

铜锌锡硫的合成及其光电应用

王 聪¹ 赵卿飞^{*2} 张 华^{*1}

(¹ 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海市功能性材料化学重点实验室, 上海 200237)

(² 上海师范大学化学系, 上海 200234)

摘要: 铜锌锡硫(CZTS)半导体常作为对电极材料被应用于量子点敏化太阳能电池(QDSCs)中, 然而效率一直低于 4%。本文采用热注入法合成出纳米尺寸的 CZTS 并制成对电极(CZTS/FTO), 用其组装的 CdSe QDSCs 和 CdSeTe QDSCs 的效率(PCE)分别达到了 5.75% 和 7.64%。电化学阻抗谱、塔菲尔极化等表征证明电池效率的提高与 CZTS 良好的导电性及催化活性联系密切。

关键词: CZTS; 热注入合成; 量子点敏化太阳能电池; 对电极

中图分类号: O614.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2016)06-0968-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.116

Copper Zinc Tin Sulfide: Synthesis and Photovoltaic Application

WANG Cong¹ ZHAO Qing-Fei^{*2} ZHANG Hua^{*1}

(*Shanghai Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

(*Chemistry Department, Shanghai Normal University, Shanghai 200234*)

Abstract: Copper Zinc Tin Sulfide (CZTS) semiconductor has been used as counter electrode in QDSCs. However, the highest power conversion efficiency (PCE) of the corresponding QDSCs was lower than 4%. Herein, copper-deficient CZTS was synthesized through modified hot-injection method. The as-prepared CZTS is made into counter electrode (CZTS/FTO). PCEs up to 5.75% and 7.64% for CZTS/FTO based CdSe and CdSeTe sensitized QDSCs are obtained, respectively. The excellent photovoltaic performance is associated with the good conductivity and catalytic activity of CZTS. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization are used to verify the good electrochemical properties of CZTS/FTO.

Keywords: CZTS; hot-injection; quantum dot sensitized solar cells; counter electrode

量子点敏化太阳能电池(QDSCs)作为第三代太阳能电池之一, 理论效率能达到 44%^[1-2], 因而具有很好的理论研究意义和商业应用价值。这种三明治结构的太阳能电池主要由 3 部分组成: 量子点敏化的多孔二氧化钛光阳极, 氧化还原电对组成的电解质以及对电极^[3-5]。选择具有高催化活性、优良导电性以及稳定性的对电极对于提高电池性能起着至关重要的作用, 而铂对电极因为具有这些性质在染料敏

化太阳能电池(DSCs)中得到了广泛地认可。然而, 铂电极价格昂贵且易被聚硫酸电解液腐蚀的问题限制了其在量子点敏化太阳能电池中的应用^[6-8], 因此开发价格低廉且对电解液稳定的对电极显得尤为重要。

铜锌锡硫(CZTS)四元合金作为绿色环保且价格低廉材料的代表被广泛应用于生物标记^[9]、光解水制氢^[10]、薄膜太阳能电池^[11-13]等领域。此外, 近年来还

收稿日期: 2016-01-11。收修改稿日期: 2016-03-23。

中央高校基本科研业务费专项资金(No.222201313005)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhaofei@shnu.edu.cn; zhanghijy@ecust.edu.cn; Tel: 021-64250281

