

# ZnS/SiO<sub>2</sub>协同包覆光阳极制备高效率 Zn-Cu-In-Se 量子点敏化太阳能电池

李健豪 宋 含 张争艳 潘振晓\* 钟新华\*

(生物基材料与能源教育部重点实验室, 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

**摘要:** 通过光阳极协同包覆的策略抑制 Zn-Cu-In-Se(ZCISE)量子点敏化太阳能电池(QDSC)中光阳极/电解液界面上的电荷复合过程, 提高电荷收集效率和电池光伏性能。采用溶液法在 ZCISE 量子点敏化的光阳极表面依次沉积包覆 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 双钝化层, 实现较单一 ZnS 包覆层更有效的界面电荷复合抑制作用, 从而提高 QDSC 的性能。在包覆 ZnS/SiO<sub>2</sub> 双钝化层后, 所组装的 ZCISE QDSC 光电转换效率由传统单一 ZnS 包覆的 12.17% 提高到 13.23%, 这归因于双钝化层对光阳极/电解液界面电荷复合过程的有效抑制, 电荷收集效率得到相应提升。

**关键词:** 量子点敏化太阳能电池; 光阳极; 表面钝化; 电荷复合

**中图分类号:** TM914 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2022)01-0084-09

**DOI:** 10.11862/CJIC.2022.025

## Preparation of High-Efficiency Zn-Cu-In-Se Quantum Dot-Sensitized Solar Cells by ZnS/SiO<sub>2</sub> Synergistic Photoanode Coating

LI Jian-Hao SONG Han ZHANG Zheng-Yan PAN Zhen-Xiao\* ZHONG Xin-Hua\*

(Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** The synergistic photoanode coating strategy was applied to inhibit the charge recombination processes at the photoanode/electrolyte interface and improve the photovoltaic performance of Zn-Cu-In-Se (ZCISE) quantum dot-sensitized solar cells (QDSC). On the surface of ZCISE QD-sensitized photoanode, ZnS and SiO<sub>2</sub> layers were successively coated by the solution route to form double passivation coating layers. This double-layer treatment offers more effective charge recombination inhibition than the traditional ZnS single coating layer, thus obtaining higher photovoltaic performance for the resulting QDSC. The results indicated that with the coating of ZnS/SiO<sub>2</sub> double passivation layers, the efficiency was increased from 12.17% corresponding to cells with the traditional single ZnS coating to 13.23%. This is mainly due to the effective inhibition of the charge recombination processes at the photoanode/electrolyte interface, and the charge collection efficiency is improved accordingly.

**Keywords:** quantum dot-sensitized solar cells; photoanode; surface passivation; charge recombination

## 0 引言

量子点敏化太阳能电池(QDSC)是以半导体纳米晶(即通称的量子点)作为吸光材料的第三代新型

太阳电池。由于量子点(QD)具有高的摩尔消光系数和多激子效应等突出优势, QDSC 有望成为一种具有强竞争力的新型太阳电池<sup>[1-4]</sup>。近年来, I - III - VI 族量子点吸光材料以其吸光系数高、带隙窄和不含

收稿日期: 2021-07-13。收修改稿日期: 2021-11-25。

国家自然科学基金(No.51732004, 22075090, 21805093, 21975083)和广州市科技计划项目(No.201904010178)资助。

\*通信联系人。E-mail: zxpan@scau.edu.cn, zhongxh@scau.edu.cn

Pb和Cd高毒性元素等突出优势受到了广泛的关注<sup>[5-9]</sup>。当前,基于I-III-VI族量子点的QDSC效率已经达到15%以上<sup>[7]</sup>,但与其理论效率44%相比还存在较大的差距。制约效率的一个重要原因是光生载流子在传输过程中的复合损失严重,导致电荷收集效率低,进而影响电池效率,尤其是开路电压和填充因子2个参数<sup>[10-11]</sup>。

限制QDSC性能提升的关键因素是发生在界面上的电荷复合损失<sup>[12]</sup>。量子点自身存在大量的表面缺陷态,这些缺陷会成为非辐射复合中心而湮灭光生载流子。此外,量子点在TiO<sub>2</sub>膜上负载量相对较低,表面覆盖率不足50%,这意味着TiO<sub>2</sub>表面存在大量裸露部分,这些裸露部分直接与电解液接触,容易导致TiO<sub>2</sub>中的光生电子被电解液捕获<sup>[13]</sup>。为了抑制电荷复合过程,最常用的方法是在量子点敏化的光阳极表面包覆薄的宽带隙钝化层。其中,ZnS是QDSC中最常用的表面包覆材料,其不仅可以钝化量子点的表面缺陷态,而且还可以在光阳极与电解液界面上形成势垒层,有效阻挡电子传输到电解液中。除此之外,一些宽带隙的金属氧化物如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO等也被用于光阳极的表面钝化层<sup>[14-17]</sup>,作用机理同样是在光阳极表面形成势垒,阻挡量子点或TiO<sub>2</sub>中的光生电子与电解液复合。

除了在光阳极表面进行单一钝化层的包覆,已有研究表明通过双钝化层的包覆处理可以更有效地抑制界面电荷复合过程。Liu等在CdS/CdSe量子点敏化的光阳极表面依次包覆ZnS、SiO<sub>2</sub>,形成ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层,电荷收集效率得到提高,相应地将CdS/CdSe QDSC的效率从包覆单钝化层ZnS的3.51%提高至双钝化层的4.91%<sup>[3]</sup>。Zhao等通过在CdSeTe量子点敏化的光阳极表面沉积ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层,有效地抑制了光阳极界面上的电荷复合,从而使CdSeTe QDSC的效率从6.93%提升到8.21%,同时器件的稳定性也得到显著提高<sup>[18]</sup>。光阳极表面包覆了双钝化层后,TiO<sub>2</sub>和量子点与电解液直接接触的几率大大减少,从而降低了电子与电解液发生复合的可能性<sup>[18]</sup>。

以上研究结果表明,ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层对于电荷复合的抑制效果比单一ZnS钝化层更为有效,且电池器件的稳定性进一步提高。但遗憾的是,文献报道中使用ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层抑制电荷复合多用于II-VI族的Cd类量子点吸光材料体系,而对于目前电池效率更高的I-III-VI族量子点材料体系却未见

