

## 氮掺杂多孔碳负载铁单原子对电极的膜厚 对染料敏化太阳能电池性能的影响

赵开封<sup>1</sup> 张萧宇<sup>2</sup> 付宇航<sup>2</sup> 韩笑<sup>2</sup> 曹颖<sup>2</sup> 李小亭<sup>1</sup> 李玲<sup>\*2</sup>

(<sup>1</sup>河北大学质量技术监督学院,保定 071002)

(<sup>2</sup>河北大学物理科学与技术学院,生命科学与绿色发展研究院,  
河北省光电信息材料重点实验室,保定 071002)

**摘要:** 利用分子笼封装前驱体而后热解的策略,制备了具有高催化活性的氮掺杂多孔碳(NPC)负载孤立的单个Fe原子(Fe-ISAs/NPC)电催化剂,并作为对电极用于染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)。通过电化学测试研究了Fe-ISAs/NPC对电极的膜厚对DSSCs光电性能的影响。测试结果表明,Fe-ISAs/NPC对电极的膜厚为16 μm时,DSSCs的光电转换效率最高(8.03%)。

**关键词:** 染料敏化太阳能电池;单原子催化材料;对电极;膜厚

中图分类号: O643.36; TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)08-1407-07

DOI: 10.11862/CJIC.2021.166

## Effect of Film Thickness of N-Doped Porous Carbon Loaded with Isolated Single Fe Atoms Counter Electrode on Dye-Sensitized Solar Cells Performance

ZHAO Kai-Feng<sup>1</sup> ZHANG Xiao-Yu<sup>2</sup> FU Yu-Hang<sup>2</sup> HAN Xiao<sup>2</sup> CAO Ying<sup>2</sup> LI Xiao-Ting<sup>1</sup> LI Ling<sup>\*2</sup>

(<sup>1</sup>College of Quality Technology Supervision, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

(<sup>2</sup>Hebei Key Lab of Optic-Electronic Information and Materials, Institute of Life Science and Green Development,  
Hebei University College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

**Abstract:** Herein, we prepared N-doped porous carbon (NPC) loaded with isolated single Fe atom (Fe-ISAs/NPC) electrocatalyst with high catalytic activity as counter electrode for dye-sensitized solar cells (DSSCs) through molecular cage-encapsulated-precursor pyrolysis. Effect of film thickness of Fe-ISAs/NPC counter electrode on the performance of DSSCs was studied by electrochemical measurement. The results showed that the highest photoelectric conversion efficiency of DSSCs was 8.03% when the film thickness of Fe-ISAs/NPC counter electrode was 16 μm.

**Keywords:** dye-sensitized solar cell; single atom catalysts material; counter electrode; film thickness

## 0 引言

化石燃料的过度开采和利用导致了严重的环境问题和能源危机。染料敏化太阳能电池(DSSCs)作为第三代太阳能电池的杰出代表,以其卓越的光

伏性能和低廉的生产成本引起了研究人员的极大兴趣<sup>[1-4]</sup>。到目前为止,DSSCs的研究已经取得了显著的成果,能量转换效率(PCE)从7.1%提高到了14.3%<sup>[5-6]</sup>。DSSCs的工作原理如图1所示( $E_{VB}$ 和 $E_{CB}$ 分别为价带和导带电势)。当光子照射在光阳极时,

收稿日期:2021-02-17。收修改稿日期:2021-05-27。

国家自然科学基金(No.51772073)、河北省自然科学基金重点项目(No.E2020201030)和2020年度河北大学研究生创新资助项目(No.hbu2020bs004)资助。

\*通信联系人。E-mail: lilinghbu@163.com

吸附在半导体氧化物上的染料分子吸收光子从基态(Dye)跃迁到激发态(Dye\*),然后,激发态染料分子快速将激发电子注入到半导体导带中,激发态的染料分子变为氧化态;进入半导体导带中的电子经导电玻璃和外电路进入对电极(CE)产生电流,而CE材料将电解液中的 $I_3^-$ 催化还原为 $I^-$ ;同时,氧化态的染料分子在电解液中 $I^-$ 的作用下还原为基态。因此,CE是DSSCs重要的组成部分,它可以从外电路中收集光生电子并催化 $I_3^-$ 还原反应(IRR)以确保染料的还原再生<sup>[7]</sup>。由于贵金属铂(Pt)对 $I^-$ 的生成具有高催化活性,因此,其通常被用于DSSCs的CEs。然而,Pt资源有限,价格昂贵,在电化学环境中不稳定,严重限制了其在DSSCs中的广泛应用<sup>[1,8-13]</sup>。因此,寻找储量丰富、成本低廉和稳定性好且具有高导电性和高催化活性的CE材料已成为一个重要课题<sup>[14-17]</sup>。