在 DSCs 中作为对电极材料来替代传统的铂对电极^[14],并且取得一定的成果:Mali 等合成的 CZTS 纳米纤维使 DSCs 达到了 3.90% 的转换效率^[15];Swami 及其合作者采用喷雾技术合成的 CZTS 膜作为对电极,使 DSCs 得到了 6.40% 的效率^[16];Fan 等用 CZTS 作为对电极,使 DSCs 达到了 7.94% 的转换效率^[17]。在 QDSCs 中,CZTS 被用作对电极也取得了重要的进展,如 Gu 等用合成的 CZTS 纳米颗粒作对电极所组装的 CdS 敏化量子点电池获得了 0.27% 的转换效率^[18];Cao 等与 Zhang 及其合作者通过不同方法合成 CZTS,并作为对电极使 QDSCs 分别得到 1.72% 和 2.56% 的效率^[19-20]。Xu 等采用溶剂热法将 3 种金属盐按照化学计量比溶于三甘醇中,加入过量 S 粉超声,在 250 °C 中反应 48 h 后获得了纳米晶-纳米片-微球分级结构的 CZTS 微球,作为对电极组装成的电池转换效率达到最高值 3.73% ($J_{sc}=11.06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $V_{oc}=0.822 \text{ V}$ 、填充因子 $FF=41\%$)^[21]。虽然上述报道的效率已有显著提高,但与 DSCs 的 7.94% 相比仍相距甚远($FF=62\%$),其中最主要的原因在于其低的填充因子。因此,要进一步提高电池的效率,提高 FF 显得尤为重要,而 FF 的大小与对电极的催化性能、CZTS 的组成及结构密切相关^[22]。此外,大量研究表明,CZTS 应用于光伏器件中时,缺铜富锌的组成能有效提高其导电性从而提高光伏器件的性能^[13,23];同时,降低铜含量可有效避免副产物 Cu_2S 单独成核而影响合金的形成;反应体系中过量硫还能有效地减少产物的硫缺陷^[17,24-25]。在 CZTS 中 $n_{\text{Cu}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})$ 和 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{Sn}}$ 的值常用来评判各金属元素含量,且应用于光伏器件中的最佳值分别在 0.80~0.95 和 1.10~1.25^[26]。在已报道的 CZTS 合成方法中, $n_{\text{Cu}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})>0.95$,即铜比例过高^[20-21]。因此,要改善电池的性能,需要进一步优化纳米晶体的合成方法。

本文采用了改进的合成方法,即根据金属盐的阳离子活性顺序($\text{Cu}^+>\text{Zn}^{2+}>\text{Sn}^{4+}$)^[27-28],调节铜盐的投料比来控制产物中铜元素的含量。同时,通过使用含各金属离子的二乙基二硫代氨基甲酸盐来提供过量硫源,从而减少硫缺陷的产生。用 X 射线衍射(XRD)及 Raman 光谱对 CZTS 进行表征,用等离子发射光谱(ICP-AES)及能量色散谱(EDS)分析了合金中 Cu 和 Zn 的含量^[29]。将合成的 CZTS 制成对电极并分别应用于 CdSe 和 CdSeTe QDSCs 中,通过 $J-V$ 测试发现电池的 FF 显著提高,最终电池性能得到进一步的提高,分别达到 5.75%、7.64% 的能量转换

效率。用电化学阻抗谱(EIS)及 Tafel 极化测试研究了合成的 CZTS 导电性以及电化学活性。

1 实验部分

1.1 化学试剂

二乙基二硫代氨基甲酸钠($\text{Nadec}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%),氯化锡($\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%),氯化锌($\text{ZnCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%),氯化铜($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%)购于上海试剂公司;十八烯胺(油胺, 90%),十八烯(90%),乙基纤维素(EC),松油醇均购自 Aldrich;十八烯酸(油酸, 90%)购自 Alfa。所有试剂均直接使用没有进一步纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 合成铜锌锡硫纳米晶体

二乙基二硫代氨基甲酸铜($\text{Cu}(\text{dedc})_2$)、二乙基二硫代氨基甲酸锌($\text{Zn}(\text{dedc})_2$)、二乙基二硫代氨基甲酸锡($\text{Sn}(\text{dedc})_4$)均根据文献方法制得^[30]。取 3 mL 油胺和 0.2 mmol $\text{Cu}(\text{dedc})_2$ 于三口烧瓶中,抽真空 30 min,升温至 30 °C,搅拌得到黑色溶液,即含铜源溶液。在 CZTS 的合成中,将 9 mL 十八烯,1 mL 油酸,0.2 mmol $\text{Zn}(\text{dedc})_2$,0.2 mmol $\text{Sn}(\text{dedc})_4$ 添加到另一 50 mL 三口烧瓶中并按照 Schlenk line 连接。在 60 °C 搅拌的条件下先抽真空后通氮气,在氮气氛围中继续升温,120 °C 时溶液完全澄清,待温度升到 150 °C 时注入 3 mL 铜源溶液,5 min 后停止反应。将所有反应溶液转移到离心管中离心,除去少量沉淀后加入乙醇、丙酮后离心,沉淀溶解在石油醚中。