报道。基于这一问题,我们旨在开发适用于I-III-VI族量子点吸光材料体系的光阳极双钝化层包覆,提高基于I-III-VI族量子点的QDSC效率。我们采用ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层包覆Zn-Cu-In-Se(ZCISE)量子点敏化后的光阳极。结果表明,通过对包覆层组成结构的合理设计,ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层在单一ZnS钝化层的基础上更为有效地抑制了电荷复合过程,提高了电荷收集效率,电池效率得到明显提升。

## 1 实验部分

### 1.1 ZCISE量子点的合成

ZCISE量子点采用本课题组之前报道的方法合成<sup>[19]</sup>。首先将1.0 mmol Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、1.0 mL油胺(OAm)和9.0 mL十八烯(ODE)置于三口烧瓶中,在N<sub>2</sub>气氛中加热至130℃使Zn(OAc)<sub>2</sub>完全溶解,制备出Zn前驱体溶液。将0.5 mmol硒粉超声溶解于0.4 mL二苯基膦(DPP)和0.5 mL OAm的混合溶液中,制备出DPP-Se前驱体溶液。

将0.14 mmol CuI、0.20 mmol In(OAc)<sub>3</sub>、3.0 mL OAm、4.0 mL ODE和0.8 mL Zn前驱体溶液置于三颈烧瓶中,在N<sub>2</sub>保护下加热至180℃,然后快速注入0.9 mL DPP-Se前驱体溶液,反应3 min后停止加热,自然冷却至室温。将量子点溶液分散在石油醚中,加入适量乙醇直至产生沉淀,离心纯化后获得油溶性ZCISE量子点,重新分散于10.0 mL二氯甲烷中备用。之后用巯基丙酸(MPA)作为配体交换试剂,通过配体交换获得MPA包覆的水溶性ZCISE量子点。最终将MPA包覆的量子点分散于2.0 mL去离子水中,滴加10.0 μL MPA,并用10%的NaOH调节溶液pH=10.0。

### 1.2 光阳极的制备

TiO<sub>2</sub>介孔膜是通过丝网印刷方法将P25浆料涂布到FTO导电玻璃上制备,具体步骤参照本课题组之前的报道<sup>[20]</sup>。移取50.0 μL上述制备的量子点水相溶液,滴加到TiO<sub>2</sub>膜上,将膜在60℃烘箱中放置2 h左右直至吸附饱和,然后依次用去离子水和乙醇冲洗膜表面残留的量子点溶液,并用吹风机吹干,完成量子点敏化吸附过程。之后进行光阳极表面钝化层包覆处理。首先是ZnS层的包覆,将量子点敏化的光阳极膜交替浸泡于0.1 mol·L<sup>-1</sup> Zn(OAc)<sub>2</sub>甲醇溶液和0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S水溶液中,每次浸泡时间为1 min,浸泡后用去离子水和乙醇冲洗后吹干,完成一次ZnS包覆循环。通过控制不同的包覆循环次

数得到不同的 ZnS 包覆层厚度。包覆完 ZnS 层之后,将光阳极浸泡于含  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  正硅酸乙酯溶液 (TEOS, 溶剂组成为体积比 5:1 的乙醇和水) 中,通过 TEOS 的水解得到  $\text{SiO}_2$  包覆层。 $\text{SiO}_2$  包覆层厚度通过控制浸泡时间得以调控,最终得到 ZnS/ $\text{SiO}_2$  双钝化层修饰的量子点敏化光阳极膜。

### 1.3 电池的组装

将光阳极和对电极用燕尾夹组装在一起,在两者之间的空隙注入  $10.0 \text{ } \mu\text{L}$  聚硫电解液 (将  $2.40 \text{ g Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.32 \text{ g}$  硫粉、 $0.10 \text{ g}$  KCl 溶解于  $5.0 \text{ mL}$  去离子水中),完成电池的组装。 $\text{Cu}_2\text{S}$ /黄铜片和氮掺杂介孔碳/钛网 (NMC/Ti) 对电极参考文献<sup>[7,21]</sup>制备。

### 1.4 实验仪器与表征

UV-Vis 吸收光谱由 Shimadzu UV-2600 紫外可见分光光度计测得。X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 X 射线光电子能谱仪 (Escalab 250xi) 进行测试。电池的光电转换效率与稳定功率输出 (SPO) 在 AM 1.5G 标准模拟太阳光下测得,测试系统由 Keithley 2400 数字源表及配有  $300 \text{ W}$  氙灯的 Oriel 91160 太阳光模拟器组成,光源辐照强度为  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,用 NREL 认证的标准硅电池进行校准,电池的有效面积为  $0.235 \text{ cm}^2$ 。透射电镜 (TEM) 照片由工作电压为  $200 \text{ kV}$  的 Talos F200S 透射电子显微镜获得。电化学阻抗谱 (EIS) 在 Zahner Zennium 电化学工作站上测得,

测试在暗态下进行,扰动电压为  $20 \text{ mV}$ ,扫描频率范围为  $0.1 \text{ Hz} \sim 1.0 \text{ MHz}$ 。开路电压衰减在 Zahner Zennium 电化学工作站上测试,以 Zahner PP211 控制的白光 LED 作为光源,光照强度为  $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnS 和 $\text{SiO}_2$ 层包覆光阳极表面

如图 1a 所示,量子点敏化的光阳极制备包括量子点吸附沉积以及 ZnS/ $\text{SiO}_2$  钝化层包覆 2 个主要过程。首先,采用热注射法合成 ZCISE 量子点,通过配体交换获得 MPA 包覆的水溶性 ZCISE 量子点。量子点吸附沉积到  $\text{TiO}_2$  介孔膜表面后,采用连续离子层吸附反应法 (SILAR) 包覆 ZnS 钝化层,通过不同的包覆循环次数得到不同厚度的 ZnS 层。随后将其置于 TEOS 溶液中进行  $\text{SiO}_2$  包覆处理, $\text{SiO}_2$  层的厚度由浸泡时间决定。为描述方便,将通过 SILAR 方法得到的不同厚度 ZnS 层简称为  $n\text{ZnS}$ , $n$  代表 SILAR 的循环次数;不同浸泡时间所获得的  $\text{SiO}_2$  层简称为  $m\text{SiO}_2$ , $m \text{ min}$  代表 TEOS 水解沉积的时间。例如将经过 3 个 ZnS 包覆循环之后再通过 TEOS 水解  $m \text{ min}$  沉积  $\text{SiO}_2$  层获得的样品简称为  $3\text{ZnS}/m\text{SiO}_2$ 。为了证明 ZnS/ $\text{SiO}_2$  双钝化层成功包覆在光阳极膜表面,我们采用了 TEM 进行观测验证。从图 1b、1c 中的高分辨 TEM (HRTEM) 照片中可以看出,量子点与  $\text{TiO}_2$  表面都显示出均匀包覆的无定形层,证实了 ZnS/ $\text{SiO}_2$  层成功