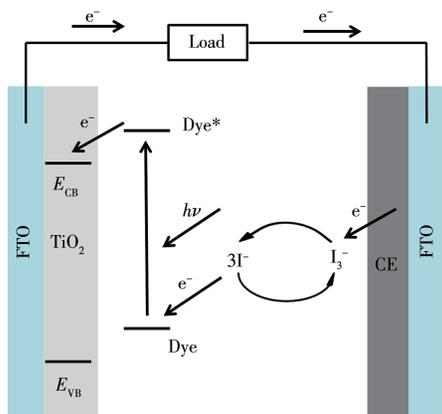


图1 DSSCs的工作原理图

Fig.1 Schematic diagram of the working principle of DSSCs

在理想电催化剂的设计中,提高材料的催化活性主要有2个方法:增加活性位点和提高本征活性,这都可以通过使用单原子催化剂(SACs)来实现。SACs能最大限度地提高原子的利用率,暴露出最多的活性位点,在很多领域已经被大量报道,如氧还原反应、二氧化碳还原反应、析氢/析氧反应等<sup>[18-21]</sup>。而关于SACs在DSSCs中的研究虽然很少,但都取得了不错的PCE。Zhang和Deng等<sup>[22]</sup>通过在石墨烯中引入了N原子锚定的单一金属活性中心,制备了一系列基于不同金属的 $MN_x/GN$ ( $M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ , GN为石墨烯纳米片)复合材料用于DSSCs中,其中 $CoN_x/GN$ 作为CE时的PCE最高(8.40%),优于Pt(7.98%)。Shi等<sup>[23]</sup>将 $FeO_x$ 负载的单Pt原子( $Pt/FeO_x$ -SAC)作为CE应用于DSSCs,该器件的PCE为

9.03%,与标准溅射Pt(9.44%)相近。Li等<sup>[24]</sup>合成含原子分散的 $Co-N_x-C$ 基团的富N中空碳球( $Co-N-hCSs$ ),其作为CE用于DSSCs时的PCE为7.71%,略优于Pt基DSSCs(7.65%)。Shi等<sup>[25]</sup>首次通过还原氧化石墨烯表面氧原子锚定的原子级分散的Ti单原子合成催化剂,其用于DSSCs的最高PCE为8.83%,与Pt(8.92%)的性能相当。

我们通过分子笼封装前驱体而后热解的策略,制备了具有高催化活性的氮掺杂多孔碳负载孤立的单个Fe原子( $Fe-ISAs/NPC$ )电催化材料,并作为CE用于DSSCs。通过喷涂法制备了不同厚度的电极。然后,研究不同厚度电极对组成的DSSCs电化学性能的影响,获得最佳膜厚值,为研究CE的最佳制备条件奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 $Fe-ISAs/NPC$ 的制备

首先,通过溶剂热反应制备 $Fe(acac)_3@ZIF-8$ 。2.628 g 2-甲基咪唑在搅拌条件下溶于15 mL甲醇中(记为溶液A)。2.380 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和0.282 g  $Fe(acac)_3$ 溶于30 mL甲醇,超声20 min(记为溶液B)。然后将溶液B倒入溶液A中在室温下强烈搅拌1 h。随后将溶液转入100 mL高压釜中,120 °C下加热4 h,自然冷却至室温。所得产物离心分离,先用 $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)清洗3次,再用甲醇清洗2次,70 °C真空干燥一夜获得 $Fe(acac)_3@ZIF-8$ 。最后,将 $Fe(acac)_3@ZIF-8$ 在Ar气氛的管式炉中900 °C加热3 h,加热速率为 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,得到 $Fe-ISAs/NPC$ 。

### 1.2 CE的制备

将0.1 g  $Fe-ISAs/NPC$ 、10 mL异丙醇和0.05 g 二氧化钛粉末以及10 g 镉珠放入玛瑙罐中,用球磨机(QM-QX04,南京南大仪器厂)研磨4 h。然后超声30 min得到均匀 $Fe-ISAs/NPC$ 浆料。用喷枪将制备的 $Fe-ISAs/NPC$ 浆料喷在FTO玻璃上。最后,在 $N_2$ 环境中500 °C下加热30 min,得到 $Fe-ISAs/NPC-x$ ( $x=6, 10, 16, 20, 25$ )。为电极活性材料的膜厚。

### 1.3 电池的组装

DSSCs主要由3部分组成,包括光阳极、电解质和CE。其中光阳极是约15  $\mu\text{m}$ 厚且吸附N719染料的 $TiO_2$ 薄膜, $I_3^-/I^-$ 电解质由 $0.03\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘、 $0.06\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘化锂、 $0.6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  1-丙基-3-甲基咪唑碘化物、 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  4-叔丁基吡啶和 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫氰酸胍溶

于乙腈获得。将光阳极与CE用沙林膜封装,从小孔注入电解液并用无影胶封住小孔,电池的有效面积为 $0.36\text{ cm}^2$ 。对称的虚拟电池是由2个相同的CEs以三明治形式组装,用于交流阻抗谱(EIS)和Tafel极化测量。

