

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2015.01.007

ZnO基柔性染料敏化太阳能电池的研究

王艳香, 周时俊, 孙健, 杨志胜, 黄丽群
(景德镇陶瓷学院, 江西 景德镇 333403)

摘要: 采用化学浴沉积法制备ZnO光阴极薄膜, 并将所制备光阴极膜组装成柔性染料敏化太阳能电池。主要研究了沉淀剂的种类和沉淀剂的浓度对所形成的薄膜和电池性能的影响。采用XRD和SEM分别对薄膜的物相组成和显微形貌进行了表征。采用I-V测试系统对电池的光电性能进行测试。研究表明: 沉积温度为80℃, 六次甲基四胺(HMT)的浓度为0.30 M, 硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)浓度为0.1 M时, 制备ZnO薄膜光电性能较好, 所组装的柔性染料敏化太阳能电池的开路电压为0.60 V, 短路电流为 $2.57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子为0.72, 效率为1.13%。

关键词: 柔性染料敏化太阳能电池; ZnO光阴极; 化学浴沉积法; 光电性

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2015)01-0031-05

Flexible ZnO-based Dye-sensitized Solar Cells

WANG Yanxiang, ZHOU Shijun, SUN Jian, YANG Zhisheng, HUANG Liqun
(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: The flexible ZnO-based dye-sensitized solar cells were prepared by chemical bath deposition method. The effect of kind and concentration of precipitants on ZnO film microstructure and DSSC photoelectric performance were studied. The phase composition and microstructure of the ZnO films were characterized by SEM and XRD, respectively. The photoelectric performance of DSSCs was tested by I-V testing system. The results show: the cell using the ZnO film prepared with 0.3 M HMT and 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ exhibited optimal performance under an AM-1.5 illumination. The Voc, Jsc, FF and PCE of the DSSC were 0.60 V, $2.57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 0.72 and 1.13%, respectively.

Key words: flexible dye-sensitized solar cell; ZnO photoanode; chemical bath deposition method; photoelectric performance

0 引言

染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cell, 简称 DSSC)是一种新型低成本的光化学太阳能电池。凭借其轻质、便携性和可折叠等优点, 柔性 DSSC 比刚性 DSC拥有更加广阔的应用前景。但是由于金属基板不透明, 金属基柔性 DSC 只能采用背射方式, 光电转化效率相对较低。因而柔性 DSSC 研究的焦点更多的集中于低温(<150℃)制备导电性良好的透明导电聚合物基柔性 DSSC 光阴极, 解决当前存在的薄膜机械强度较差、颗粒间连接性较差、DSSC 光电转换效率较低等问题。

低温制备柔性光阴极薄膜的方法有多种, 主要包括: 电泳沉积法^[1]、刮涂法^[2]、压膜法^[3]、剥离

法^[4]、化学浴沉积法(chemical bath deposition, 简称 CBD技术)^[5]等。化学浴沉积法是20世纪80年代初开始发展起来的一种沉积大面积半导体薄膜的低温技术, CBD技术将经过活化处理的衬底浸入沉积液中, 不外加电场或其他能量, 在常压和低温下(一般温度低于95℃)通过控制反应物的络合和沉淀, 从而在衬底上沉积薄膜。2013年, T.Peiris等人^[5]通过化学浴沉积法, 在ITO-PEN衬底上制备ZnO光阴极薄膜, 得到0.38%的光电转换效率。G.Chang等人^[6]在室温下, 采用化学浴沉积法在ITO-PEN衬底上制备出纳米仙人掌结构的ZnO薄膜, 经过结构设计, 没有高温煅烧和机械压膜等后续处理, 电池的光电效率达到5.24%。

化学浴沉积法具有制备温度低、操作简单和成

收稿日期: 2014-08-07。

修订日期: 2014-09-10。

基金项目: 国际科技合作专项(编号: 2013DFA51000); 国家自然科学基金(编号: 51102122); 江西省对外科技合作项目(编号: 2010EHA02700)。

通信联系人: 王艳香(1972-), 女, 博士, 教授。

Received date: 2014-08-07.

Revised date: 2014-09-10.

Correspondent author: WANG Yanxiang(1972-), female, Doc., Professor.