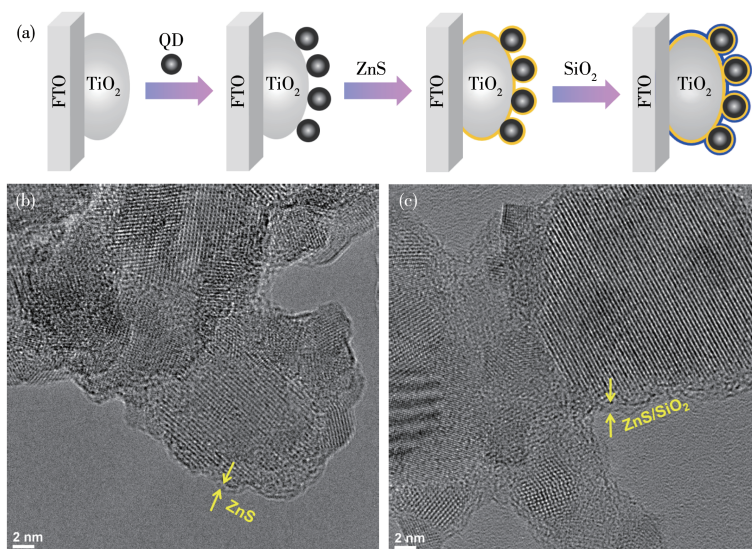


图1 (a) ZnS 和  $\text{SiO}_2$  薄层依次在 ZCISE 量子点敏化  $\text{TiO}_2$  膜表面沉积示意图; 包覆 3ZnS (b) 和 3ZnS/60 $\text{SiO}_2$  (c) 后的 ZCISE 量子点敏化  $\text{TiO}_2$  膜的 HRTEM 照片

Fig.1 (a) Schematic showing the sequential overcoating of ZnS and  $\text{SiO}_2$  thin layers around the ZCISE QD-sensitized  $\text{TiO}_2$  film electrode; HRTEM images of ZCISE QD-sensitized  $\text{TiO}_2$  film electrodes overcoated by 3ZnS (b) and 3ZnS/60 $\text{SiO}_2$  (c)



包覆在光阳极表面。经过 3 个 ZnS 包覆循环后得到的 ZnS 层厚度约为 0.5 nm, 3ZnS/60SiO<sub>2</sub> 层的总厚度约为 1.1 nm, 相应的 SiO<sub>2</sub> 层厚度约为 0.6 nm。

为了进一步证实量子点敏化光阳极表面包覆的无定型层为 ZnS/SiO<sub>2</sub>, 我们采用 XPS 对 TiO<sub>2</sub>/QD、TiO<sub>2</sub>/QD/3ZnS 和 TiO<sub>2</sub>/QD/3ZnS/60SiO<sub>2</sub> 三种最优条件下的光阳极进行测定。图 2a 是 Ti2p 的 XPS 谱图, 可以看到 Ti2p 的峰强度随着 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 层的包覆逐渐降低。这主要是由于 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 层包覆后对于 Ti2p 信号产生了阻隔作用, 这也证明了 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 层依次包覆在了光阳极表面。图 2b 和 2c 分别是 Zn2p 和

S2p 的 XPS 曲线, 由于 ZCISE 量子点中存在 Zn 元素, 量子点表面配体 MPA 中存在 S 元素, 因此 TiO<sub>2</sub>/QD 中也出现了 Zn2p 和 S2p 的信号。但 Zn2p 和 S2p 的峰强度都随着 ZnS 的包覆显著增强, 证明了 ZnS 层包覆在了光阳极表面, 而在包覆 SiO<sub>2</sub> 层后信号强度又出现了下降, 表明 SiO<sub>2</sub> 的成功包覆阻隔了 Zn2p 和 S2p 的信号, 这进一步证明了 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 层依次包覆在了光阳极表面。图 2d 是 Si2p 的 XPS 曲线, 可以看到 Si2p 的信号只出现在 TiO<sub>2</sub>/QD/3ZnS/60SiO<sub>2</sub> 中, 这直接证明了 SiO<sub>2</sub> 层的存在。通过这一结果可以充分证明 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 层包覆在 TiO<sub>2</sub>/QD 光阳极表面。