#### 1.4 测试仪器

使用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi, 日本, 工作电压为 $10\text{ kV}$ )、透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 S-TWIN, FEI, 美国, 工作电压为 $200\text{ kV}$ )和高角环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM, JEM ARM200CF, 工作电压为 $200\text{ kV}$ )对材料的形貌进行表征。采用X射线衍射仪(XRD, D/Max 2400, Rigaku, 日本)对材料进行晶体结构分析,测试条件:  $\text{Cu K}\alpha$ 射线( $\lambda=0.154\text{ 18 nm}$ ),工作电压为 $40\text{ kV}$ ,工作电流 $40\text{ mA}$ ,扫描范围 $2\theta=0^\circ\sim 140^\circ$ 。采用X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250, Thermo VG, 美国, 激发光源为 $\text{Al K}\alpha(1\text{ 486.6 eV})$ ,功率为 $150\text{ W}$ ,光斑大小为 $500\text{ }\mu\text{m}$ )进行成分分析。采用探针式表面轮廓仪(Dektak XT, Bruker, 美国)对膜厚进行测试。用

电化学工作站(CHI 660E, Chenhua, 上海)测试循环伏安(CV)曲线、Tafel极化曲线和EIS谱图。DSSCs电流密度-电压( $J$ - $V$ )曲线由电化学工作站和PEC-L01型太阳光模拟器( $I=100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , AM 1.5, Peccell, Yokohama, 日本)共同测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

通过SEM和TEM对Fe-ISAs/NPC的形貌进行表征。图2a和2b表明热解后Fe-ISAs/NPC保留了沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)的十二面体形貌,与之前的研究结果相似<sup>[26]</sup>。同时,可以发现Fe-ISAs/NPC的表面粗糙,有利于活性位点的暴露。在HAADF-STEM图中可以清楚地看到单个重原子。因此,利用HAADF-STEM进一步对Fe-ISAs/NPC进行表征。通过图2c、2d可以发现铁原子(红色圆圈标出的亮点)在碳层上分布均匀,没有团聚成铁粒子。图2e~2g表明C、N、Fe元素均匀分布在Fe-ISAs/NPC结构中。

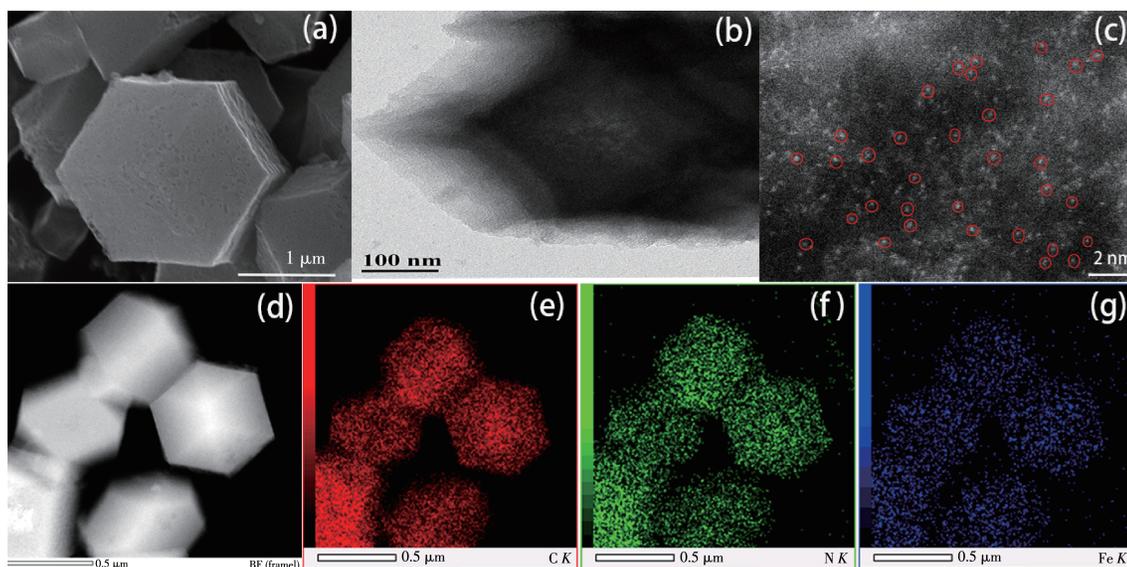


图2 Fe-ISAs/NPC的(a) SEM图、(b) TEM图、(c)放大的HAADF-STEM图(单个Fe原子被红色圆圈标出)、(d) HAADF图 and (e~g) 对应的映射图

Fig.2 (a) SEM image, (b) TEM image, (c) magnified HAADF-STEM image (individual Fe atoms were highlighted in red circles), (d) HAADF-STEM image and (e~g) corresponding mappings of Fe-ISAs/NPC

图3为样品Fe-ISAs/NPC的XRD图。XRD的结果表明Fe-ISAs/NPC仅在约 $27.9^\circ$ 和 $42.0^\circ$ 处有2个宽衍射峰,分别对应于碳的(002)和(100)面衍射峰。没有发现Fe或Fe的化合物的特征峰,表明Fe是高度分散或无定型结构,与HAADF-STEM的结果一致。

