术制备了 SnO₂:Zn 纳米晶光阳极, 研究不同含量 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米晶光阳极对染料敏化太阳能电池光电性能的影响。实验结果表明, Zn 掺杂含量增加能够引起 SnO₂ 光阳极的平带电位负向偏移和等电点增加。与未掺杂 SnO₂ 染料敏化太阳能电池相比, 当 Zn 掺杂量为 2% 时, SnO₂:Zn 基染料敏化太阳能电池的功率转换效率(PCE) 最高, 为 4.2%, 这归因于 Zn 掺杂能够增加染料在 SnO₂ 光阳极的负载量和提高染料敏化太阳能电池的光生电子寿命(τ_e)。此外, 2% Zn 掺杂 SnO₂ 光阳极进一步经过 TiCl₄ 处理, 其电池功率转换效率可提高到 7.7%。

关键词: 染料敏化太阳能电池; SnO₂; Zn 掺杂; 光阳极

中图分类号: O482.31; TM914

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210285

Influence of Zn Doped SnO₂ Nanocrystals as Photoanode Materials on Photoelectric Performance of Dye-sensitized Solar Cells

YU Cui-ling^{1*}, ZHU Rui-bin¹, LIN Shan¹, WU Feng¹,WU Da-kun¹, ZHAO Hai-fa¹, CHANG Liang²

(1. School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Changchun Cedar Electronics Technology Co., Ltd., Changchun 130103, China)

* Corresponding Author, E-mail: cuiling.yu@hit.edu.cn

Abstract: Zn-doped SnO₂ nanocrystals under hydrothermal conditions were synthesized and subsequently the photoanodes were prepared *via* the screen printing technology for dye-sensitized solar cells. The effect of Zn-doped SnO₂ on the performance of dye-sensitized solar cells was investigated. It is found that Zn doping into SnO₂ can induce a negative shift in the flat-band potential and enhance the isoelectric point. As a result, the power conversion efficiency (PCE) of 4.2% was achieved for 2% Zn-doped SnO₂ based dye-sensitized solar cell compared with undoped SnO₂ based dye-sensitized solar cell. The enhancement in performance was ascribed to improve photogenerated electron lifetime(τ_e) and dye-uptake capabilities. Moreover, after the TiCl₄ treatment of the photoanode, the 2% Zn-doped SnO₂ based dye-sensitized solar cell exhibited an impressive power conversion efficiency of 7.7%.

Key words: dye-sensitized solar cell; SnO₂; Zn doped; photoanode

收稿日期: 2021-08-27; 修订日期: 2021-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(51502056); 中央高校基本科研业务费专项基金(HIT.NSRIF.2020100)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51502056); Fundamental Research Funds for The Central Universities(HIT.NSRIF.2020100)

1 引 言

随着社会对可再生能源需求的日益增长, 太阳能电池开发利用越来越引起世界各国的重视。在过去的二十多年里, 染料敏化太阳能电池因其高性价比而被广泛研究^[1-5]。作为染料敏化太阳能电池关键组成部分, 宽禁带半导体金属氧化物扮演着两个重要角色: 染料分子载体和光注入电子的输运体。目前报道的高功率转换效率的染料敏化太阳能电池所使用的光阳极都是基于介孔 TiO₂ 纳米晶的光阳极^[6-9]。而其他金属氧化物, 如 ZnO、SnO₂ 和 Nb₂O₅, 作为潜在的 TiO₂ 替代者已被研究^[10-14]。与 TiO₂ 相比, SnO₂ 具有更高的电子迁移率(100 ~ 200 cm² · V⁻¹ · s⁻¹)^[15], 有利于光注入电子快速传输到电流集流体上。此外, 由于 SnO₂ 有更宽的带隙(3.6 eV), 其价带有较少氧化性空穴, 能够减少紫外线对染料分子的降解, 进而提高染料敏化太阳能电池的长期稳定性^[16]。

然而, 与 TiO₂ 基染料敏化太阳能电池相比, SnO₂ 基染料敏化太阳能电池功率转换效率仍很低。其原因是: (1) 相对于 TiO₂ 导带边, SnO₂ 导带边正偏移 ~ 300 mV, 这会导致光注入电池与电解质快速电子复合, 进而影响电池的开路电压(V_{oc})^[17]; (2) SnO₂ 等电点(pH 4 ~ 5) 低于 TiO₂ 等电点(pH 6 ~ 7)^[18], 不利于带有羧酸官能团的染料分子的吸附。为了解决这些问题, 研究者们通过对 SnO₂ 元素掺杂和/或表面包覆的方法来抑制电子复合和提高染料分子在光阳极的负载量, 进而提高 SnO₂ 基染料敏化太阳能电池的功率转换效率^[19-22]。Wang 等采用 TiO₂ 包覆的分级 SnO₂ 八面体结构作为光阳极, 实现了功率转换效率达 6.8% 的染料敏化太阳能电池^[19]。Ramasamy 等报道了一种采用 Zn 掺杂二维六角结构 SnO₂ 作为染料敏化太阳能电池光阳极, 这种掺杂结构可以调节 SnO₂ 子带边缘的表面态, 从而将染料敏化太阳能电池的功率转换效率从 0.8% 提高到了 3.73%^[20]。之后, Dou 等报道了一种具有 SnO₂: Zn 纳米花结构的染料敏化太阳能电池, 这种结构进一步用 TiO₂ 包覆后, 其功率转换效率从 3.0% 增加到了 6.78%^[21]。Mao 等基于 SnO₂: Zn 纳米线构筑的微米管分级结构制备的染料敏化太阳