E-mail: yxwang72@163.com

本低等优点, 适合制备形状复杂、大面积的薄膜电池, 同时化学浴沉积法所得氧化物薄膜与柔性基底的结合性好。本文采用化学浴沉积法制备ZnO薄膜, 研究不同沉淀剂以及沉淀剂的浓度对ZnO薄膜和电池性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

六次甲基四胺(HMT, $C_6H_{12}N_4$)、乙二胺($C_2H_8N_2$)、氨水($NH_3 \cdot H_2O$)、六水硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、无水乙醇等, 所有试剂是国药集团化学试剂有限公司生产, 分析纯, 没有经过处理。聚萘乙烯柔性导电衬底(ITO-PEN)购于营口奥匹维特新能源科技有限公司。

1.2 实验过程

(1) 柔性导电衬底的清洗

将ITO-PEN衬底裁剪成 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ 大小, 然后依次用洗洁精、丙酮、乙醇和去离子水把衬底清洗干净, 放入 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱烘干备用。

(2) 柔性ZnO光阳极膜的制备

称取一定量的硝酸锌和沉淀剂(HMT、 $C_2H_8N_2$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$)加入去离子水中, 配成一定浓度的溶液, 其中固定 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 0.1 M , 将衬底平行放入反应液中, 把温度调到 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温水浴生长 2 h , 反应完成后将衬底取出, 依次用去离子和无水乙醇清洗薄膜, 室温下干燥备用。

(3) 电池的组装

把ZnO膜浸入 0.5 mM N719染料中 1 h , 以浸好染料的ZnO膜为电池光阳极, 以铂电极为对电极, 将两电极用夹子夹起, 然后滴加电解质(电解液由 0.6 M 1-丁基-3-甲基咪唑碘盐、 0.06 M LiI、 0.03 M I2、 0.5 M 4-叔丁基吡啶以及 0.1 M 异硫氰酸胍的乙醇溶液配制), 组装成开放式的柔性染料敏化太阳能电池。

(4) 性能测试

采用型号为D8 Advance型铜靶X射线衍射仪(Cu 靶 K_α 、 $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$)测定薄膜的物相组成。样品的形貌观察是采用JSM-6700F型场发射扫描电镜。使用型号为SXDN-150E的NOWDATA I-V测试系统进行I-V测试。光强 $\text{AM1.5}(100\text{ mW}/\text{cm}^2)$, 电池的面积 0.16 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 不同沉淀剂对ZnO膜和电池性能的影响

图1是不同沉淀剂所得ZnO膜的XRD图谱。所有的衍射峰都与JCPDS卡片36-1451相对, 不同的沉淀剂均生成六方纤锌矿结构ZnO, 没有其他晶相的存在。

图2是不同沉淀剂所得ZnO薄膜SEM图。图2(a)和(b)沉淀剂为HMT, 从图中可以看出ZnO膜是由大小为 20 nm 的颗粒聚集形成圣诞树结构, 圣诞树高约为 150 nm , 底为 50 nm 左右, 并且聚集形成圣诞树结构分散性好; 图2(c)、(d)是沉淀剂为氨水时薄膜的SEM照片, ZnO膜由纳米片组成, 纳米片的长、宽变化较大, 大小不是很均匀, 但是纳米片厚度基本一致约为 100 nm 左右; 图2(e)、(f)是沉淀剂为乙二胺SEM照片, 生成微米级的六方柱结构的ZnO。

图3给出了不同沉淀剂所制备的ZnO膜电池的I-V曲线。电池光电性能参数列于表1。由表1可知, 当沉淀剂为HMT的时候, 柔性染料敏化太阳能电池的开路电压为 0.61 V , 短路电流为 $2.32\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子为 0.55 , 其效率为 0.81% ; 当沉淀剂为氨水的时候, 开路电压为 0.55 V , 短路电流为 $1.46\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子为 0.49 , 其效率为 0.50% ; 当沉淀剂为乙二胺时, 开路电压为 0.52 V , 短路电流为 $1.34\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子为 0.42 , 其效率为 0.35% 。由数据可以得知, 沉淀剂为HMT所制备的ZnO基电池效率最高达到 0.81% 。分析可能的原因是: 沉淀剂为HMT的样品的比表面积应最大, 所以吸附的染料量也最多, 因此光生电子多, 所以短路电流最大, 光电转化率高。