图4为Fe-ISAs/NPC的XPS谱图。图4a显示了

清晰的C、N和O元素特征峰。对 $\text{C}1s$ 进行拟合(图4b),获得 $\text{C}=\text{C}(284.7\text{ eV})$ 、 $\text{C}=\text{N}(285.9\text{ eV})$ 和 $\text{C}-\text{N}(288.5\text{ eV})$ 三个特征峰,表明存在许多官能团,这些官能团有利于电解液中离子的吸附。 $\text{N}1s$ 的高分辨XPS谱图表明石墨N( $401.5\text{ eV}$ )、吡咯N( $400.4\text{ eV}$ )和吡啶N( $398.4\text{ eV}$ )共存(图4c),可以作为铁原子的锚

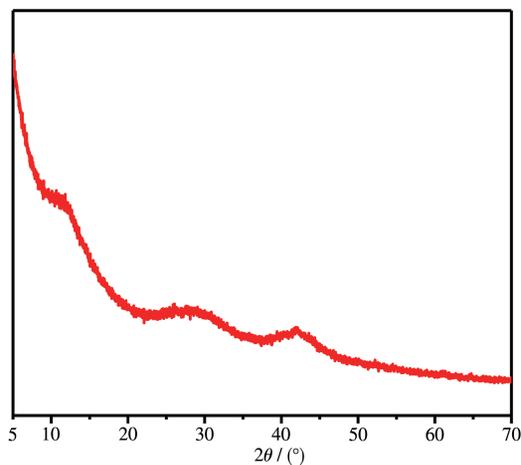
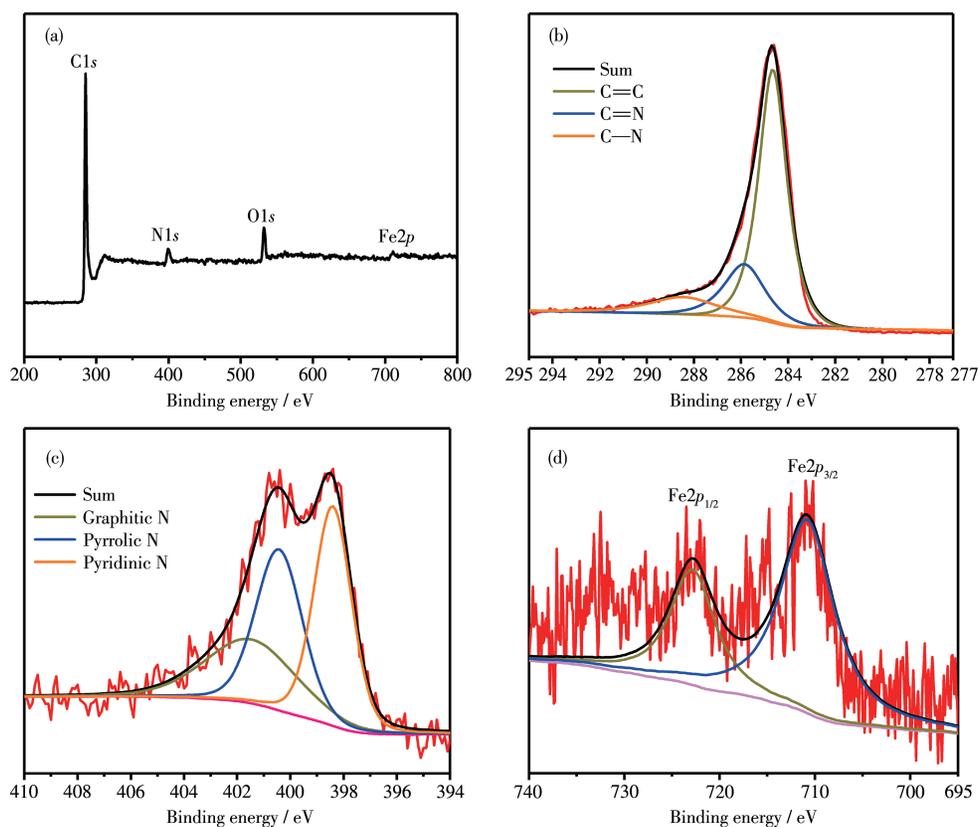


图3 Fe-ISAs/NPC的XRD图

Fig.3 XRD pattern of Fe-ISAs/NPC



(a) Survey; (b) C1s; (c) N1s; (d) Fe2p

图4 Fe-ISAs/NPC的XPS谱图

Fig.4 XPS spectra of Fe-ISAs/NPC

定位点<sup>[27]</sup>。Fe2p的高分辨谱图中的2个峰分别对应于Fe2p<sub>3/2</sub>(710.8 eV)和Fe2p<sub>1/2</sub>(723.0 eV)。