电池功率转换效率也可达到 4.22%^[22]。Duan 等采用 Al₂O₃ 包覆 SnO₂ 光阳极抑制电池界面载流子复合, 其电池功率转换效率从 3.50% 提高到 4.15%^[23]。因此, SnO₂ 光阳极的适当元素掺杂和表面处理是提高其染料敏化太阳能电池功率转换效率的一种有效方法。

目前, 高效染料敏化太阳能电池所使用的光阳极由具有高比表面积的纳米晶颗粒构成。然而, 基于 SnO₂: Zn 纳米晶制备的染料敏化太阳能电池光阳极研究较少。本文采用水热法合成了 SnO₂: Zn 纳米晶, 通过丝网印刷技术制备 SnO₂: Zn 纳米晶光阳极, 主要研究 Zn 掺杂对 SnO₂ 基染料敏化太阳能电池光电性能的影响。

2 实 验

2.1 SnO₂: Zn 纳米晶制备

SnO₂: Zn 纳米晶采用水热法合成。其合成方法如下: 首先, 将 20 mL 含有 0.6 mol · L⁻¹ 的 SnCl₄ · 5H₂O 和一定原子比的 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 的水溶液缓慢加入配制好的氨水溶液中, 这种氨水溶液包含 16 mL NH₄OH 和 24 mL 去离子水。将混合溶液搅拌 2 h 后倒入反应釜中, 然后放置在干燥箱中, 在 200 °C 条件下保温 12 h。待反应结束后, 将反应釜冷却至室温, 得到白色产物, 经离心、洗涤、干燥后备用。

2.2 光阳极制备与电池组装

SnO₂: Zn 纳米晶浆料采用标准的染料敏化太阳能电池浆料制作方法^[24-25]。光阳极采用丝网印刷技术制作, 其面积为 0.283 cm², 厚度约为 8.5 μm。SnO₂: Zn 光阳极经烧结或 TiCl₄ 处理后, 将其浸泡于 C106 染料溶液中敏化 20 h。然后将敏化完的光阳极薄膜朝上放置在热压机工作平台上, 上面覆盖铂化的对电极, 两个电极中间用拜劳热熔环分开, 热压组合后, 在对电极的小孔注入电解液, 最后用拜劳圆膜和盖玻片将小孔以热封, 完成电池制备。

2.3 样品表征与电池性能测试

采用 Rigaku D/max-2500 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 表征。利用透射电子显微镜(JEOL JEM-2100) 进行样品 TEM 和 HRTEM 表征。用 JEOL JEM-6700F 扫描电子显微镜对样品进行 SEM 表征。用 PHI 5700 ESCA 系统对材料进行 XPS 表征。用 BELSORP-max 比表面积测试仪进

行样品的比表面积测量。UV-Vis 吸收光谱在 Shimadzu 3600 UV-Vis 光谱仪上测得。利用染料的解吸法,通过测染料解吸附溶液的吸收光谱来估算染料分子在光阳极上的担载量。电极平带电位是利用 Autolab-PGSTAT302N 电化学工作站测量 Mott-Schottky 曲线推算得到。采用 500 W 的氙灯光源 (CHF-XM500, Trusttech), 用全自动光栅单色仪 (Omni- λ 300, Zolix) 分光, 标准单晶硅太阳能电池 (SI337-1010BQ, Hamamatsu) 为参比电池, Keithley 2400 型数字源表作为电流记录表, 由 LabVIEW 8.0 软件自动控制完成外量子效率 (EQE) 测试。采用 LS1000-4S-AM1.5G-1000W 型太阳光模拟器 (Solar Light Com. Inc.) 为辐照光源, 用 Keithley 2602 数字源表对电池两端施加偏压, 测量其外电路的电流值, 获得 J - V 曲线。利用 Autolab-PGSTAT302N 电化学工作站进行瞬态光电衰减测试。