1.2.2 铜锌锡硫对电极和铂对电极的制备

向 CZTS 溶液中加入 0.2 g 松油醇,0.4 g 乙基纤维素(10%, w/w),用超声破碎仪超声 10 min,然后在 25 °C 下旋转蒸发 5 min 制成浆料。将制好的浆料丝网印刷在洗净的 FTO 玻璃上,在 400 °C 下烧结 30 min,制得 CZTS/FTO 对电极。根据文献中的方法^[21],向 FTO 玻璃上滴涂氯铂酸溶液($8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 5 次,然后在 400 °C 烧结 20 min,制得 Pt/FTO 对电极。

1.2.3 光阳极的制备

根据文献制备好 CdSe 和 CdSeTe 量子点溶液^[31-32],吸附在 TiO_2 膜上。吸附好的光阳极依次浸入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 水溶液中各 1 min,循环 4 次。再将光阳极在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 正硅酸乙酯乙醇溶液中 35 °C 浸泡 2 h,以生长 SiO_2 钝化层,用水和乙醇冲洗干净^[32]。

1.3 产物表征

紫外可见吸收光谱(UV-Vis)由 UV-2450 光谱仪

测得。产物的晶体结构由 X 射线粉末衍射仪(西门子 D5005)测得,采用石墨单色器以及 $\text{Cu K}\alpha$ 射线辐射源 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),加速电压和电流分别为 40 kV 及 100 mA,测量范围为 $20^\circ\sim 75^\circ$;拉曼光谱由 Via-Reflex 光谱仪测得;等离子发射光谱由 Agilent 725 ES 测得;透射电子显微镜 (TEM)、电子衍射 (ED)、能量色散谱分析 (EDS)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 均由 JEOL-2100 高分辨透射电子显微镜测得,其加速电压为 200 kV。器件的 J - V 曲线由 Keithley 2400 源表在 AM 1.5 G 模拟太阳光(Oriel, 150W 氙灯,型号 94022A)下测得。模拟太阳光由 NREL 标准 Si 电池校准。

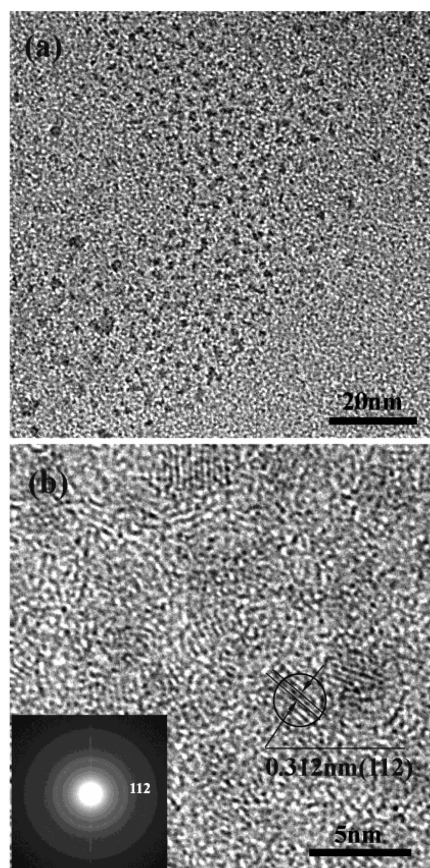
EIS 在暗光条件下采用 Zahner 阻抗分析仪测得,测试参数:偏压 0 V,频率范围 0.1 Hz~100 kHz,扰动 20 mV。塔菲尔(Tafel)曲线也在暗光条件下由 Zahner 阻抗分析仪测量,电压范围 $-0.6\sim 0.6\ \text{V}$,扫描速度 $20\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 铜锌锡硫的晶体结构、形貌及组分