## 2.2 J-V分析

为了研究Fe-ISAs/NPC CE膜厚对DSCCs性能的影响,对不同膜厚的CE基DSCCs进行了J-V曲线

测试,如图5所示。表1为相应的光电性能参数。由表1可知,随着Fe-ISAs/NPC CE膜厚的增加,DSCCs的PCE呈现先增加后减小的趋势,并在16 μm时达到最大值8.03%,且优于Pt基DSCCs(7.74%)。其中,开路电压( $V_{oc}$ )和填充因子(FF)基本相

表1 不同膜厚Fe-ISAs/NPC和Pt CEs基DSCCs的光电性能参数

Table 1 Photovoltaic parameters of the DSCCs based on Fe-ISAs/NPC with different film thicknesses and Pt CEs

CE	$V_{oc} / V$	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	PCE / %
Fe-ISAs/NPC-6	0.787	12.30	0.66	6.37
Fe-ISAs/NPC-10	0.765	13.04	0.66	6.57
Fe-ISAs/NPC-16	0.799	14.81	0.68	8.03
Fe-ISAs/NPC-20	0.797	13.98	0.68	7.59
Fe-ISAs/NPC-25	0.769	13.01	0.66	6.63
Pt	0.772	14.49	0.69	7.74

同;短路电流密度( $J_{sc}$ )也是先增加后减小。图6为不同CE基DSCCs的入射光子-电子转换效率(IPCE)光谱和积分电流密度图。由图可知,整体上IPCE呈先增后减趋势,与PCE变化一致。由于光阳极相同,IPCE的变化是由对电极引起的。积分电流密度与 $J_{sc}$ 基本一致。这是由于CE材料的催化性能对

DSCCs内的电子传输具有显著影响。当CE的膜厚较小时,催化活性位点较少, $I_3^-$ 的还原反应受到限制,从而使得电子大量复合;随着膜厚的增加,催化活性位点也随之增多,加速了CE与电解液界面电子的转移,从而减少了电子的复合;当膜厚超出一定范围时,虽然催化活性位点增加,但是电极内部电阻也随之增加,且薄膜内部缺陷也逐渐增多,增加了电子的复合,使得CE的催化性能降低。因此,DSCCs中CE的膜厚有一个最佳值。研究表明Fe-ISAs/NPC CE的膜厚最佳值约为16  $\mu\text{m}$ 。

### 2.3 CV曲线分析

为了进一步评估膜厚对Fe-ISAs/NPC材料的催化性能的影响,采用三电极系统进行CV测试,以 $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 为参比电极,Pt丝为CE和Fe-ISAs/NPC材料为工作电极,如图7所示。所有样品都有2对氧化还原峰,对应 $\Gamma/\Gamma_3^-$ 和 $I_3^-/I_2^-$ 的氧化还原反应。众所周知,CE上的 $I_3^-$ 的还原反应对高性能的DSCCs具有重要作用。因此,我们只研究CV曲线中左侧的一对氧化还原峰,这对峰对应于 $\Gamma/\Gamma_3^-$ 的氧化还原反应。CV曲线中阴极峰电流密度( $J_{red}$ )和氧化还原峰的峰间距( $E_{pp}$ )是评估催化材料的关键参数<sup>[7,28-29]</sup>。通常,

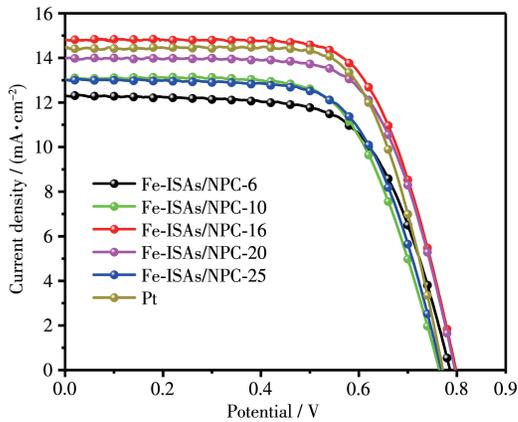


图5 不同膜厚Fe-ISAs/NPC和Pt CEs的J-V曲线  
Fig.5 J-V curves of Fe-ISAs/NPC with different film thicknesses and Pt CEs

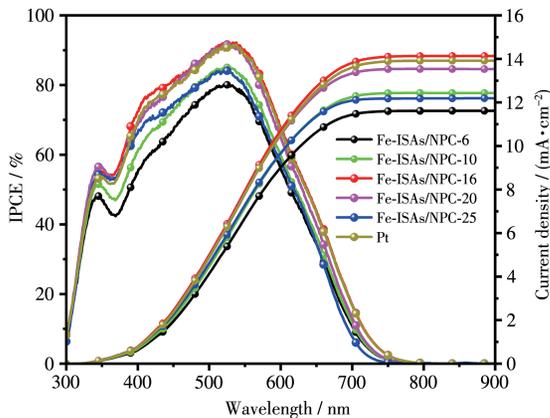


图6 不同膜厚Fe-ISAs/NPC和Pt CEs基DSCCs的IPCE和积分电流密度曲线  
Fig.6 IPCE and integrated current density curves of the DSCCs based on Fe-ISAs/NPC with different film thicknesses and Pt CEs