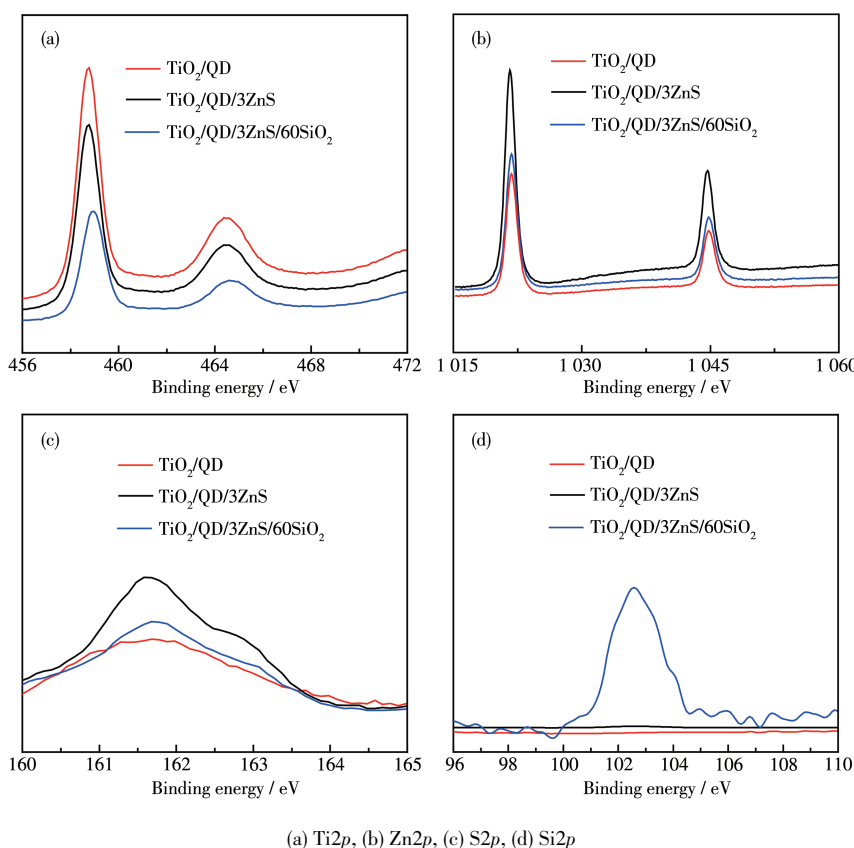


图2 TiO<sub>2</sub>/QD、TiO<sub>2</sub>/QD/3ZnS 和 TiO<sub>2</sub>/QD/3ZnS/60SiO<sub>2</sub> 光阳极的 XPS 谱图

Fig.2 XPS spectra of TiO<sub>2</sub>/QD, TiO<sub>2</sub>/QD/3ZnS, and TiO<sub>2</sub>/QD/3ZnS/60SiO<sub>2</sub> photoanodes

## 2.2 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 层厚度优化设计

根据文献报道, QDSC 中一般需要经过 5 个 ZnS 包覆循环的电池效率才能够达到最优<sup>[4]</sup>。为了获得本体系中最佳 ZnS 层厚度, 我们首先研究了不同 ZnS 包覆循环次数对电池性能的影响。对不同 ZnS 包覆循环次数对应的 QDSC 在 1 个标准太阳光下进行了性能测试, 每个条件测试了 5 个平行器件, 对应的平均电池性能参数如表 1 所示(其中,  $J_{sc}$ : 短路电流密度,  $V_{oc}$ : 开路电压, FF: 填充因子, PCE: 光电转换效

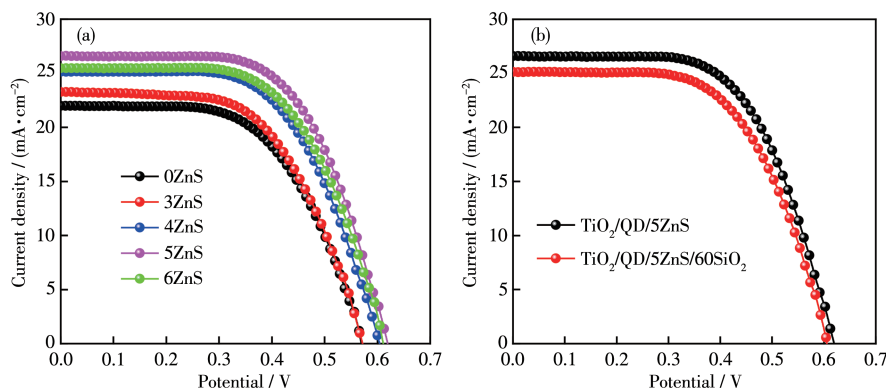
率), 相应最佳性能的电池电流-电压( $J$ - $V$ )曲线如图 3a 所示。与文献报道的结论相一致, 5 次 ZnS 包覆循环对应的电池光电转换效率达到最优, 为 10.07%。电池性能提高的原因是 ZnS 的包覆降低了量子点表面缺陷态密度, 同时有效隔离了光阳极膜与电解液的直接接触, 抑制了电池中的电荷复合过程。而过厚的 ZnS 钝化层会形成较厚的势垒层, 阻碍量子点产生的光生空穴被电解液有效捕获, 使电池效率下降。因此我们选用 5 次 ZnS 包覆循环作为



表1 光阳极表面不同包覆处理所组装的QDSC性能参数

Table 1 Photovoltaic parameters of QDSC with different surface treatments on photoanodes

| Photoanode                                          | $J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $V_{oc} / \text{V}$ | FF    | PCE / % |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|-------|---------|
| $\text{TiO}_2/\text{QD}$                            | 19.97                                       | 0.536               | 0.578 | 6.19    |
| $\text{TiO}_2/\text{QD}/3\text{ZnS}$                | 22.78                                       | 0.571               | 0.581 | 7.56    |
| $\text{TiO}_2/\text{QD}/4\text{ZnS}$                | 25.14                                       | 0.602               | 0.597 | 9.04    |
| $\text{TiO}_2/\text{QD}/5\text{ZnS}$                | 26.58                                       | 0.618               | 0.613 | 10.07   |
| $\text{TiO}_2/\text{QD}/6\text{ZnS}$                | 25.45                                       | 0.611               | 0.602 | 9.36    |
| $\text{TiO}_2/\text{QD}/5\text{ZnS}/60\text{SiO}_2$ | 25.13                                       | 0.601               | 0.604 | 9.12    |

图3 不同ZnS包覆循环次数(a)及5ZnS和5ZnS/60SiO<sub>2</sub>(b)包覆层所组装的QDSC的J-V曲线Fig.3 J-V curves of the assembled QDSC with different cycles of ZnS layers (a), and with 5ZnS and 5ZnS/60SiO<sub>2</sub> coating layers (b)

单一钝化层包覆的最优条件,即 $\text{TiO}_2/\text{QD}/5\text{ZnS}$ 。根据文献报道,含Cd量子点体系中在最优厚度的ZnS基础上沉积60 min的 $\text{SiO}_2$ 能够进一步提高电池效率<sup>[18]</sup>。我们同样对ZCISE量子点敏化的光阳极进行了5ZnS/60SiO<sub>2</sub>双层包覆。但遗憾的是,如图3b与表1所示,在I-III-VI族量子点吸光材料体系中,在5次ZnS包覆循环的基础上再通过TEOS水解60 min沉积 $\text{SiO}_2$ 钝化层,电池效率并没有提升,反而有所下降。可能的原因是II-VI族量子点与I-III-VI族量子点在能级结构上存在差异,因而相同的表面包覆层产生了不同的作用效果。因此,在I-III-VI族量子点材料体系中,需重新设计合适的ZnS和 $\text{SiO}_2$ 层厚度,使两者能够协调互补,实现更好地抑制界面电荷复合的效果。