3 结果与讨论

3.1 SnO_2 :Zn 纳米晶结构与形貌分析

图1(a)为不同 Zn 掺杂 SnO_2 纳米晶的 XRD 光谱。所有的衍射峰都对应于正方金红石相的 SnO_2 晶体 (JCPDS, 41-1445), 没有其他的杂质衍射峰, 这说明 Zn 的掺杂并没有引起 SnO_2 晶格结构的明显改变。然而, 随着 Zn 掺杂含量的增加, 衍射峰的强度降低, 半高宽增加, 这可能是由于 Zn 的掺入导致 SnO_2 晶粒尺寸变小^[26]。此外, 利用 TEM 对比了未掺杂和 2% Zn 掺杂的 SnO_2 晶体形貌差异。从图 1(b)、(c) 中可以看出, 2% Zn 掺杂 SnO_2 晶粒尺寸略小于未掺杂的 SnO_2 晶粒, 2% Zn 掺杂 SnO_2 晶粒尺寸大约为 15 nm。2% Zn 掺杂 SnO_2 纳米晶的典型 HRTEM 如图 1(d) 所示。从图中的清晰晶格条纹可以推断出 SnO_2 为单晶结构, 其面间距为 0.334 nm, 该间距对应于

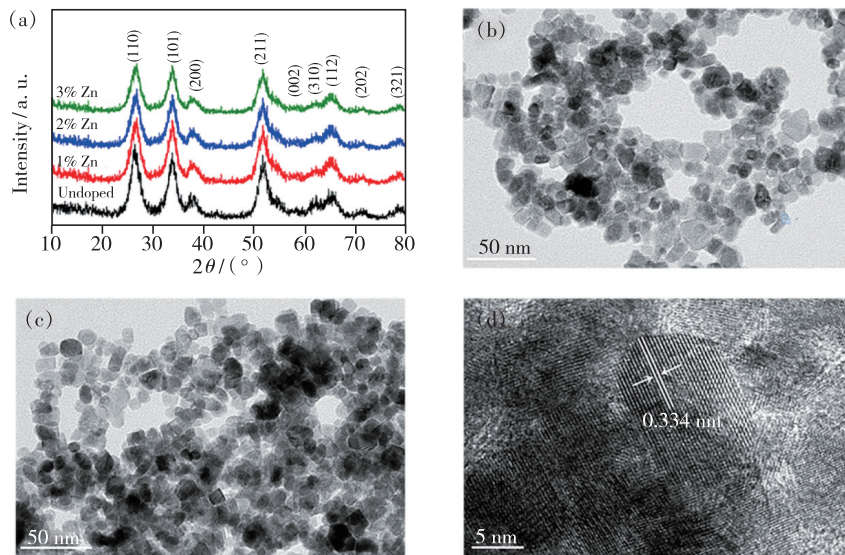


图 1 (a) 未掺杂和 SnO_2 :Zn 纳米晶的 XRD; 未掺杂 (b) 和 2% Zn 掺杂 (c) SnO_2 纳米晶的 TEM; (d) 2% Zn 掺杂 SnO_2 纳米晶的 HRTEM。

Fig. 1 (a) XRD patterns of undoped and Zn-doped SnO_2 nanoparticles. TEM images of undoped (b) and 2% Zn doped (c) SnO_2 nanoparticles, respectively. (d) HRTEM image of 2% Zn doped SnO_2 nanoparticles.

金红石相 SnO_2 的 (110) 面。

图 2 为未掺杂的和 2% Zn 掺杂的 SnO_2 纳米晶的 XPS 光谱。图 2(a) 代表两种材料 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 峰的变化。由于氧化缺陷的影响, 与未掺杂的 SnO_2 纳米晶相比, 2% Zn 掺杂的 SnO_2 纳米晶 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 结合能分别从原来的 487.4 eV 和 495.9 eV 降到 486.6 eV 和 495.1 eV^[27]。另外,

如图 2(b) 所示, Zn 掺杂以后, O 1s 峰也由原来的 531.1 eV 降到 529.8 eV。Zn 掺杂后在 O 1s 峰上出现的肩峰可能是 Sn-O-Zn 的结合峰^[28]。从图 2(c) 中可以看出, 2% Zn 掺杂的 SnO_2 纳米晶在 1 020.4 eV 和 1 044.3 eV 出现两个峰, 这个峰是 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 的归属峰, 这也证明了 SnO_2 纳米晶中有 Zn 元素的存在。

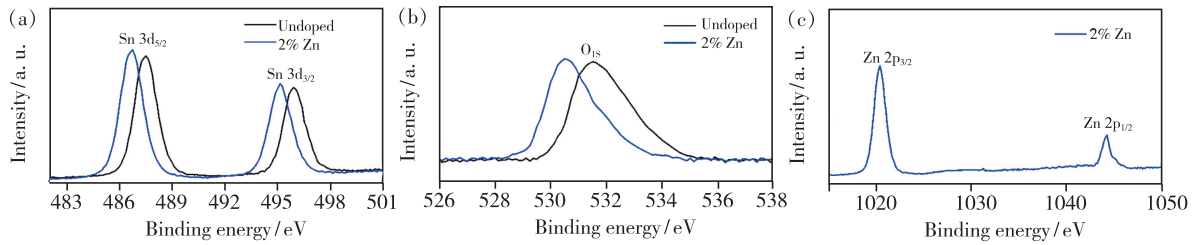


图 2 未掺杂和 2% Zn 掺杂 SnO₂ 纳米晶的 XPS 图。(a) Sn 3d;(b) O 1s;(c) Zn 2p 峰。

Fig. 2 XPS high-resolution spectra of undoped and 2% Zn-doped SnO₂ nanoparticles. (a) Sn 3d. (b) O 1s. (c) Zn 2p peaks.