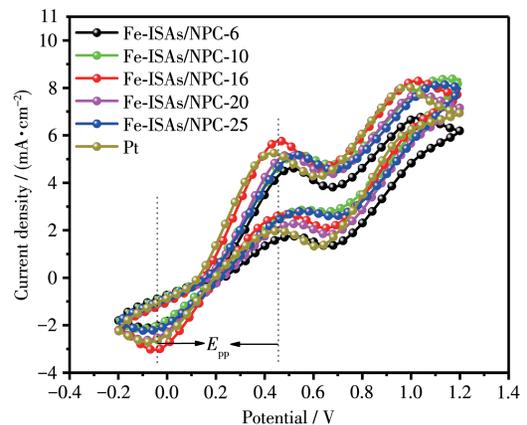


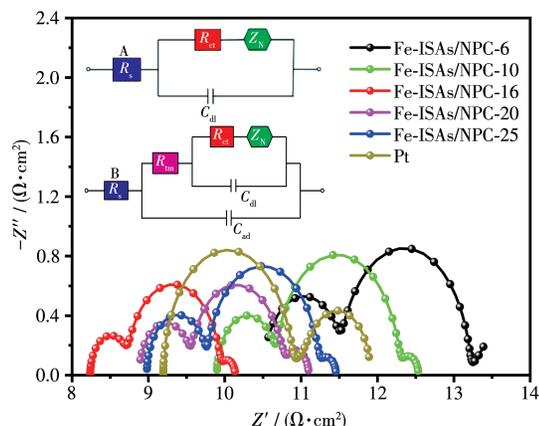
图7 不同膜厚Fe-ISAs/NPC和Pt CEs的CV曲线  
Fig.7 CV curves of Fe-ISAs/NPC with different film thicknesses and Pt CEs

$J_{\text{red}}$ 越大和 $E_{\text{pp}}$ 越小时,材料的催化活性越好。由图7可知,Fe-ISAs/NPC-6、Fe-ISAs/NPC-10、Fe-ISAs/NPC-16、Fe-ISAs/NPC-20、Fe-ISAs/NPC-25和Pt的阴极峰电位分别为-0.094、-0.091、-0.044、-0.080、-0.086和-0.078 V,阳极峰电位分别为0.522、0.524、0.459、0.494、0.527和0.431 V;因此, $E_{\text{pp}}$ 由小到大依次为Fe-ISAs/NPC-16<Pt<Fe-ISAs/NPC-20<Fe-ISAs/NPC-25<Fe-ISAs/NPC-10<Fe-ISAs/NPC-6。而 $J_{\text{red}}$ 由大到小依次为Fe-ISAs/NPC-16>Pt>Fe-ISAs/NPC-20>Fe-ISAs/NPC-25>Fe-ISAs/NPC-10>Fe-ISAs/NPC-6。因此,CV测试表明Fe-ISAs/NPC-16的催化活性最好,与 $J$ - $V$ 曲线的结果一致。

#### 2.4 EIS分析

利用2个相同的CE组装成电极/电解液/电极的三明治结构进行EIS测试,研究不同膜厚Fe-ISAs/NPC CEs的电催化性能。图8是不同膜厚Fe-ISAs/NPC CEs的Nyquist曲线和等效电路图<sup>[30]</sup>,表2是不同膜厚Fe-ISAs/NPC和Pt CEs的EIS拟合参数。由图8可知,Fe-ISAs/NPC CEs材料的Nyquist曲线由3个半圆组成。其中,第一个半圆与横轴的截距对应CE的串联电阻( $R_s$ ),表示导电玻璃与催化材料之间的接触电阻;第一个半圆对应 $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ 在碳材料表面吸附引起的传输电阻( $R_{\text{im}}$ )和电容( $C_{\text{ad}}$ ),第2个半圆对应CE和电解液界面的电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )和双层电容( $C_{\text{dl}}$ ),因此,Fe-ISAs/NPC CEs的有效电荷转移电阻( $R_e$ )为 $R_{\text{im}}$ 和 $R_{\text{ct}}$ 之和, $R_e$ 越小表明催化材料的电催化

活性越高;第3个半圆的半径对应 $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ 在两电极之间电解液中的Nernst扩散阻抗( $Z_N$ );而Pt CE的Nyquist曲线由2个半圆组成,第一个半圆的半径对应 $R_{\text{ct}}$ ,第2个半圆的半径对应 $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ 在两电极之间电解液中的 $Z_N$ 。测试结果显示在Fe-ISAs/NPC中膜厚为16  $\mu\text{m}$ 时CE的 $R_e$ 最小( $0.85 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ),与Pt的 $R_{\text{ct}}$ ( $0.85 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )相同,但Pt的 $R_s$ 较大( $9.19 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ );Fe-ISAs/NPC-16的 $Z_N$ 最小,因此,总的来说Fe-ISAs/NPC-16 CE对 $\text{I}_3^-$ 的还原反应具有最高活性,与CV的测试结果一致。