为了探究ZnS/ $\text{SiO}_2$ 双钝化层中ZnS层的合适厚度即合适的包覆循环次数,采用控制变量法,先将包覆 $\text{SiO}_2$ 的时间统一设置为60 min,改变ZnS的包覆次数,最后根据最优的电池性能以确定最优的包覆ZnS条件。与前文操作一致, $\text{TiO}_2/\text{QD}$ 光阳极先后浸泡在 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{S}^{2-}$ 溶液中,改变ZnS包覆循环次数。在包覆ZnS层之后,将光阳极浸泡于配制好的TEOS水溶液中60 min包覆 $\text{SiO}_2$ 钝化层,从而得到目标光

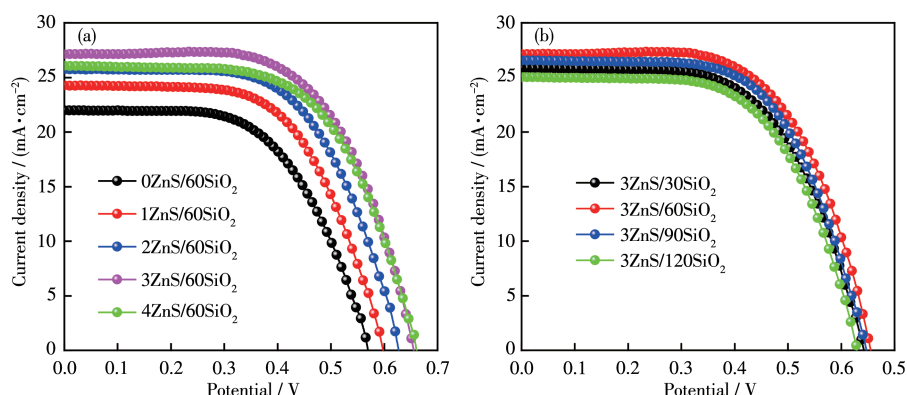
阳极( $\text{TiO}_2/\text{QD}/n\text{ZnS}/60\text{SiO}_2$ )并用于电池的组装。每个条件下的电池器件平均性能参数如表2所示,相应性能最佳的电池的J-V曲线如图4a所示。可以看出,在 $\text{SiO}_2$ 包覆时间固定的情况下,ZnS包覆循环次数对电池的性能具有重要的影响。随着循环次数的增加,电池的效率逐渐提升且在循环次数为3时达到最高(10.95%),与包覆单一钝化层ZnS的最佳结果相比,电池的效率提高接近1%。然而,当ZnS的包覆循环次数超过3时,对应的电池效率逐渐下降。这一结果表明,在ZnS层厚度适中的条件下,ZnS和 $\text{SiO}_2$ 可以产生协同钝化的效果,而过厚的ZnS层会阻碍光生空穴的提取,对电池的性能产生负面影响,因此在后续探究双钝化层的实验中采用3次ZnS包覆循环的方案。

在最优ZnS包覆循环次数(3次)条件下我们进一步优化了 $\text{SiO}_2$ 层包覆沉积时间,即探究 $\text{TiO}_2/\text{QD}/3\text{ZnS}/m\text{SiO}_2$ 目标光阳极最优的 $\text{SiO}_2$ 层厚度。 $\text{SiO}_2$ 层是由TEOS水解得到,因此可以通过改变水解时间来调整 $\text{SiO}_2$ 层的厚度。表3列出了不同 $\text{SiO}_2$ 沉积时间下QDSC的平均性能参数,图4b为对应的J-V曲线。可以看到, $\text{SiO}_2$ 层的厚度对电池性能同样也有重要影响。随着 $\text{SiO}_2$ 层沉积时间的延长,器件的光

表2 包覆不同 ZnS 层数的 QDSC 的性能参数

Table 2 Performance parameters of QDSC with different ZnS cycles

| Photoanode                                   | $J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $V_{oc} / \text{V}$ | FF    | PCE / % |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|-------|---------|
| TiO <sub>2</sub> /QD/0ZnS/60SiO <sub>2</sub> | 21.97                                       | 0.569               | 0.586 | 7.32    |
| TiO <sub>2</sub> /QD/1ZnS/60SiO <sub>2</sub> | 24.25                                       | 0.597               | 0.603 | 8.73    |
| TiO <sub>2</sub> /QD/2ZnS/60SiO <sub>2</sub> | 25.74                                       | 0.628               | 0.607 | 9.81    |
| TiO <sub>2</sub> /QD/3ZnS/60SiO <sub>2</sub> | 27.13                                       | 0.653               | 0.618 | 10.95   |
| TiO <sub>2</sub> /QD/4ZnS/60SiO <sub>2</sub> | 26.05                                       | 0.660               | 0.610 | 10.49   |

图4 (a) SiO<sub>2</sub>沉积时间为 60 min 时不同 ZnS 包覆循环次数所组装的 QDSC 的  $J$ - $V$  曲线; (b) 沉积不同时间的 SiO<sub>2</sub> 所组装 QDSC 的  $J$ - $V$  曲线Fig.4 (a)  $J$ - $V$  curves of QDSCs with different thicknesses of ZnS layers with a fixed SiO<sub>2</sub> deposition time of 60 min; (b)  $J$ - $V$  curves of QDSCs with different SiO<sub>2</sub> deposition times表3 包覆不同厚度 SiO<sub>2</sub> 层所组装的 QDSC 的性能参数Table 3 Performance parameters of the QDSC with different thicknesses of SiO<sub>2</sub> layers

| SiO <sub>2</sub> deposition time / min | $J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $V_{oc} / \text{V}$ | FF    | PCE / % |
|----------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|-------|---------|
| 30                                     | 25.84                                       | 0.641               | 0.600 | 9.94    |
| 60                                     | 27.13                                       | 0.653               | 0.618 | 10.95   |
| 90                                     | 26.56                                       | 0.647               | 0.614 | 10.55   |
| 120                                    | 25.02                                       | 0.633               | 0.606 | 9.59    |

伏性能先升高后降低,并在沉积时间为 60 min 时器件的效率达到最高。从实验结果中可以得出,合适厚度的 ZnS 层与 SiO<sub>2</sub> 层可以产生协同作用,共同抑制电池的电荷复合过程,提升电池的效率。因此,在 TiO<sub>2</sub>/QD 表面沉积 3 层 ZnS 后再水解沉积 SiO<sub>2</sub> 60 min 所制备的双钝化层为最优的光阳极制备条件。

