

基于量子点涂料的柔性光阳极及碳基对电极的制备和优化

童晶¹ 方文娟¹ 嵇小荷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:首先制备出量子点(QDs)/TiO₂涂料,分别采用丝网印刷法与刀刮法将涂料涂覆于ITO/PET柔性基底上,结果表明刀刮法制备量子点敏化太阳电池(QDSCs)效果更佳,且具有普适性。基于铜片对电极所组装的ZnCuInSe,CdSe和CdSeTe量子点半柔性QDSCs最高效率分别达2.83%,2.46%和1.99%。另外,我们对石墨纸进行表面化学修饰以提高亲水性,再通过简单的连续离子交换吸附法(SILAR)在石墨纸上负载Cu_xS纳米粒子,制备出Cu_xS/GP柔性对电极,进一步组装成全柔性QDSCs,获得了2.13%光电转化效率。

关键词:碳;量子点;涂料;柔性光阳极;柔性对电极;量子点敏化太阳电池

中图分类号:O614.6 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2018)11-2000-09

DOI:10.11862/CJIC.2018.252

Preparation and Optimization of Flexible Quantum Dot Paste Based Photoanodes and Carbon Based Counter Electrodes

TONG Jing¹ FANG Wen-Juan¹ JI Xiao-He¹ ZHAO Qing-Fei^{*2} ZHANG Hua^{*1}

(¹Shanghai Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, School of Chemistry and Molecular Engineering,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(²Chemistry Department, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: The pastes containing quantum dot (QDs)/TiO₂ were first synthesized, and then screen printing and doctor blading were employed for coating the pastes onto ITO/PET flexible substrates. The results show that doctor blading was universal and more effective to obtain high efficiency quantum dot sensitized solar cell (QDSCs). The assembled ZnCuInSe, CdSe and CdSeTe semi-flexible QDSCs obtained high conversion efficiencies of 2.83%, 2.46% and 1.99% respectively when brass-based counter electrodes (CEs) were used. Furthermore, surface chemical modification was first carried out on graphite paper (GP) to improve the hydrophilicity, then Cu_xS nanoparticles were grown on GP via successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR). The as-prepared flexible Cu_xS/GP CEs exhibited satisfactory performance and the assembled fully flexible ZnCuInSe QDSCs obtained high efficiency of 2.13%.

Keywords: carbon; quantum dot; paste; flexible photoanode; flexible counter electrode; quantum dot sensitized solar cell

量子点(QDs)是一种无机半导体纳米材料,具有连续可调的吸收光谱、优良的光稳定性、较窄的发光光谱^[1],因此,量子点作为光吸收剂在太阳电池中

有广阔的应用前景。量子点敏化太阳电池(QDSCs)从染料敏化太阳电池(DSSCs)发展而来,具有典型的“三明治”结构,由光阳极、对电极和电解质三部分

收稿日期:2018-06-26。收修改稿日期:2018-09-05。

上海市自然科学基金(No.18ZR1409200)资助项目。

*通信联系人。E-mail:zhaoqf@shnu.edu.cn,zhanghjy@ecust.edu.cn

组成。近 5 年来, QDSCs 的效率从不足 5% 发展到超过 12%^[2-4]。然而, 性能良好的 QDSCs 都是基于氟掺杂二氧化锡(FTO)导电玻璃基底的光阳极, 而柔性 QDSC 的研究成果十分有限, 效率显著低于刚性 QDSC, 也低于柔性 DSSC。在 QDSC 中用柔性基底替换 FTO, 不仅可以减轻重量和成本, 还可以构筑柔性 QDSC, 从而潜在地应用于便携式电子设备和可穿戴仪器设备等^[5-6]。目前柔性 QDSC 效率低很大程度上受限于柔性电极, 包括光阳极和对电极的制备和使用。