Inset: A and B are equivalent circuit diagrams for Pt and Fe-ISAs/NPC respectively

图8 不同膜厚Fe-ISAs/NPC和Pt CEs的Nyquist曲线  
Fig.8 Nyquist curves of Fe-ISAs/NPC with different film thicknesses and Pt CEs

表2 不同膜厚Fe-ISAs/NPC和Pt CEs的EIS参数

Table 2 EIS parameters of Fe-ISAs/NPC with different film thicknesses and Pt CEs

CE	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{im}} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{ct}} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Z_N / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Fe-ISAs/NPC-6	10.50	0.53	0.82	0.19
Fe-ISAs/NPC-10	9.90	0.40	0.78	0.13
Fe-ISAs/NPC-16	8.24	0.27	0.58	0.10
Fe-ISAs/NPC-20	8.88	0.35	0.58	0.15
Fe-ISAs/NPC-25	8.98	0.41	0.71	0.12
Pt	9.19	—	0.85	0.43

#### 2.5 Tafel分析

Tafel极化曲线被用来评估CE表面电荷转移性能。图9为Pt和不同膜厚Fe-ISAs/NPC材料的Tafel极化曲线。交换电流密度( $J_0$ )和极限扩散电流密度( $J_{\text{lim}}$ )是评估材料催化性能的关键参数。 $J_{\text{lim}}$ 和 $J_0$ 越大,表明 $\text{I}_3^-$ 的扩散速率越大和材料的催化性能越好<sup>[31]</sup>。由图9可知, $J_{\text{lim}}$ 和 $J_0$ 的大小顺序为Fe-ISAs/NPC-16>Pt>Fe-ISAs/NPC-20>Fe-ISAs/NPC-25>Fe-

ISAs/NPC-10>Fe-ISAs/NPC-6。因此,当膜厚为16  $\mu\text{m}$ 时,Fe-ISAs/NPC材料的催化性能最好。此外, $J_0$ 和 $R_{\text{ct}}$ 满足下式<sup>[32]</sup>:

$$J_0 = RT / (nFR_{\text{ct}})$$

其中 $R$ 是标准气体常数, $T$ 是热力学温度, $n$ 是参与反应的电子数, $F$ 是法拉第常数。在该式中Fe-ISAs/NPC的 $R_{\text{ct}}=R_e$ 。由此式可知, $J_0$ 与 $R_{\text{ct}}$ 成反比,与EIS结果一致。

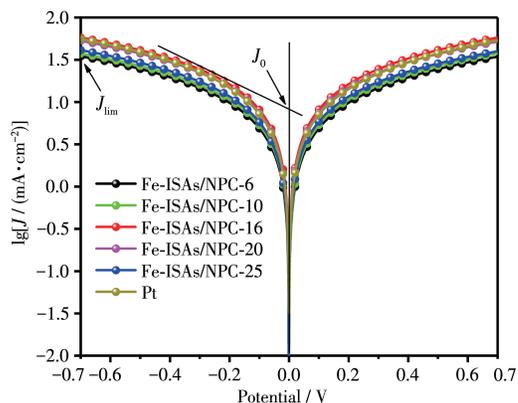


图9 不同膜厚Fe-ISAs/NPC和Pt CE的Tafel极化曲线

Fig.9 Tafel polarization curves of Fe-ISAs/NPC with different film thicknesses and Pt CE

### 3 结论

我们通过分子笼封装前驱体而后热解的策略,制备了具有高催化活性的Fe-ISAs/NPC电催化材料用于DSSCs的对电极。研究了Fe-ISAs/NPC对电极的膜厚对DSSCs性能的影响。测试结果表明,随着膜厚的增加,DSSCs的PCE先增加后减小,这是由于当对电极的膜厚较小时,催化活性位点较少, $I_3^-$ 的还原反应受到限制;当膜厚过大时,虽然催化活性位点增加,但是电极内部电阻也随之增加,且薄膜内部缺陷也逐渐增多,增加了电子的复合,使得对电极的催化性能降低。研究表明Fe-ISAs/NPC对电极材料最佳膜厚约为16  $\mu\text{m}$ ,此时获得的PCE最高(8.03%)。

#### 参考文献:

[1] Yun S N, Vlachopoulos N, Qurashi A, Ahmad S, Hagfeldt A. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**,**48**(14):3705-3722

[2] Yao J X, Wang W, Zuo X Q, Yang Q, Khan M W, Wu M Z, Tang H B, Jin S W, Li G. *Appl. Catal. B*, **2019**,**256**:117857

[3] Yun S N, Zhang Y W, Xu Q, Liu J M, Qin Y. *Nano Energy*, **2019**,**60**:600-619