### 2.3 ZnS/SiO<sub>2</sub> 双钝化层对电池性能提升的机制

从上述结果中可以看出,不同包覆条件对器件短路电流密度( $J_{sc}$ )值的影响较大。为了揭示  $J_{sc}$  差异的原因,我们对单一 ZnS 包覆和 ZnS/SiO<sub>2</sub> 双层包覆的 2 种电池进行了外量子效率(EQE)测试,结果如图 5a 所示。可以看出双钝化层对应电池的 EQE 值较单一 ZnS 钝化层更高,这与图 5b 中的  $J$ - $V$  曲线所得

到的短路电流结果相一致。EQE 的计算公式为  $\text{EQE} = \eta_{\text{LHE}} \varphi_{\text{inj}} \eta_{\text{cc}}$ , 其中  $\eta_{\text{LHE}}$  代表光捕获效率,  $\varphi_{\text{inj}}$  表示电子注入效率,  $\eta_{\text{cc}}$  是电荷收集效率。图 5c 是 2 种光阳极膜的吸收光谱,可以看到二者在光吸收方面的差别很小,说明不同的钝化层处理对光捕获效率的影响较小。由于在双钝化层及单钝化层体系中量子点均是直接沉积在 TiO<sub>2</sub> 基底的表面,电子注入效率在 2 个体系中不会有显著差别,这在文献报道中也予以了证实<sup>[18]</sup>。因此我们可以推断,双钝化层对 EQE 值的提升效果主要归因于对电荷收集效率的提升,这在接下来的讨论中将进一步验证。此外,为测试器件光电流输出的稳定性,我们进行了 SPO 的测试。图 5d 显示了单一钝化层和双钝化层包覆

的电池器件在其最大功率点的稳态电流输出测试, 2种电池均表现出稳定的光电流输出, 说明电池在连续光照下具有良好的稳定性。

为了进一步验证双钝化层对电荷复合的抑制作用, 我们通过EIS测试表征 QDSC 中电子的复合动力学过程, 测试了施加偏压从  $-0.35$  到  $-0.65$  V 所对应的电池器件的 EIS 谱图。采用标准拟合等效电路

$R_s(C_\mu R_{\text{rec}})(C_{\text{CE}} R_{\text{CE}})$  对所得到的 Nyquist 图进行拟合分析, 其中  $R_s$  为器件串联电阻,  $C_\mu$  为光阳极/电解液界面的化学电容,  $R_{\text{rec}}$  为光阳极/电解液界面的复合阻抗,  $C_{\text{CE}}$  为电解液和对电极界面的化学电容,  $R_{\text{CE}}$  表示电解液和对电极界面的电荷传输阻抗。图 6a 为  $C_\mu$  随偏压变化的曲线, 可以看到不同表面处理条件下所制备的器件具有相似的  $C_\mu$ 。在 QDSC 中,  $C_\mu$  与

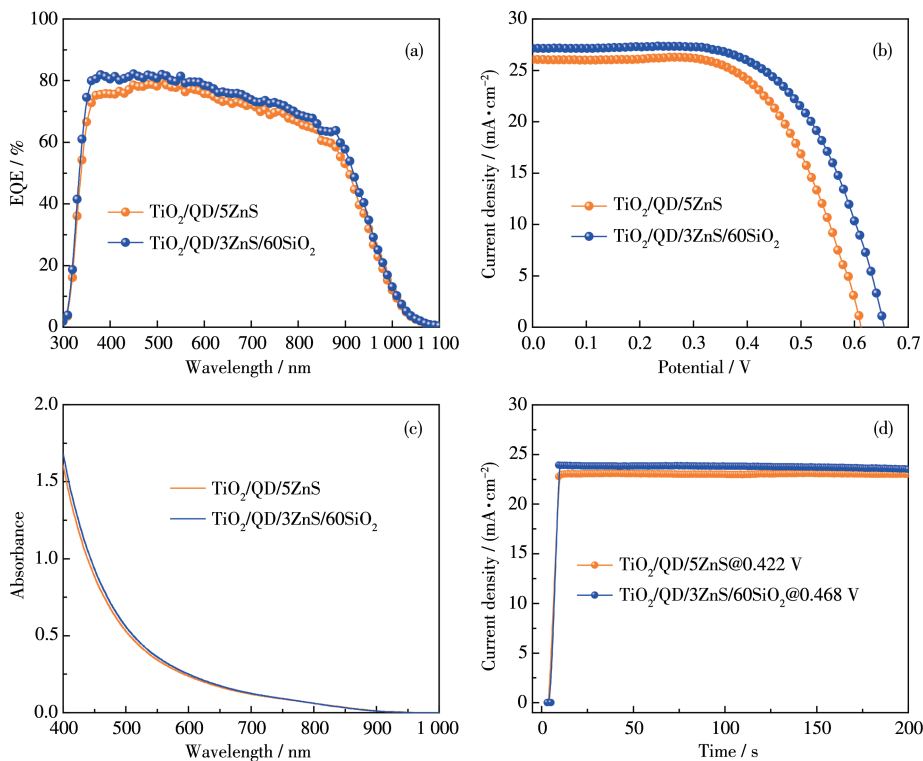


图5 单一钝化层和双钝化层包覆 QDSC 的(a) EQE 曲线、(b)  $J$ - $V$  曲线、(c) 吸收光谱和(d) SPO 曲线

Fig.5 (a) EQE curves, (b)  $J$ - $V$  curves, (c) absorption spectra, and (d) SPO curves of QDSC coated with single and double passivation layers