根据不同阳离子的活性,本文使用含各金属离子的二乙基二硫代氨基甲酸盐来提供过量硫源,并控制各金属源的投料比;同时,先将铜盐溶在油胺中制成溶液,再于 $150\ ^\circ\text{C}$ 时注入反应体系。图 1 为本文合成的 CZTS 纳米晶的 TEM 和 HRTEM 图。其中,图 1a 表明,该方法得到的 CZTS 纳米晶颗粒分布均匀,并且近似球形,直径为 $2\sim 3\ \text{nm}$ 。与文献报道 CZTS 纳米晶 ($5\sim 13\ \text{nm}$) 相比^[28],本文制备的 CZTS 尺寸更小,也更加均匀。从图 1b 中的 HRTEM 图和电子衍射图可知,所合成的 CZTS 晶体的结晶度很好,这也可从 XRD(图 2)结果中得到确认。图 2 与四方相 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的标准卡片 (PDF 26-0575) 十分匹配^[30,33-34], 28.53° 、 47.33° 、 56.18° 和 58.97° 衍射峰分别对应 (112)、(220)、(312) 以及 (224) 晶面。图中 28.53° 对应的 (112) 晶面在图 1b 的 HRTEM 以及 ED 中均清晰可见,对应晶面间距为 $0.312\ \text{nm}$ 。

图 3 为合成出的 CZTS 纳米晶的吸收曲线。由 CZTS 溶液的 UV 曲线可以看出,该纳米晶在 $720\ \text{nm}$ 左右开始有吸收,在 $550\sim 650\ \text{nm}$ 范围内有较明显的吸收,并在约 $600\ \text{nm}$ 处有明显的吸收峰,该峰表明制备的 CZTS 纳米晶粒度分布比较均匀^[33],与图 1 中 TEM 结果相符。此外,图 3 中的插图为对应吸收换算后的光子能,其切线位置的能带宽在



Inset: ED of CZTS

图 1 CZTS 纳米晶体的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 图

Fig.1 TEM (a) and HRTEM (b) image of the synthesized CZTS nanocrystals

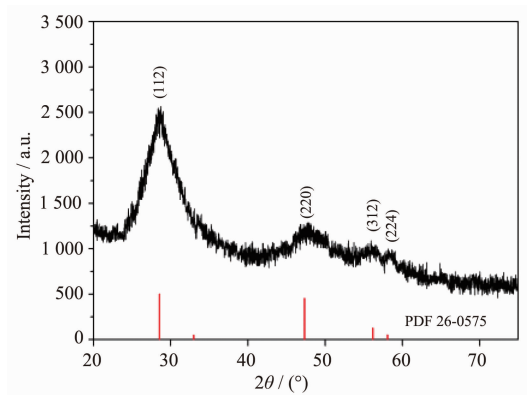
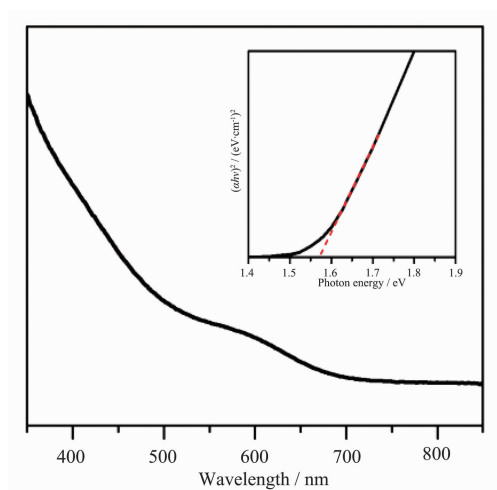