3.2 电池的光电性能分析

基于 SnO₂:Zn 纳米晶的染料敏化太阳能电池在 AM1.5G 模拟太阳光照射条件下(辐照度为 100 mW · cm⁻²)的 J - V 曲线如图 3(a) 所示。未掺杂 SnO₂ 染料敏化太阳能电池的开路电压 (V_{oc})、短路电流 (J_{sc})、填充因子 (FF) 和功率转换效率 (PCE) 分别为 335 mV、9.2 mA/cm²、0.43 和 1.3%。当使用不同 Zn 掺杂含量的 SnO₂ 纳米晶为光阳极时,电池的 V_{oc} 随着 Zn 掺杂量增加而增大;在 Zn 掺杂量为 2% 时,电池的 J_{sc} 达到最大,为 13.5 mA/cm²,功率转换效率达到最高,为 4.2%。

是未掺杂 SnO₂ 染料敏化太阳能电池效率的 3 倍多。

对染料敏化太阳能电池来说,当电解质固定后,其 V_{oc} 大小主要由光阳极材料的电子准费米能级决定。为了证明 Zn 掺杂对 SnO₂ 光阳极准费米能级的影响,我们通过 Mott-Schottky 曲线对各个 SnO₂ 光阳极的平带电位 (V_{FB}) 进行推算^[29]。 V_{FB} 可通过 Mott-Schottky 公式得到^[30]:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D A^2} \right) \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right), \quad (1)$$

其中, C 是空间电荷区的微分电容, e 为电子电荷,

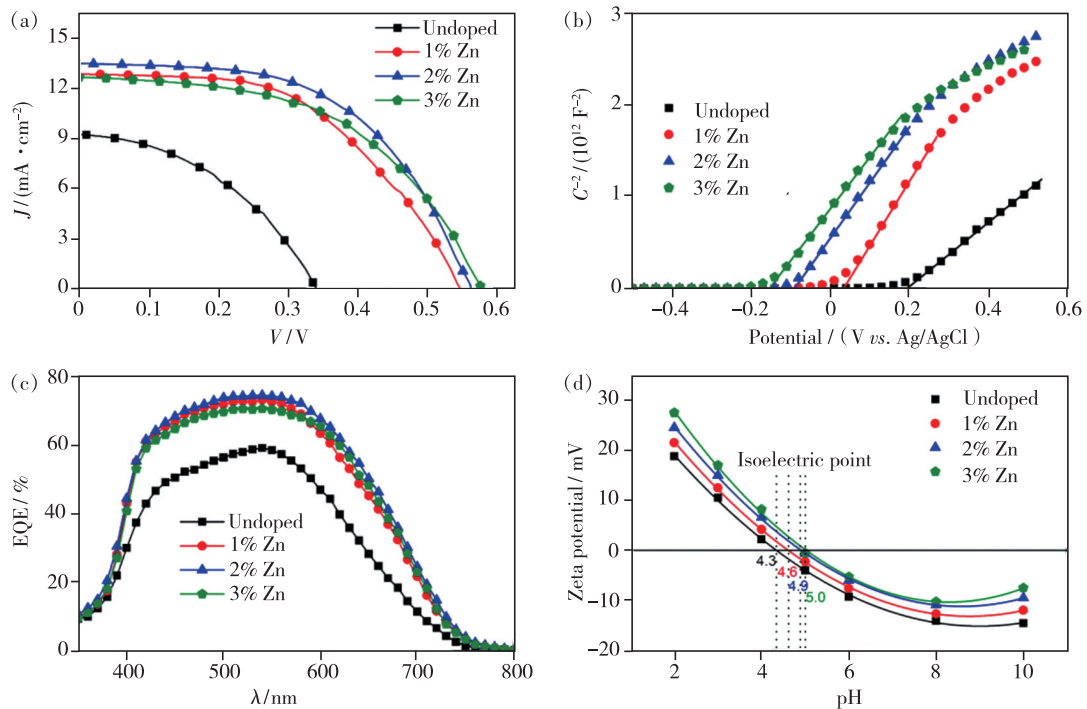


图 3 (a) 未掺杂和 2% Zn 掺杂 SnO₂ 纳米晶染料敏化太阳能电池 J - V 特征曲线;(b) 未掺杂和 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米晶光阳极的 Mott-Schottky 曲线;(c) 未掺杂和 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米晶光阳极的 EQE 光谱;(d) 未掺杂和 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米晶的等电点与 pH 值关系曲线。

Fig. 3 (a) J - V characteristics of undoped and Zn-doped SnO₂ based cells under an irradiance of 100 mW · cm⁻² simulated AM1.5G sunlight. (b) Mott-Schottky plots of undoped and Zn-doped SnO₂ photoanodes. (c) EQE spectra of cells based on undoped and Zn-doped SnO₂ photoanodes. (d) pH-dependent zeta-potential of undoped and Zn-doped SnO₂ nanoparticles.