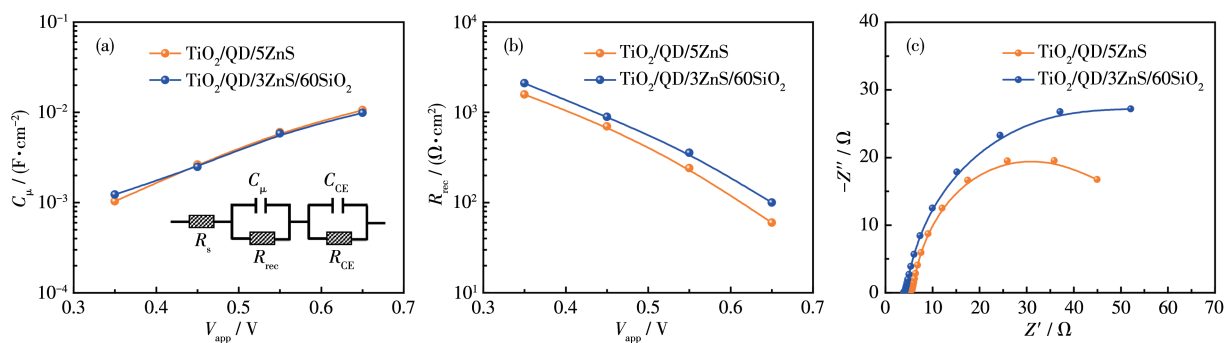


图6 不同处理条件下 QDSC 的电化学表征: (a) 不同偏压下的  $C_\mu$  及模拟等效电路(插图); (b) 不同偏压下的  $R_{\text{rec}}$ ; (c) 偏压为  $-0.65$  V 时 QDSC 的 Nyquist 图

Fig.6 Electrochemistry characterization of QDSC based on different treatments: (a) dependence of  $C_\mu$  on the applied forward bias and the equivalent circuit (Inset); (b) dependence of  $R_{\text{rec}}$  on the applied forward bias; (c) Nyquist curves of QDSC at the forward bias of  $-0.65$  V



TiO<sub>2</sub>的费米能级位置有关,表明不同的包覆条件对TiO<sub>2</sub>的费米能级影响较小。 $R_{\text{rec}}$ 值的大小与电荷复合速率直接相关。 $R_{\text{rec}}$ 值越大代表电荷复合发生的概率越小,从而可以提高光生载流子的收集效率。图6b是 $R_{\text{rec}}$ 随施加偏压变化的曲线,从图中可以看出,ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层相比于单一ZnS钝化层可以明显提高器件的 $R_{\text{rec}}$ 值,从而有助于降低光阳极/电解液界面上的电荷复合几率。图6c为偏压-0.65 V时不同处理方式所制备器件的Nyquist曲线,从图中可以直观地看出,基于双钝化层器件的复合阻抗值明显高于单一钝化层器件,证明了经过双钝化层处理后能进一步抑制器件中的电荷复合过程,从而提升了电池性能。

为了进一步证实双钝化层可以更为有效地抑制器件中的电荷复合过程,我们对2种不同处理条件的QDSC进行了开路电压衰减(OCVD)测试。如图7a所示,包覆ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层相比于包覆ZnS单一钝化层的器件, $V_{\text{oc}}$ 衰减速度明显减慢。一般来

说,电压衰减的速率能够直接反映光阳极中的光生电子与电解液的复合速率,器件电压衰减速率越慢表示界面上电荷的复合速率越慢。此外,器件的光生电子寿命( $\tau_n$ )可以根据OCVD的结果来计算<sup>[9]</sup>,得到的电子寿命曲线如图7b所示,在相同的电压下,基于双钝化层的器件展现出更长的电子寿命,表明包覆双钝化层后电子被电解液捕获的几率显著降低,电荷复合过程得到了明显的抑制,从而提升了电荷的收集效率,这与EIS测试得到的结果相一致。

根据文献报道,以钛网负载的氮掺杂介孔碳(NMC/Ti)作为对电极用于组装QDSC可获得更优异的光伏性能<sup>[21]</sup>。因此,在单一ZnS钝化层与ZnS/SiO<sub>2</sub>双钝化层各自最优的条件下,我们将Cu<sub>2</sub>S/黄铜片对电极替换为NMC/Ti对电极组装QDSC,相应的 $J-V$ 曲线如图8所示。基于双钝化层的QDSC获得了13.23%( $J_{\text{sc}}=25.80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{\text{oc}}=0.789 \text{ V}$ ,  $\text{FF}=0.650$ )的效率,明显高于单一ZnS钝化层对应的12.17%( $J_{\text{sc}}=25.14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{\text{oc}}=0.753 \text{ V}$ ,  $\text{FF}=0.643$ )。

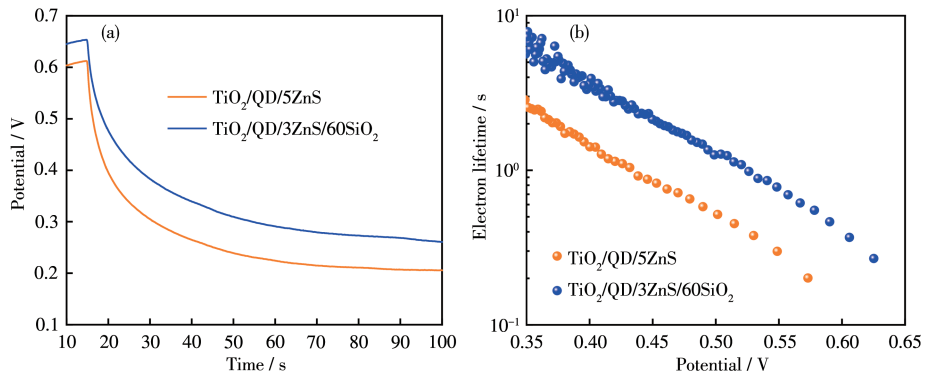


图7 两种电池的(a) 开路电压衰减曲线和(b) 电子寿命曲线

Fig.7 Open-circuit voltage decay (a) and calculated electron lifetime (b) curves of the two cells

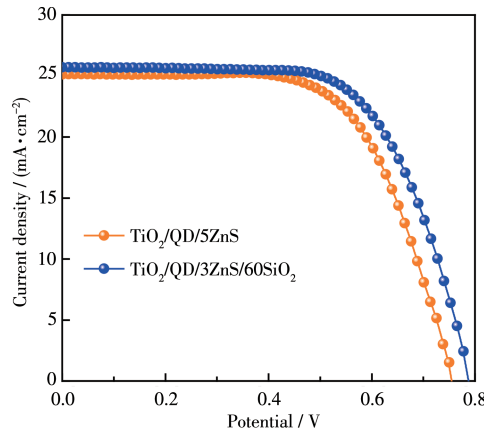


图8 基于NMC/Ti对电极条件下包覆5ZnS和3ZnS/60SiO<sub>2</sub>的QDSC的 $J-V$ 曲线

Fig.8  $J-V$  curves of QDSCs coated with 5ZnS and 3ZnS/60SiO<sub>2</sub> based on NMC/Ti counter electrodes