图 2 铜锌锡硫纳米晶体的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD pattern for CZTS nanocrystals

$1.57\ \text{eV}$,比文献报道中的 $1.4\sim 1.5\ \text{eV}$ 带隙高^[17,35],其主要原因是尺寸较小引起的蓝移。采用拉曼光谱对 CZTS 做了进一步的表征,如图 4 所示,在 $336\ \text{cm}^{-1}$ 检测出了较强的峰,从而有力地证实了通过该方法合成的纳米晶为纯度较高的 CZTS^[16-17,26],并排除了



Inset: the corresponding photon energy

图3 CZTS 纳米晶体的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectrum of the synthesized CZTS nanocrystals

ZnS 和 Cu_2SnS_3 等可能存在的副产物衍射峰的干扰^[14,36]。

如前述,样品中的元素组分可直接影响 CZTS 的导电性及催化活性,因此,分别采用 EDS、ICP-AES 对 CZTS 样品进行了分析,结果如表 1 所示。通

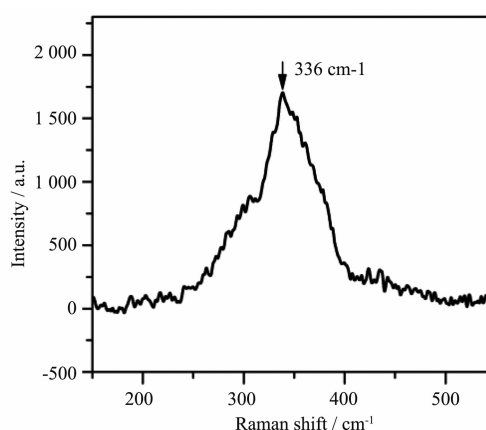


图4 CZTS 纳米晶体的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectrum for CZTS nanocrystals

过计算可以明显看出,合成的产物接近化学计量比。并且分别计算得到的 $n_{\text{Cu}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})$ 为 0.88 和 0.95。因此,通过调控铜源的投入量,能有效地降低产物中铜的含量。此外,合金中 S 总含量也接近化学计量比的 50%,说明投入过量硫可以有效地降低硫缺陷^[17,24-25]。因此,用优化的方法可以成功地合成出满足使用要求的 CZTS。

表1 通过 EDS、ICP 分析得到的样品的化学组成

Table 1 Calculated chemical compositions from EDS and ICP, respectively

Element	Cu	Zn	Sn	S
Atomic ratio from EDS	1.64	0.86	1.0	3.79
Atomic ratio from ICP	2.1	1.2	1.0	3.8

2.2 铜锌锡硫对电极性能

将合成的 CZTS 纳米晶作为催化剂,制备成对电极,并组装了 CdSe 敏化太阳能电池,图 5 是分别用 Pt/FTO 和 CZTS/FTO 作为对电极时电池的 $J-V$ 曲线,对应的参数值如表 2 中所示。从 $J-V$ 曲线中可知,相对于 Pt 电极,基于 CZTS/FTO 对电极的电池短路电流密度 (J_{sc}) 从 $11.52 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 上升到 $15.34 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 提高了 33.1%; 开路电压 (V_{oc}) 从 0.546 V 增加到 0.597 V; 另外,以 CZTS/FTO 作为对电极的电池 $J-V$ 曲线更接近于矩形,表明有更高的填充因子 ($\text{FF}=62.82\%$),而对应的 Pt 电极组装的电池的 $J-V$ 曲线几乎接近三角形,表明 FF 极低,为 28.12%; 可以看出 CZTS/FTO 对电极对填充因子的提高非常明显,最终使电池的 PCE 从 1.77% 提高到了 5.75%。与 Pt 相比,CZTS 为金属硫族化合物,对