ϵ 为半导体介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, N_D 为施主浓度, A 为电极的表面积, V 为电极电势, k 为玻尔兹曼常数, T 代表绝对温度。通过测得 Mott-Schottky 曲线, 然后求解空间电荷区电容对电极电势函数关系来得到 V_{FB} 。从图 3(b) 中可以看出, 随着 Zn 掺杂含量的增加, 引起 V_{FB} 逐渐负向偏移, 从未掺杂的 0.19 V 到 3% Zn 掺杂的 -0.16 V。这种移动可能是通过 Zn 掺杂使得 SnO_2 光阳极表面态钝化引起的, 这种钝化会导致 SnO_2 光阳极准费米能级上移, 从而提高染料敏化太阳能电池的开路电压^[31]。

为了理解 Zn 掺杂对染料敏化太阳能电池 J_{sc} 的影响, 测试了染料敏化太阳能电池的外量子效率(EQE)光谱, 如图 3(c) 所示。EQE 光谱与测得的 J_{sc} 具有相同的趋势。未掺杂 SnO_2 染料敏化太阳能电池的 EQE 值在波长为 540 nm 时为 59%, 随着 Zn 掺杂量增加, 其电池的 EQE 在全光谱范围内明显增加, 在 2% Zn 掺杂浓度条件下, 波长为 540 nm 处 EQE 值可达 74%。但是, 当 Zn 掺杂含量增加到 3% 时, EQE 又出现下降情况, 但

是仍高于未掺杂 SnO_2 染料敏化太阳能电池的 EQE 值。通过上面的结果分析, V_{FB} 的负向偏移可解释为 Zn 掺杂导致 SnO_2 的导带提高^[27]。导带位置的提高会抑制载流子的注入, 从而引起 EQE 降低。与未掺杂 SnO_2 相比, Zn 掺杂 SnO_2 染料敏化太阳能电池的 EQE 和 J_{sc} 的提高与染料的负载量和界面电子复合有关^[32]。不同光阳极染料分子的吸附量可以通过解吸附的 UV-Vis 曲线计算获得。未掺杂与掺杂量为 1%、2% 和 3% Zn 的 SnO_2 光阳极的染料负载量分别为 3.9×10^7 , 4.7×10^7 , 5.2×10^7 , 5.6×10^7 mol/cm², 如表 1 所示。由此看见, 阳极的染料分子负载量随着 Zn 掺杂量的增加而增加。染料分子负载量与 SnO_2 光阳极的等电点密切相关。图 3(d) 为 Zn 掺杂 SnO_2 纳米晶的等电点与 pH 值关系曲线。从图中可以看出, 随着 Zn 掺杂含量的增加, SnO_2 光阳极的等电点从 4.3 提高到 5.0。随等电点的增加, 染料分子的羧基更容易与 SnO_2 光阳极结合而附着在 SnO_2 光阳极上^[10], 从而导致 EQE 与 J_{sc} 提高。

表 1 不同 Zn 掺杂含量的 SnO_2 基染料敏化太阳能电池光伏参数

Tab. 1 Detailed photovoltaic parameters of cells based on different Zn-doped SnO_2 photoanodes

	Zn doping/%	Dye loading/ (10^{-7} mol · cm ⁻²)	V_{oc} /mV	J_{sc} / (mA · cm ⁻²)	FF	PCE/%
No TiCl_4 treatment	0	3.9	335	9.2	0.43	1.3
	1	4.7	542	12.9	0.52	3.6
	2	5.2	560	13.5	0.55	4.2
	3	5.6	574	12.7	0.52	3.8
TiCl_4 treatment	2	6.4	673	16.9	0.68	7.7

测试了不同 Zn 掺杂 SnO_2 染料敏化太阳能电池在暗处的 J - V 曲线, 如图 4(a), 分析 Zn 掺杂对 SnO_2 染料敏化太阳能电池电子复合的影响。虽然暗电流不能直观地反映电极处的电子复合过程, 但对于同一类型的电池来说, 通过对比也可以得到一定的载流子复合信息。从图 4(a) 中可以看出, 随着 Zn 掺杂含量的增加, 其电池的暗电流逐渐降低, 这意味着 Zn 的掺杂可以有效地抑制电子在半导体电极与电解质之间的复合。进一步利用瞬态光谱技术测量了未掺杂与 Zn 掺杂染料敏化太阳能电池中的光生电子寿命(τ_e), 如图 4(b) 所示。Zn 掺杂电池中的 τ_e 远远高于未掺杂电池中的光生电子寿命。在