2.2 六次甲基四胺浓度对ZnO膜和电池性能的影响

固定硝酸锌浓度为 0.10 M , 变化HMT的浓度分别为 0.10 M 、 0.20 M 、 0.30 M 和 0.4 M , 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$

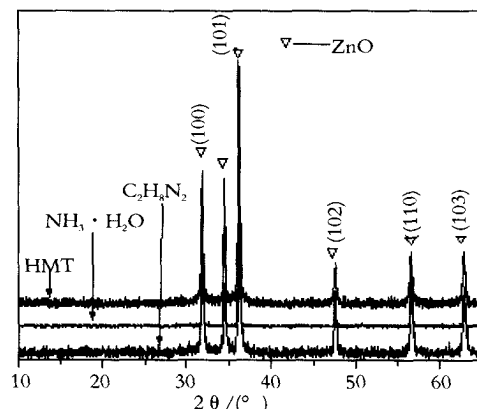


图1 不同沉淀剂制备的ZnO膜XRD图

Fig.1 The XRD patterns of ZnO film prepared with different precipitators

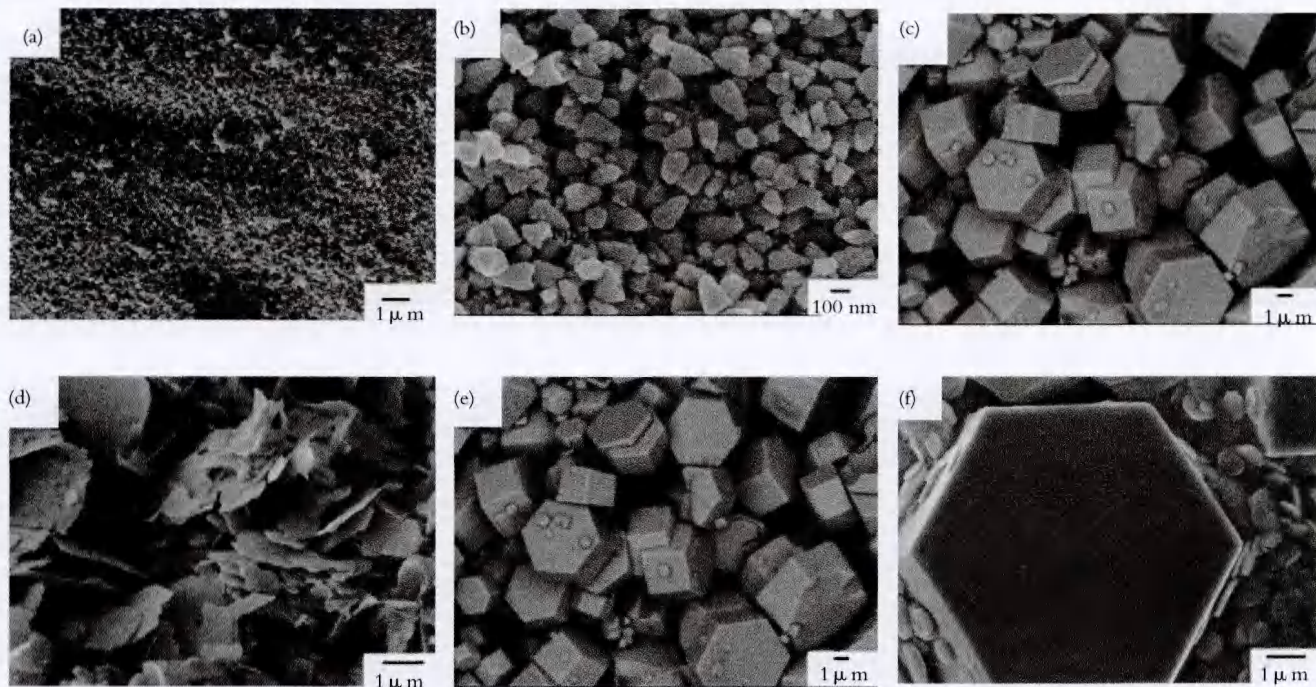


图2 不同沉淀剂制备的ZnO膜的SEM图

Fig.2 SEM images of ZnO films prepared with different precipitators

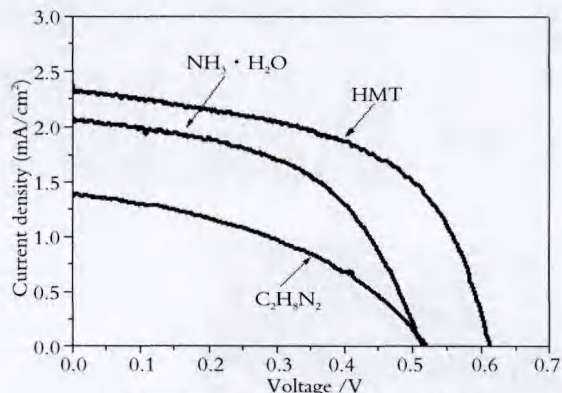
(a)(b) HMT (c)(d) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (e)(f) $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 

图3 不同沉淀剂制备的电池I-V曲线

Fig.3 The I-V curves of ZnO DSSCs prepared with different precipitators

水浴条件下反应2 h。

图4给出不同浓度HMT所得ZnO膜的SEM图。当HMT浓度为0.10 M时, 图4(a)(b)可看出ZnO膜为圣诞树结构, 高度为150 nm左右, 底为100 nm; 当HMT浓度为0.20 M时, 见图4(c)(d)所得ZnO是仍是圣诞树结构, 但高度增加, 组成圣诞树的纳米颗粒的尺寸也增加; 当HMT浓度增大为0.30 M时, 圣诞树结构聚集成花状结构; 而当HMT浓度增大到0.40 M时, 花状形貌ZnO花状消失, 又变为圣诞树结构。