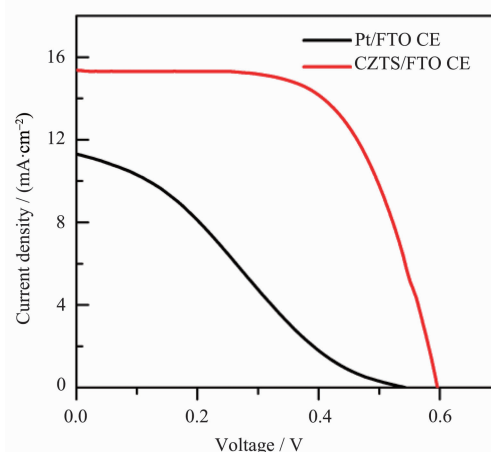
图5 分别用 CZTS/FTO 对电极和铂电极组装的 CdSe 敏化太阳能电池的 $J-V$ 曲线Fig.5 $J-V$ curves of CdSe QDSCs using CZTS/FTO or Pt/FTO as counter electrodes

表 2 从图 5 的 J - V 曲线中得到的参数Table 2 Parameters obtained from the J - V curves in Fig.5

Counter Electrode	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	FF / %	PCE / %
CZTS/FTO	15.34	0.597	62.82	5.75
Pt/FTO	11.52	0.546	28.12	1.77

聚硫电解液具有耐腐蚀性,从而大大提高了电池的稳定性,另外,合成的 CZTS 具有适宜的化学组成与结构,最终使 J_{sc} , FF 及 PCE 均显著增大,从而提高了电池性能。目前,这是 CZTS 作为对电极所组装的量子点敏化电池的最高效率。

为了进一步了解不同对电极的作用机理,本文采用 EIS 和 Tafel 极化曲线对相应的对电极进行了表征,EIS 结果如图 6a 所示,所采用的模拟电路如插图所示。在该模拟电路中, R_s 为对电极的串联电阻,其数值的大小取决于整个对电极的导电性;阻抗 R_{CT1} 为固固界面的电荷传输电阻,在这里指的是 CZTS 或者 Pt 与 FTO 玻璃界面间的电阻;阻抗 R_{CT2} 为对电极与电解液界面的电荷传输电阻^[37]。表 3 列出了拟合后的数据,可以清楚地看出 CZTS/FTO 对应的参数值均远小于 Pt/FTO 相应的数值。其中,Pt/FTO 对电极的 R_s (27.17 Ω) 为 CZTS/FTO 对电极 R_s (8.757 Ω) 的 3 倍左右,表明 CZTS/FTO 对电极的导电性优于 Pt/FTO 对电极;而 Pt/FTO 对电极相应的 R_{CT1} (161.4 Ω) 以及 R_{CT2} (5 849 Ω) 均为 CZTS/FTO 对电极的 ($R_{CT1}=9.212 \Omega$ 、 $R_{CT2}=8.559 \Omega$) 100 倍以上,表明 CZTS/FTO 对电极的电荷传输电阻比 Pt/FTO 对电极小得多。这些研究结果充分地证明了 CZTS/FTO 对电极相比 Pt/FTO 对电极有更好的导电性以及更

低的电荷传输电阻,因此表现出更高的填充因子及更优异的电池性能^[2]。图 6b 为不同对电极的 Tafel 极化曲线,交换电流密度 J_0 可以从方程 $J_0=RT/(nFR_{CT})$ 中得出,其中 R_{CT} 为 EIS 中的 R_{CT2} , R 为气体常数, T 代表热力学温度, F 是法拉第常数^[38-39]。

由此可知,CZTS/FTO 对电极有较小的 R_{CT2} 和较大的交换电流密度。从图 6b 中也可以看出,CZTS/FTO 对电极的 J_0 ($J_0=1.41 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 远大于铂电极的值 ($J_0=0.003 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。从图 6b 中还可清晰地看到,CZTS/FTO 对电极的极限电流密度 J_{lim} 高于 Pt/FTO 对电极。另外,铂电极因与聚硫电解液反应而被钝化,其对应的 Tafel 曲线有较明显的偏移。Tafel 曲线很好地证明了 CZTS/FTO 对电极优异的电催化活性以及电化学稳定性,同时进一步证明了本文方法的可行性。