一定提取电荷时, τ_e 随着 Zn 掺杂浓度的增加而增加, 这与得到的暗电流趋势是相符的。众所周知, 染料敏化太阳能电池中的 τ_e 是决定电池载流子复合动力学中的关键因素。 τ_e 的增加意味着 Zn 掺杂可以有效地抑制光生电子与电解质之间的复合。较低的载流子复合速率是实现较高电子收集效率的必要条件。收集效率增加可以提高染料敏化太阳能电池 EQE、 J_{sc} 和 V_{oc} 值, 进而提高电池功率转换效率。然而, 当 Zn 掺杂含量增加到 3% 时, 尽管光生电子寿命增加, 但电池功率转换效率有所降低, 主要还是归因于 Zn 掺杂导致 SnO_2 的导带位置提高在一定程度上抑制了载流子的注入, 进而降低了电池的 J_{sc} 。

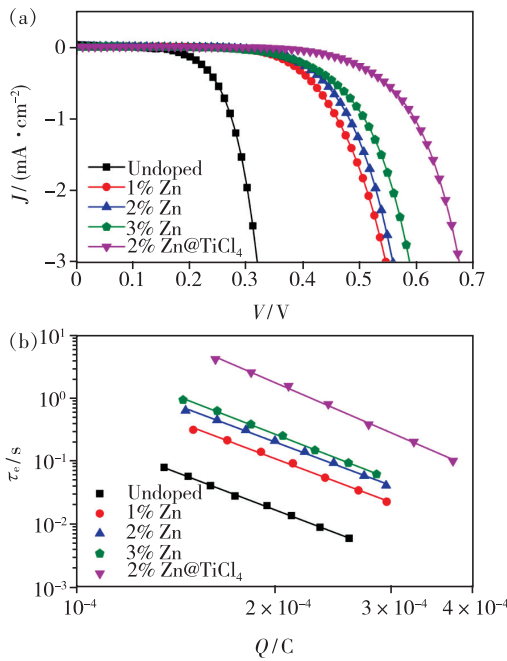


图 4 (a) 基于不同 Zn 掺杂含量和经 TiCl_4 处理 2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极的染料敏化太阳能电池在暗处的 J - V 曲线; (b) 基于不同 Zn 掺杂含量和经 TiCl_4 处理 2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极的染料敏化太阳能电池中的光生电子寿命与电荷关系。

Fig. 4 (a) J - V characteristics of the cells based on different Zn-doped SnO_2 photoanodes and 2% Zn doped SnO_2 photoanode with the TiCl_4 treatment measured in the dark. (b) Plots of lifetime of photoinjected electrons in the cells based on different Zn-doped SnO_2 nanocrystal photoanodes and 2% Zn doped SnO_2 photoanode with the TiCl_4 treatment measured as a function of charge.

为了进一步提高染料敏化太阳能电池光电性能,我们对 2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极进行 TiCl_4 处理。图 5(a)、(b) 分别为 2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极被 TiCl_4 处理前后的 SEM 形貌。与未经 TiCl_4 处理 2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极相比,经 TiCl_4 处理的 2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极表面变得致密和平整,进而增加了纳米晶颗粒间的连接点。图 5(c) 为经 TiCl_4 处理的 2% Zn 掺杂 SnO_2 染料敏化太阳能电池在 AM1.5G 模拟太阳光照射条件下 (辐照度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的 J - V 曲线,其光伏参数如表 1 所示。与未经 TiCl_4 处理的染料敏化太阳能电池相比,经过 TiCl_4 处理的 2% Zn 掺杂 SnO_2 染料敏化太阳能电池的功率转换效率提高到 7.7%。图 5(c) 插图 2% Zn 掺杂 SnO_2 染料

敏化太阳能电池的 EQE,其 EQE 值在波长 470 ~ 610 nm 范围内均超过了 80%,明显高于未经 TiCl_4 处理光阳极电池的 EQE。这主要归因于 2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极经 TiCl_4 处理后其染料负载量明显增加(如表 1 所示),吸附染料光阳极颜色也加深(如图 5 插图所示),提高了其光捕获能力。此外,如图 4 所示,2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极经 TiCl_4 处理后,其电池暗电流和界面电子复合都得到明显抑制,这主要归因于 TiCl_4 处理能够提高邻近 SnO_2 纳米晶紧密连接,可以有效地提高电子传输和抑制 SnO_2 与电解质间电子复合过程,从而提高了电池的 V_{oc} [33-34]。因此,经 TiCl_4 处理后,2% Zn 掺杂 SnO_2 光阳极的染料负载量的增加和界面电子复合的抑制使得电池的功率转换效率显著提高。