### 3 结 论

采用 ZnS/SiO<sub>2</sub> 双钝化层包覆的策略提升基于 I-III-VI 族量子点 QDSC 的光伏性能。在 ZCISe 量子点敏化的光阳极表面先后包覆 ZnS/SiO<sub>2</sub> 双钝化层, 详细优化了不同钝化层的包覆条件, 最终获得了最优的电池性能。结果表明, 经过条件的系统性优化, 双钝化层表面包覆处理相比于传统单一的 ZnS 表面处理能够更有效地抑制 ZCISe QDSC 中的电荷复合过程, 显著提升了电荷收集效率, 将最终电池效率由 12.17% 提高到 13.23%。

### 参考文献:

- [1] Huang F, Zhang Q F, Xu B K, Hou J, Wang Y, Massé R C, Peng S L, Liu J S, Cao G Z. A Comparison of ZnS and ZnSe Passivation Layers on CdS/CdSe Co-sensitized Quantum Dot Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*(38):14773-14780
- [2] Zhang Z L, Chen Z H, Yuan L, Chen W J, Yang J F, Wang B, Wen X M, Zhang J B, Hu L, Stride J A, Conibeer G J, Patterson R J, Huang S. A New Passivation Route Leading to over 8% Efficient PbSe Quantum-Dot Solar Cells via Direct Ion Exchange with Perovskite Nanocrystals. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(41):1703214
- [3] Liu J, Liu J Q, Wang C L, Ge Z W, Wang D L, Xia L X, Guo L, Du N, Hao X T, Xiao H D. A Novel ZnS/SiO<sub>2</sub> Double Passivation Layers for the CdS/CdSe Quantum Dots Co-sensitized Solar Cells Based on Zinc Titanium Mixed Metal Oxides. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2020**, *208*:110380
- [4] Zhang H, Fang W J, Wang W R, Qian N S, Ji X H. Highly Efficient Zn-Cu-In-Se Quantum Dot-Sensitized Solar Cells through Surface Capping with Ascorbic Acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(7):6927-6936
- [5] Regulacio M D, Han M Y. Multinary I-III-VI<sub>2</sub> and I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> Semiconductor Nanostructures for Photocatalytic Applications. *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*(3):511-519
- [6] Du J, Singh R, Fedin I, Fuhr A S, Klimov V I. Spectroscopic Insights into High Defect Tolerance of Zn:CuInSe<sub>2</sub> Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *Nat. Energy*, **2020**, *5*(5):409-417
- [7] Song H, Lin Y, Zhang Z Y, Rao H S, Wang W R, Fang Y P, Pan Z X, Zhong X H. Improving the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells beyond 15% via Secondary Deposition. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(12):4790-4800
- [8] Wang G S, Wei H Y, Shi J J, Xu Y Z, Wu H J, Luo Y H, Li D M, Meng Q B. Significantly Enhanced Energy Conversion Efficiency of CuInS<sub>2</sub> Quantum Dot Sensitized Solar Cells by Controlling Surface Defects. *Nano Energy*, **2017**, *35*:17-25
- [9] Zhang L L, Pan Z X, Wang W, Du J, Ren Z W, Shen Q, Zhong X H. Copper Deficient Zn-Cu-In-Se Quantum Dot Sensitized Solar Cells for High Efficiency. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(40):21442-21451
- [10] Zhao K, Pan Z X, Zhong X H. Charge Recombination Control for High Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*(3):406-417
- [11] Mora-Seró I. Current Challenges in the Development of Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*(33):2001774
- [12] Tétreault N, Horváth E, Moehl T, Brillet J, Smajda R, Bungener S, Cai N, Wang P, Zakeeruddin S M, Forró L, Magrez A, Grätzel M. High-Efficiency Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Fast Charge Extraction through Self-Assembled 3D Fibrous Network of Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanowires. *ACS Nano*, **2010**, *4*(12):7644-7650
- [13] Mora-Seró I, Giménez S, Fabregat-Santiago F, Gómez R, Shen Q, Toyoda T, Bisquert J. Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*(11):1848-1857
- [14] Shalom M, Dor S, Rühle S, Grinis L, Zaban A. Core/CdS Quantum Dot/Shell Mesoporous Solar Cells with Improved Stability and Efficiency Using an Amorphous TiO<sub>2</sub> Coating. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(9):3895-3898
- [15] Roelofs K E, Brennan T P, Dominguez J C, Bailie C D, Margulis G Y, Hoke E T, McGehee M D, Bent S F. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Recombination Barrier Layers Deposited by Atomic Layer Deposition in Solid-State CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*(11):5584-5592
- [16] Prasittichai C, Avila J R, Farha O K, Hupp J T. Systematic Modulation of Quantum (Electron) Tunneling Behavior by Atomic Layer Deposition on Nanoparticulate SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Photoanodes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(44):16328-16331
- [17] Tachan Z, Hod I, Shalom M, Grinis L, Zaban A. The Importance of the TiO<sub>2</sub>/Quantum Dots Interface in the Recombination Processes of Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*(11):3841-3845
- [18] Zhao K, Pan Z X, Mora-Seró I, Cánovas E, Wang H, Song Y, Gong X Q, Wang J, Bonn M, Bisquert J, Zhong X H. Boosting Power Conversion Efficiencies of Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells beyond 8% by Recombination Control. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(16):5602-5609
- [19] Zhang L L, Rao H S, Pan Z X, Zhong X H. ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Alloy Passivation Layer for High-Efficiency Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(44):41415-41423
- [20] Du J, Du Z L, Hu J S, Pan Z X, Shen Q, Sun J K, Long D H, Dong H, Sun L, Zhong X H, Wan L J. Zn-Cu-In-Se Quantum Dot Solar Cells with a Certified Power Conversion Efficiency of 11.6%. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(12):4201-4209
- [21] Song H, Lin Y, Zhou M S, Rao H S, Pan Z X, Zhong X H. Zn-Cu-In-S-Se Quinary "Green" Alloyed Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells with a Certified Efficiency of 14.4%. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(11):6137-6144