CZTS/FTO 对电极在 CdSe 量子点敏化电池中能取得明显的效果,它对其他量子点电池是否也适用呢? 本文也对比了不同对电极应用于 CdSeTe QDSCs 的效果,表 4 给出了 2 组电池的基本参数。可知,基于 CZTS/FTO 对电极的 CdSeTe QDSC 效率高达 7.64%, 远高于基于 Pt/FTO 对电极 QDSC 的 2.41%。相应的光电参数 J_{sc} , V_{oc} 和 FF 分别为 20.45 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、0.653 V 以及 58.14%, 高于 Pt/FTO

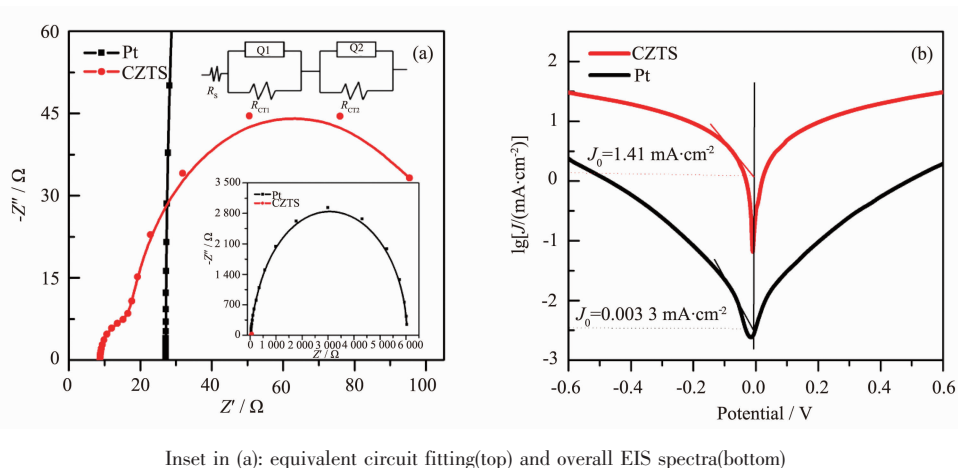


图 6 Pt 电极和 CZTS/FTO 对电极的电化学性质对比: (a) 电化学阻抗谱; (b) 塔菲尔曲线

Fig.6 EIS spectra(a) and Tafel polarization curves(b) of CZTS/FTO and Pt/FTO counter electrodes

表 3 阻抗谱对应的参数

Table 3 Parameters from EIS spectra

Counter Electrode	RS / Ω	R_{ct1} / Ω	R_{ct2} / Ω
CZTS/FTO	8.757	9.212	8.559
Pt/FTO	27.17	161.4	5 849

表 4 不同对电极应用于 CdSeTe QDSCs 得到的基本参数

Table 4 Parameters from CdSeTe QDSCs using CZTS and Pt counter electrodes, respectively

Counter Electrode	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	FF / %	PCE / %
CZTS/FTO	20.45	0.653	58.14	7.64
Pt/FTO	14.96	0.594	27.09	2.41

对电极的 $14.96 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 0.594 V 和 27.09% 。充分表明 CZTS/FTO 对电极对 CdSeTe 量子点电池的适用性,同时也凸显了 CZTS/FTO 作为对电极材料应用于光伏器件上的优势。

3 结 论

本文采用热注入合成方法,利用金属盐的阳离子活性顺序 ($\text{Cu}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Sn}^{4+}$),通过调节铜盐的投入量,优化 CZTS 的组成,并合成出粒径分布均匀,结晶度好的 CZTS。将合成好的 CZTS 制作成对电极应用于量子点敏化太阳能电池,相比于 Pt 对电极,CZTS 对电极具有优异的电催化活性以及电化学稳定性,使 CdSe 和 CdSeTe QDSCs 分别达到了 5.75% 和 7.64% 的能量转换效率,刷新了以 CZTS/FTO 为对电极的 QDSCs 的效率。