在ZnO纳米结构的水热生长过程中, 六次甲基四胺主要是作为 pH 值的缓冲剂, 通过缓慢释放 OH^- 实现, 当反应体系的温度高于 90°C , 一般情况下硝酸锌和HMT体系会生成棒状的ZnO。自2001年Vayssieres.L等首次报道采用硝酸锌和HMT制备ZnO纳米棒^[7], 这种体系就是生长棒状ZnO最常见的体系, 但目前这种体系生成ZnO的机理仍不清晰。一般认为其生长机制是: HMT水解生成HCHO和 NH_3 , NH_3 与溶液中 Zn^{2+} 发生络合反应, 生成锌胺络合离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 在一定的反应条件下, 锌胺络合离子逐渐转化为ZnO, 同时 Zn^{2+} 也会与 OH^- 反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 再脱水生成ZnO, 其中 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 称为ZnO的生长基元, 具体反应见公式(1)–(6)。ZnO晶体生长存在过饱和下成核、晶面定向生长和奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)等过程^[8]。本实验条件为 80°C , 温度较低, 所以反应体系中HMT水解缓慢, 这样体系中ZnO过饱和度低, 形成一些小的晶核, 同时体系中的生长基元 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 较少, 因此晶体的生长速度也低, 这样生成的ZnO晶核会相互聚集以降低表面能, 从而形成了由小纳米ZnO晶粒聚集成圣诞树形。浓度不同影响了圣诞树的大小和相互连接方式。

表1 不同沉淀剂制备ZnO电池的参数
Tab.1 Photovoltaic properties of ZnO DSSCs with different precipitator

Sample	Parameter	Vol (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	FF	Eff (%)
HMT		0.61	2.32	0.55	0.81
NH ₃ · H ₂ O		0.51	2.12	0.39	0.50
C ₂ H ₈ N ₂		0.52	1.34	0.42	0.35