常用的柔性基底有铟锡氧化物(ITO)/聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)^[7], 钨锡氧化物(ITO)/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料基底^[8], 石墨纸(GP)^[9]以及金属箔片和钛线(Ti)^[10-11]等, 其中, ITO/PET 和 ITO/PEN 具有优异的柔韧性、良好的透光性、导电性和稳定的电化学活性, 是最常用的柔性基底^[12-14]。但该基底最大缺陷在于不能承受 150 ℃以上温度处理。Hagfeldt 等^[15]利用超过 200 kg·cm⁻² 的压力直接将预先制备好的 TiO₂ 纳米颗粒沉积在柔性导电基底上, 所组装 DSSC 效率达到了 5.5%。Miyasaka 等^[16]制备了无粘合剂的介孔 TiO₂ 浆料, 然后在 ITO-PEN 基底上通过刀刮法制得 TiO₂ 薄膜, 所得 DSSC 最高效率达到 5.8%。Durr 等^[17]随后开发了 lift-off 技术, 即 TiO₂ 先丝网印刷至金沉积的导电玻璃基底上, 高温烧结后再通过化学法溶解导电基底上的金层, 将分离的 TiO₂ 薄膜转移至塑料基底上。所组装的 DSSC 达到了 5.8% 的高效率, 但成本昂贵, 转移步骤复杂。以上关于 DSSCs 光阳极的研究结果证明了 ITO/PET 和 ITO/PEN 塑性基底的优异性能, 可潜在应用于柔性 QDSC 中。

我们知道在性能优异的 QDSCs 中, 基于 FTO/TiO₂ 的刚性光阳极膜需在 450~500 ℃下烧结^[18]以去除粘合剂中所含的有机添加剂, 该过程对电池的高转换效率至关重要。因此, 如何在低温条件下获得导电良好的多孔 TiO₂ 膜是我们使用 ITO/PET 等塑性基底制备光阳极及组装高效柔性 QDSC 所面临的挑战之一。目前在柔性 QDSC 光阳极制备方面已取得了初步成果。Huang^[19]首次采取膜转移方式, 将预先制备好的 TiO₂ 多孔膜转移到 ITO/PET 上, 避免了高温烧结过程, 制备出了高效的柔性 CdS/CdSe 光阳极, 最高效率达 3.47%。Pan^[20]采用低温水热法在 ITO/PET 膜上生长 ZnO 纳米棒, 然后吸附 CdS/CdSe QDs, 与 CoS 纳米阵列/石墨纸对电极组装后获得全

柔性 QDSC, 最高效率为 2.70%。Li^[21]以钛丝为基底生长氧化锌纳米片, 通过化学沉积法负载 CdS/CdSe 量子点, 获得了 3.40% 的光电转化效率。Du^[22]采用离子交换在编织钛网表面原位生长 ZnO/ZnSe/CdSe 纳米晶, 并以介孔碳/Ti 为对电极, 获得了 5.08% 的最高记录。但以上的制备工艺技术要求较高, 工艺复杂, 需要多步操作。另外相较于 TiO₂ 介孔材料, ZnO 纳米棒或纳米片的比表面积更小^[23], 因此降低了量子点在基底上的吸附量, 影响了光电转化效率。Du^[24]采用刀刮法在 ITO/PEN 制备的 TiO₂ 膜上负载 CdSe QDs, 使用泡沫镍为对电极, 获得了 3.55% 的光电转化效率。但此制备工艺未经过高温焙烧, 致使二氧化钛浆料中的有机添加剂未能去除, 从而影响膜的导电性, 同时, 附着在 ITO/PEN 膜上的半导体氧化物膜在弯曲时也容易断裂脱落下来^[25-26]。最重要的是, 此工艺仅限于制备 CdSe 敏化的柔性光阳极, 其它量子点, 如 CdSeTe 和 ZnCuInSe 则不能成功负载, 因而在通用性上具有极大的局限性。

目前柔性对电极的研究相对较少, 同样限制了柔性 QDSC 的发展。一般地, 高效 QDSC 大多基于铜箔或者 FTO 玻璃上负载 Cu_xS 的对电极。Cu_xS/黄铜具有良好的催化活性, 优异的导电性以及足够的机械弹性, 但易被聚硫电解质腐蚀^[24], 而 Cu_xS/FTO 对电极导电性差^[27], 另外, FTO 玻璃具有刚性和易碎特性, 不能用作柔性衬底。而石墨纸(GP)具有卓越柔韧性, 低成本, 高导电率等特点, 已经被应用于柔性对电极。其中, Que 等^[20]采用 CoS 纳米棒阵列/GP 对电极用于 QDSCs, 基于 CdS/CdSe 光阳极组装的全柔性 QDSCs 获得了 2.70% 的光电转化效率。Deng 等^[28]采用溶剂热法将 Cu_xS 纳米颗粒沉积在 GP 上, 基于刚性 CdS/CdSe 光阳极测得了 3.08% 的光电转化效率。但以上基于 GP 对电极制备方法较为复杂, 与水性电解质相容性有待于进一步提高, 同时与高效全柔性电池仍有很大的距离。