参考文献:

- [1] Xu J, Yang Q, Kang W, et al. *Part. Part. Syst. Char.*, **2015**,**32** (8):840-847
- [2] Jiang Y, Yu B B, Liu J, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**(5):3088-3095
- [3] Yu H, Bao H, Zhao K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118** (30):16602-16610
- [4] Li Wen-Jie(李文杰), ZHONG Xin-Hua(钟新华). *Acta. Phys. Sin.*(物理学报), **2015**,**64**:03886
- [5] Chen S, Walsh A, Gong X G, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25** (11):1522-1539
- [6] YU Hai-Jing(郁海晶), ZHANG Yu-Liang(张玉良), ZHANG Hua(张华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(8):1834-1838
- [7] Chen W, Wang M, Qian T, et al. *Nano Energy*, **2015**,**12**:

186-196

- [8] Ke W, Fang G, Lei H, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**248**: 809-815
- [9] Liu W C, Guo B L, Wu X S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(9):3182-3186
- [10] Yu X, Shavel A, An X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136** (26):9236-9239
- [11] Li W, Chen J, Yan C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**632**: 178-184
- [12] Dai P, Zhang G, Chen Y, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48** (24):3006-3008
- [13] Guo Q J, Hugh W H, Rakesh A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:11672-11673
- [14] Chen H, Kou D, Chang Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(23):20664-20669
- [15] Mali S S, Patil P S, Hong C K, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(3):1688-1696
- [16] Swami S K, Chaturvedi N, Kumar A, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**(43):23993-23999
- [17] Fan M S, Chen J H, Li C T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(2):562-569
- [18] Gu X, Zhang S, Qiang Y, et al. *J. Electron. Mater.*, **2014**,**43** (7):2709-2714
- [19] Cao Y, Xiao Y, Jung J Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(3):479-484
- [20] Zhang Y, Shi C, Dai X, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**118**: 41-44
- [21] Xu J, Yang X, Yang Q D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116** (37):19718-19723
- [22] Jiang Y, Zhang X, Ge Q Q, et al. *Nano Lett.*, **2014**,**14**(1): 365-372
- [23] Mitzi D B, Gunawan O, Todorov T K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**,**95**(6):1421-1436
- [24] Platzer-Björkman C, Scragg J, Flammersberger H, et al.

- Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, **98**:110-117
- [25] Kosyak V, Mortazavi Amiri N B, Postnikov A V, et al. *J. Appl. Phys.*, **2013**, **114**(12):124501
- [26] Fairbrother A, Fontané X, Izquierdo-Roca V, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2013**, **112**:97-105
- [27] Zou Y, Su X, Jiang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(49):18377-18384
- [28] Tan J M R, Lee Y H, Pedireddy S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(18):6684-6692
- [29] ZHANG Wei(张伟), TAO Hong-Xiu(陶虹秀), WANG Qiu-Shi(王秋实), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**(12):2411-2417
- [30] Khare A, Wills A W, Ammerman L M, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(42):11721-11723
- [31] Meng X, Du J, Zhang H, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(105):86023-86030
- [32] Zhao K, Pan Z, Mora-Seró I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(16):5602-5609
- [33] Leatherdale C A, Woo W K, Mikulec F V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**:7619-7622
- [34] Ou K L, Fan J C, Chen J K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(29):14667-14673
- [35] Tosun B S, Chernomordik B D, Gunawan A A, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**(34):3549-3551
- [36] Singh A, Singh S, Levchenko S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**(35):9190-9294
- [37] Zhang H, Bao H, Zhong X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(12):6557-6564
- [38] Bo F, Zhang C, Wang C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(35):14585-14592
- [39] Wu M, Lin X, Wang Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(7):3419-3428