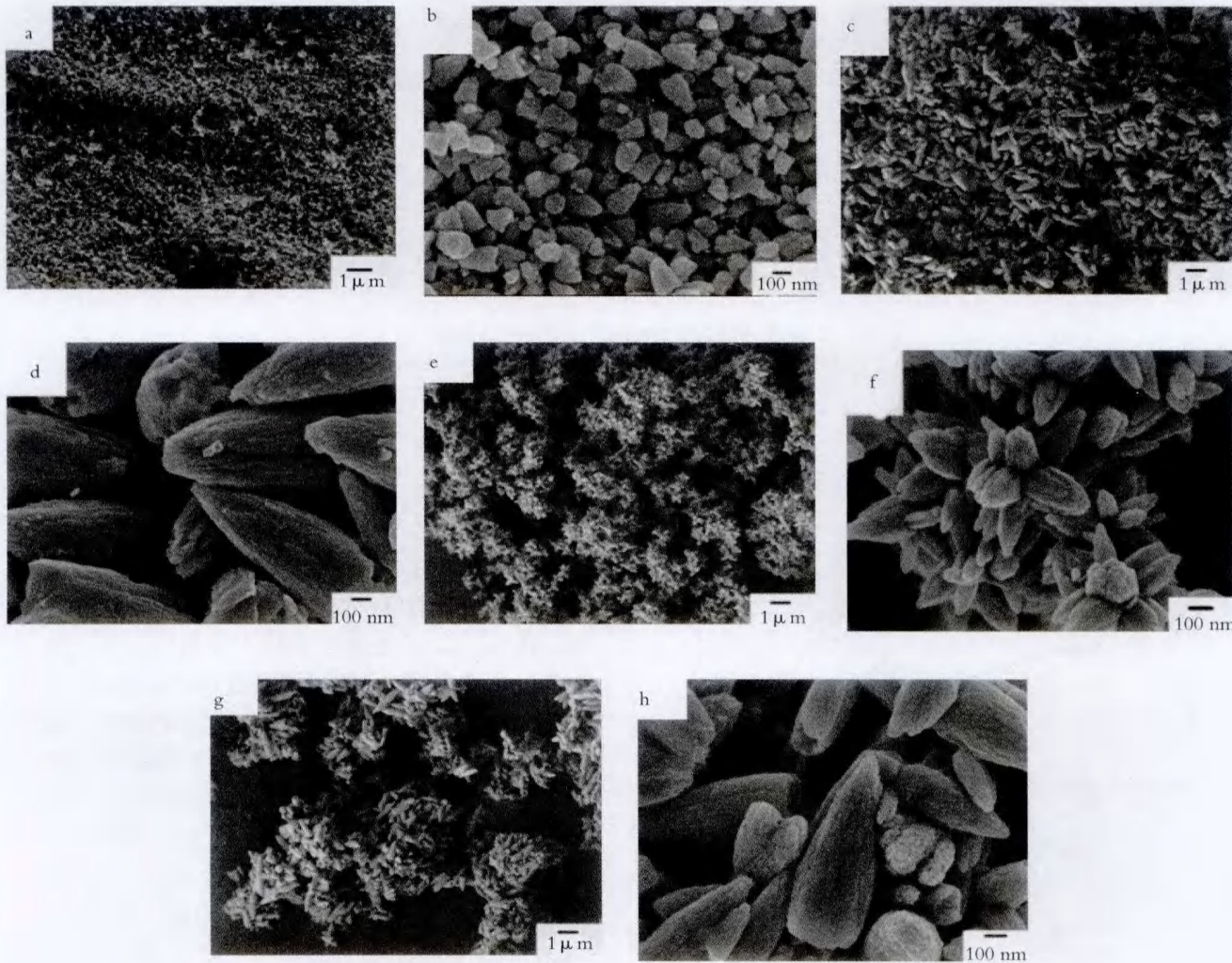
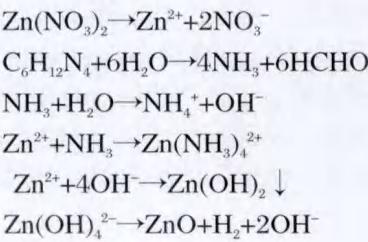


图4 不同HMT浓度下制备的ZnO膜表面SEM照片
Fig.4 SEM images of ZnO films at different HMT concentration
(a)(b)0.10M (c)(d)0.20M (e)(f)0.30M (g)(h)0.40M