本文在前人工作基础上^[29]进一步改进柔性光阳极膜制备工艺, 不仅简单易操作, 技术含量低, 而且具有普适性。我们首先制备出 QDs/TiO₂ 涂料, 分别采用丝网印刷法与刀刮法将涂料涂覆于 ITO/PET 柔性基底上, 对比了 2 种工艺对电池性能的影响, 结果表明刀刮法电池性能最佳。对于刀刮法我们进一步地调节了 TiO₂ 和粘结剂的含量, 基于铜片对电极所组装的 ZnCuInSe 半柔性 QDSCs 最高效率达 2.83%, 并研究了此法的普适性, 分别制备出基于

CdSe 和 CdSeTe 量子点的柔性 QDSCs, 光电转化效率分别达到了 2.46% 和 1.99%。另外, 我们首先对石墨纸进行表面化学修饰以提高亲水性, 再通过简单的连续离子交换吸附法 (SILAR) 在石墨纸上负载 Cu_xS 纳米粒子, 制备出 Cu_xS/GP 柔性对电极, 进一步组装成全柔性 QDSCs, 获得了 2.13% 光电转化效率。

1 实验部分

1.1 化学试剂

油胺(OAm, 97%), 1-十八烯(ODE, 90%), 乙酸铟(In(OAc)₃, 99.99%), 乙酸锌(Zn(OAc)₂, 99.99%), 硒粉(Se, 99.99%), 砷粉(Te, 99.8%), 氧化镉(CdO, 99.99%), 三辛基膦(TOP, 90%), 甲醇(CH₃OH, 99%), 聚偏氟乙烯(PVDF) 均来自 Aldrich 公司。碘化铜(CuI, 99.998%), 油酸(OA, 90%), 松油醇(terpineol) 购买于 Alfa Aesar 公司。二苯基膦(DPP, 98%) 来自 J&K 试剂公司。无水乙醇(C₂H₅OH, 99%), 异丙醇(isopropyl alcohol, 分析纯), 钛酸四丁酯(tetrabutyltitanate, 分析纯), 九水合硫化钠(Na₂S·9H₂O, 分析纯), 升华硫(S, 化学纯) 均购于国药试剂公司。硫酸铜(CuSO₄·5H₂O, 分析纯), 二氯甲烷(CH₂Cl₂, 分析纯), 氯化钾(KCl, 分析纯), 液体石蜡(C₂₅H₃₂, 分析纯) 购于上海凌峰化学试剂有限公司。氧化铟锡/聚对苯二甲酸乙二醇酯(ITO/PET, 0.175 mm, 15 Ω) 柔性导电薄膜来自武汉晶格太阳能科技有限公司。P25 (TiO₂ 粉末, 20% 金红石型, 80% 锐钛矿型, 平均粒径 25 nm) 来自德固赛公司。石墨纸(厚度 0.02 mm) 购自北京龙泰坦贸易有限公司。所有化学品均为分析纯, 无需进一步纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 柔性光阳极制备

制备粘合剂: 在 0.01~0.03 g PVDF 中加入 8 mL 松油醇, 搅拌至粉末完全溶解。制备 ZnCuInSe 柔性光阳极: 根据文献^[30], 首先制备出油相 ZnCuInSe 量子点, 加入石油醚至 20 mL, 再加入乙醇至 80 mL 左右, 以 3 500 r·s⁻¹ 的转速离心 3 min, 得到 ZnCuInSe 沉淀, 加入 30 mL CH₂Cl₂ 溶剂, 并在 32 °C 下加入 0.250 g P25, 充分搅拌后静置 5 min, 再次离心。将沉淀移入玛瑙研钵中, 加入 500 μL 粘合剂, 充分研磨, 最终得到了 ZnCuInSe 量子点涂料。通过刀刮法或丝网印刷法将 ZnCuInSe 量子点涂料均匀平整地涂抹到事先用乙醇超声清洗过的 ITO-PET 柔性基材上, 置于 120 °C 烘箱中保温 1 h。将柔性光阳极交替浸入 0.1 mol·L⁻¹ Zn(OAc)₂ 甲醇溶液和 0.1 mol·L⁻¹