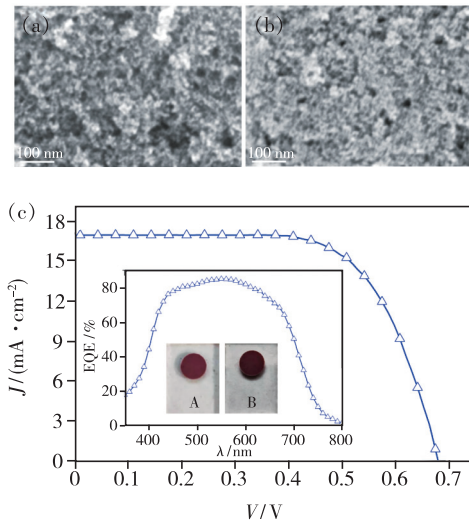


图 5 (a) 未经 TiCl_4 处理的 2% Zn 掺杂 SnO_2 纳米晶光阳极表面的 SEM 图; (b) 经 TiCl_4 处理的 2% Zn 掺杂 SnO_2 纳米晶光阳极的 SEM 图; (c) 基于 TiCl_4 处理的 2% Zn 掺杂 SnO_2 纳米晶光阳极的电池 J - V 特征曲线和 EQE 光谱及被染料敏化的 2% Zn 掺杂 SnO_2 纳米晶光阳极光学图 (A: 未经 TiCl_4 处理; B: TiCl_4 处理)。

Fig. 5 (a) SEM image of 2% Zn-doped SnO_2 photoanode without the TiCl_4 treatment. (b) SEM image of 2% Zn-doped SnO_2 photoanode with the TiCl_4 treatment. (c) J - V characteristic and EQE spectrum of the cell based on 2% Zn-doped SnO_2 photoanode with the TiCl_4 treatment. The insets are the photographs of 2% Zn-doped SnO_2 photoanodes via dyes sensitizing (A: without the TiCl_4 treatment; B: with the TiCl_4 treatment).

4 结 论

本文采用水热法成功地制备了不同 Zn 掺杂含量的 SnO₂ 纳米晶,并将其应用在染料敏化太阳能电池中。结果表明,Zn 掺杂含量增加能够引起 SnO₂ 光阳极的平带电位负向偏移,导致 SnO₂ 光阳极准费米能级上移,从而提高染料敏化太阳能电池的开路电压。同时,Zn 掺杂含量增加能够提高 SnO₂ 光阳极的等电点,进而提高染料分子在光阳极的负载量,增加其光捕获能力。此外,通过瞬态光谱技术证明了 Zn 掺杂能抑制光生载流子的复

合,进而提高染料敏化太阳能电池的光电性能。与未掺杂 SnO₂ 染料敏化太阳能电池相比,2% Zn 掺杂 SnO₂ 染料敏化太阳能电池的功率转换效率最高,达到 4.2%,是未掺杂 SnO₂ 染料敏化太阳能电池效率的 3 倍多。2% Zn 掺杂 SnO₂ 光阳极经过 TiCl₄ 处理后,增加其染料负载量并抑制了电池中光生电子的复合,进而使电池功率转换效率提高到 7.7%。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210285>。

参 考 文 献:

- [1] O'REGAN B,GRÄTZEL M. A low-cost,high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991,353(6346):737-740.
- [2] CHUNG I,LEE B,HE J Q,*et al.* All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency [J]. *Nature*, 2012,485(7399):486-489.
- [3] DEVADIGA D,SELVAKUMAR M,SHETTY P,*et al.* Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors:a review [J]. *J. Power Sources*, 2021,493:229698.
- [4] KOKKONEN M,TALEBI P,ZHOU J,*et al.* Advanced research trends in dye-sensitized solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021,9(17):10527-10545.
- [5] YEOH M E,CHAN K Y. A review on semitransparent solar cells for real-life applications based on dye-sensitized technology [J]. *IEEE J. Photovolt.*, 2021,11(2):354-361.
- [6] YU Q J,WANG Y H,YI Z H,*et al.* High-efficiency dye-sensitized solar cells:the influence of lithium ions on exciton dissociation,charge recombination,and surface states [J]. *ACS Nano*, 2010,4(10):6032-6038.
- [7] REN Y M,SUN D Y,CAO Y M,*et al.* A stable blue photosensitizer for color palette of dye-sensitized solar cells reaching 12.6% efficiency [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018,140(7):2405-2408.
- [8] ZENG K W,CHEN Y Y,ZHU W H,*et al.* Efficient solar cells based on concerted companion dyes containing two complementary components:an alternative approach for cosensitization [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020,142(11):5154-5161.
- [9] JI J M,ZHOU H R,EOM Y K,*et al.* 14.2% Efficiency dye-sensitized solar cells by co-sensitizing novel thieno[3,2-*b*]indole-based organic dyes with a promising porphyrin sensitizer [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020,10(15):2000124-1-12.
- [10] KUMAR V,GUPTA R,BANSAL A. Hydrothermal growth of ZnO nanorods for use in dye-sensitized solar cells [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021,4(6):6212-6222.
- [11] RINGLEB A,RUESS R,HOFEDITZ N,*et al.* Influence of Mg-doping on the characteristics of ZnO photoanodes in dye-sensitized solar cells [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021,23(14):8393-8402.
- [12] SOUZA A P S,OLIVEIRA F G S,NUNES V F,*et al.* High performance SnO₂ pure photoelectrode in dye-sensitized solar cells achieved *via* electrophoretic technique [J]. *Solar Energy*, 2020,221:312-323.
- [13] PHAM B,WILLINGER D,MCMILLAN N K,*et al.* Tin(IV) oxide nanoparticulate films for aqueous dye-sensitized solar cells [J]. *Solar Energy*, 2021,224:984-991.
- [14] MOHITE N,SHINDE M,GUPTA A K,*et al.* Facile synthesis of hollow urchin-like Nb₂O₅ nanostructures and their performance in dye-sensitized solar cells [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2020,24(2):273-281.
- [15] ARNOLD M S,AVOURIS P,PAN Z W,*et al.* Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003,107(3):659-663.
- [16] SENEVIRATHNA M K I,PITIGALA P K D D P,PREMALAL E V A,*et al.* Stability of the SnO₂/MgO dye-sensitized photoelectrochemical solar cell [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2007,91(6):544-547.