(1) 图5为不同浓度的HTM所获ZnO膜电池的I-V
(2) 曲线，相应电池的参数如表2。由表2可知，当
(3) HMT浓度为0.3 M时，开路电压为0.60 V，短路电
(4) 流为2.65 mA · cm⁻²，填充因子为0.72，其效率为
(5) 1.13%，电池效率最高。电池效率高的原因可能有
(6) 两个：一个是花状的ZnO对入射光具有一定的散射

表2 不同HMT浓度下制备柔性ZnO染敏电池的参数
Tab.2 Photovoltaic properties of ZnO DSSCs prepared at different HMT concentration

Sample	Parameter	Vol (V)	Jsc (mA · cm ⁻²)	FF	Eff (%)
	0.1M	0.61	2.32	0.55	0.81
	0.2 M	0.62	2.48	0.56	0.85
	0.3 M	0.60	2.57	0.72	1.13
	0.4 M	0.63	2.68	0.60	1.00

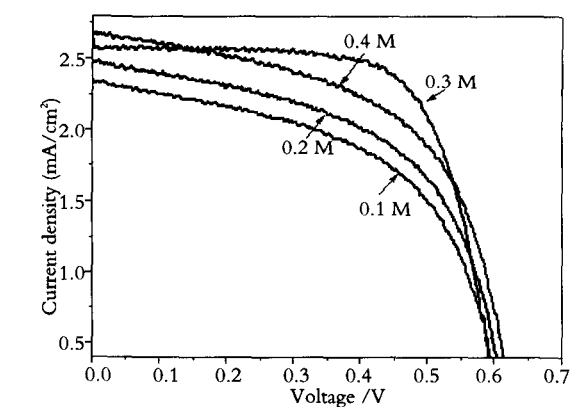


图5 不同HMT浓度下制备的柔性染料敏化太阳能电池I-V曲线
Fig.5 The I-V curves of flexible-ZnO DSSCs prepared at different HMT concentration

作用，使光吸收增强^[9]；另外这种花状的ZnO电池的电阻小，所以填充因子高，因此电池的效率

3 结 论

选用HMT、氨水和乙二醇作为沉淀剂，采用化学溶沉积法制备ZnO光阳极膜并组装柔性染料敏化太阳能电池。当硝酸锌浓度为0.10 M，HMT浓度为0.30 M时，得到ZnO膜电池的光电性能最好，电池的光电转换效率为1.13%。

参考文献:

[1]CHEN H, LIN C, LAI Y, et al. Electrophoretic deposition of ZnO film and its compression for a plastic based flexible dye-sensitized solar cell. Journal of Power Sources, 2011, 196: 4859-4864.

[2]LIU X, LUO Y, LI H, et al. Room temperature fabrication of porous ZnO photoelectrodes for flexible dye-sensitized solar cells. Chemical Communications, 2007, 27: 2847-2849.

[3]CHEN W, QIU Y, YANG S, et al. A new ZnO nanotetrapods/SnO₂ nanoparticles composite photoanode for high efficiency flexible dye-sensitized solar cells. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12: 9494-9501.

[4]CHU S, LI D, CHANG P, et al. Flexible dye-sensitized solar cell based on vertical ZnO nanowire arrays. Nanoscale Research Letters, 2011, 6: 38.

[5]PEIRIS T, ALESSA H, SAGU J, et al. Effect of ZnO seed layer thickness on hierarchical ZnO nanorod growth on flexible substrates for application in dye-sensitised solar cells. Journal Nanoparticle Research, 2013, 15: 2115.

[6]CHANG G, LIN S, WU J, et al. Room-temperature chemical integration of ZnO nanoarchitectures on plastic substrates for flexible dye-sensitized solar cells. Nanoscale, 2013, 11: 1329-1334.

[7]VAYSSIERES L, KEIS K, Lindquist S, et al. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105: 3350-3352.

[8]刘宽菲, 武卫兵, 陈晓东, 等. 水热法制备ZnO纳米棒薄膜及其机理[J]. 济南大学学报, 2013, 27(4): 363-368.

LIU Kuanfei, et al. Journal of University of Jinan (Science and Technology), 2013, 27(4): 363-368.

[9]ZHANG L Q, ZHOU S A, CAI F S, et al. ZnO/TiO₂ composite photoanodes for efficient dye-sensitized solar cells. Functional Materials Letters, 2014, 7(4):1450039.