[4] He Q Q, Huang S S, Wang C, Qiao Q Q, Liang N, Xu M, Chen W L, Zai J T, Qian X F. *ChemSusChem*, **2015**,**8**(5):817-820

[5] Aboagye A, Elbohy H, Kelkar A D, Qiao Q Q, Zai J T, Qian X F, Zhang L F. *Nano Energy*, **2015**,**11**:550-556

[6] Yun S N, Qin Y, Uhl A R, Vlachopoulos N, Yin M, Li D D, Han X G, Hagfeldt A. *Energy Environ. Sci.*, **2018**,**11**(3):476-526

[7] Zhou Z P, Sigdel S, Gong J W, Vaagensmith B, Elbohy H, Yang H J, Krishnan S, Wu X F, Qiao Q Q. *Nano Energy*, **2016**,**22**:558-563

[8] He Q Q, Qian T Y, Zai J T, Qiao Q Q, Huang S S, Li Y R, Wang M. J.

*Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(40):20359-20365

[9] Yang R W, Cai J H, Lv K L, Wu X F, Wang W G, Xu Z H, Li M, Li Q, Xu W Q. *Appl. Catal. B*, **2017**,**210**:184-193

[10] Yun S N, Hagfeldt A, Ma T L. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(36):6210-6237

[11] Zhang T H, Liu Y F, Yun S N. *Isr. J. Chem.*, **2015**,**55**(9):943-954

[12] Yun S N, Liu Y F, Zhang T H, Ahmad S. *Nanoscale*, **2015**,**7**(28):11877-11893

[13] Yun S N, Freitas J N, Nogueira A F, Wang Y M, Ahmad S, Wang Z S. *Prog. Polym. Sci.*, **2016**,**59**:1-40

[14] Duan Y Y, Tang Q W, Liu J, He B L, Yu L M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**(52):14569-14574

[15] Wu M X, Lin X, Hagfeldt A, Ma T L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**(15):3520-3524

[16] Wu M X, Lin X, Wang Y D, Wang L, Guo W, Qi D D, Peng X J, Hagfeldt A, Grätzel M, Ma T L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(7):3419-3428

[17] Yang Z B, Liu M K, Zhang C, Tjiu W W, Liu T X, Peng H S. *Angew. Chem.*, **2013**,**125**(14):4088-4091

[18] Wang A Q, Li J, Zhang T. *Nat. Rev. Chem.*, **2018**,**2**(6):65-81

[19] Chen Y J, Ji S F, Chen C, Peng Q, Wang D S, Li Y D. *Joule*, **2018**,**2**(7):1242-1264

[20] Zhang H B, Liu G G, Shi L, Ye J H. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(1):1701343

[21] Yang X F, Wang A Q, Qiao B T, Li J, Liu J Y, Zhang T. *Acc. Chem. Res.*, **2013**,**46**(8):1740-1748

[22] Cui X J, Xiao J P, Wu Y H, Du P P, Si R, Yang H X, Tian H F, Li J Q, Zhang W H, Deng D H, Bao X H. *Angew. Chem.*, **2016**,**128**(23):6820-6824

[23] Shi Y T, Zhao C Y, Wei H S, Guo J H, Liang S X, Wang A Q, Zhang T, Liu J Y, Ma T L. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(48):8147-8153

[24] Yang W, Xu X W, Hou L Q, Li Z H, Deng B J, Tian J B, Yang F, Li Y F. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**,**7**(2):2679-2685

[25] Liang S X, Zhu C, Zhang N T, Zhang S, Qiao B T, Liu H, Liu X Y, Liu Z, Song X D, Zhang H M, Hao C, Shi Y T. *Adv. Mater.*, **2020**,**32**(19):2000478

[26] Chen Y J, Ji S F, Wang Y G, Dong J C, Chen W X, Li Z, Shen R A, Zheng L R, Zhuang Z B, Wang D S, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(24):6937-6941

[27] Li J, Yun S N, Zhou X, Hou Y Z, Fang W, Zhang T H, Liu Y F. *Carbon*, **2018**,**126**:145-155

[28] Zhang T H, Yun S N, Li X, Huang X L, Hou Y Z, Liu Y F, Li J, Zhou X, Fang W. *J. Power Sources*, **2017**,**340**:325-336

[29] Zheng X J, Deng J, Wang N, Deng D H, Zhang W H, Bao X H, Li C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**(27):7023-7027

[30] Ju M J, Jeon I Y, Kim H M, Choi J I, Jung S M, Seo J M, Choi I T, Kang S H, Kim H S, Noh M J, Lee J J, Jeong H Y, Kim H K, Kim Y H, Baek J B. *Sci. Adv.*, **2016**,**2**(6):e1501459

[31] Yun S N, Pu H H, Chen J H, Hagfeldt A, Ma T L. *ChemSusChem*, **2014**,**7**(2):442-450

[32] Wu M X, Wang Y D, Lin X, Guo W, Wu K Z, Lin Y N, Guo H Y, Ma T L. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(34):9672-9679