- [17] GREEN A N M, PALOMARES E, HAQUE S A, *et al.* Charge transport versus recombination in dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ films [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(25):12525-12533.
- [18] KAY A, GRÄTZEL M. Dye-sensitized core-shell nanocrystals; improved efficiency of mesoporous tin oxide electrodes coated with a thin layer of an insulating oxide [J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14(7):2930-2935.
- [19] WANG Y F, LI K N, LIANG C L, *et al.* Synthesis of hierarchical SnO₂ octahedra with tailorable size and application in dye-sensitized solar cells with enhanced power conversion efficiency [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(40):21495-21501.
- [20] RAMASAMY E, LEE J. Ordered mesoporous Zn-doped SnO₂ synthesized by exotemplating for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(7):2529-2536.
- [21] DOU X C, SABBA D, MATHEWS N, *et al.* Hydrothermal synthesis of high electron mobility Zn-doped SnO₂ nanoflowers as photoanode material for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(17):3938-3945.
- [22] MAO W T, LI Z D, BAO K Y, *et al.* Nanowire-based zinc-doped tin oxide microtubes for enhanced solar energy utilization efficiency [J]. *Ceram. Int.*, 2017, 43(9):6822-6830.
- [23] DUAN J H, ZOU S B, YANG C M, *et al.* Full SnO₂ double-layer dye-sensitized solar cells; slowly increasing phenomenon of power conversion efficiency [J]. *Solar Energy*, 2020, 196:99-106.
- [24] WANG P, ZAKEERUDDIN S M, COMTE P, *et al.* Enhance the performance of dye-sensitized solar cells by Co-grafting amphiphilic sensitizer and hexadecylmalonic acid on TiO₂ nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(51):14336-14341.
- [25] ITO S, MURAKAMI T N, COMTE P, *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10% [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(14):4613-4619.
- [26] BILGIN V, KOSE S, ATAY F, *et al.* The effect of Zn concentration on some physical properties of tin oxide films obtained by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Mater. Lett.*, 2004, 58(29):3686-3693.
- [27] LIU X F, IQBAL J, WU Z B, *et al.* Structure and room-temperature ferromagnetism of Zn-Doped SnO₂ nanorods prepared by solvothermal method [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(11):4790-4796.
- [28] LI Z, ZHOU Y, YU T, *et al.* Unique Zn-doped SnO₂ nano-echinus with excellent electron transport and light harvesting properties as photoanode materials for high performance dye-sensitized solar cell [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(20):6462-6468.
- [29] XIANG P, LI X, WANG H, *et al.* Mesoporous nitrogen-doped TiO₂ sphere applied for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, 6(1):606-1-5.
- [30] VAN DE KROL R, GOOSSENS A, SCHOONMAN J. Mott-Schottky analysis of nanometer-scale thin-film anatase TiO₂ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(5):1723-1727.
- [31] FENG X J, SHANKAR K, PAULOSE M, *et al.* Tantalum-doped titanium dioxide nanowire arrays for dye-sensitized solar cells with high open-circuit voltage [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(43):8095-8098.
- [32] SNAITH H J, DUCATI C. SnO₂-based dye-sensitized hybrid solar cells exhibiting near unity absorbed photon-to-electron conversion efficiency [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(4):1259-1265.
- [33] GRINIS L, KOTLYAR S, RÜHLE S, *et al.* Conformal nano-sized inorganic coatings on mesoporous TiO₂ films for low-temperature dye-sensitized solar cell fabrication [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(2):282-228.
- [34] BASU K, BENETTI D, ZHAO H G, *et al.* Enhanced photovoltaic properties in dye sensitized solar cells by surface treatment of SnO₂ photoanodes [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6:23312-1-10.



于翠玲(1979 -),女,吉林长春人,博士,讲师,2008年于吉林大学获得博士学位,主要从事光电材料与器件的研究。

E-mail: cuiling.yu@hit.edu.cn