Na₂S 水溶液中, 每次浸泡 30 s, 随后用蒸馏水和乙醇冲洗, 此过程重复 4 次。

制备 CdSe 柔性光阳极: 根据文献^[31], 往三颈烧瓶中加入 0.017 5 g Se 粉, 0.5 mL TOP, 4.5 mL OAm, 真空下搅拌加热至 110 °C, 然后在氮气氛围下加热至 280 °C, 于 275 °C 时注入 0.5 mL 预先制备的 Cd 源, 在 280 °C 下反应 5 min, 冷却至 90 °C, 得到油相 CdSe 量子点, 后续方法同 ZnCuInSe 柔性光阳极。

制备 CdSeTe 柔性光阳极: 根据文献^[32], 取 5 mL Cd 源, 0.7 mL Se 源, 0.3 mL Te 源加入到三颈烧瓶中, 真空加热至 90 °C, 氮气氛围下加热至 320 °C 后, 开始降温至 260 °C, 注入 2 mL OAm, 降温至 90 °C, 得到油相 CdSeTe 量子点, 后续方法同 ZnCuInSe 柔性光阳极。

合成 Cd 源: 将 0.411 g CdO, 8 mL OA, 24 mL 石蜡混合, 抽真空后加热至 90 °C, 在氮气氛围下于 280 °C 完全溶解, 溶液呈浅黄色, 降温至 50 °C 保温。
合成 Se 源: 称取 0.017 5 g Se 粉, 1 mL TOP, 3 mL 石蜡, 真空状态下加热至 90 °C, 在氮气氛围下于 170 °C 保证完全溶解, 溶液澄清透明, 降温至 50 °C 保温。
合成 Te 源: 称取 0.038 g Te 粉, 0.75 mL TOP, 1 mL 石蜡, 真空状态下加热至 90 °C, 在氮气氛围下于 320 °C 保证完全溶解, 溶液澄清透明, 降温至 50 °C 保温。

1.2.2 Cu_xS/石墨纸(Cu_xS/GP) 对电极制备

GP 表面化学修饰: 将 GP(1.6×1.2 cm²) 在乙醇中超声清洗 5 min, 吹干, 再浸入含有 H₂O₂(30%(w/w)) 和 NH₃·H₂O(25%(w/w)) 体积之比为 1:1 的混合溶液中, 50 °C 下浸泡 30 min, 然后冲洗吹干。用 SILAR 法在 GP 上生长 Cu_xS: 将预先处理好的 GP 基底交替地浸入 0.06 mol·L⁻¹ CuSO₄ 和 0.09 mol·L⁻¹ Na₂S 水溶液中每次浸泡 1 min, 每次浸泡后用蒸馏水冲洗。该循环过程重复 10 次后得到柔性 Cu_xS/GP 对电极。

1.2.3 电池组装

在优化基于量子点涂料的柔性光阳极过程中, 为避免碳基对电极可能带来的不确定性, 我们使用工艺十分成熟的 Cu_xS/brass 对电极组装电池并测试光阳极电化学性能及电池转换效率等。柔性光阳极分别与 Cu_xS/brass, Cu_xS/GP 对电极组装成半柔性及全柔性电池, 电极间通过 60 μm 厚的 Surlyn 树脂隔膜隔开, 并从预留的小孔注入 10 μL 的聚硫电解质。聚硫电解质溶液由 2.0 mol·L⁻¹ 的 Na₂S, 2.0 mol·L⁻¹ 的 S 和 0.2 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶解在 10 mL 去离子

水中得到。

1.3 产物表征

表征电池性能的 $J-V$ 曲线是 Keithley 2400 光源测量仪在 AM 1.5G 太阳模拟器(Oriel, 94022A, 150 W 氙灯)照射下测得的, 模拟太阳光通过 NREL 标准 Si 太阳能电池校准至 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光照面积为 0.237 cm^2 。场发射扫描电子显微镜(FESEM)在 FEINOVA Nano SEM 450 系统上观测(加速电压为 15.0 kV)。紫外可见分光光度计(Shimadzu UV-3101 PC)记录 UV-Vis 吸收光谱。循环伏安(CV)曲线由 Zahner 电化学工作站测得, 使用三电极体系, 其中 Pt 作为辅助电极, HgCl_2/Hg 电极作为参比电极以及待测的柔性光阳极作为工作电极。

2 结果与讨论

2.1 柔性光阳极成膜方法优化

柔性光阳极制备的常用方法是预先制备出 TiO_2 浆料, 再用丝网印刷法(screen printing)涂敷到塑性基底上, 获得柔性多孔膜, 最后进行 3~5 h 水溶性量子点吸附。此法中配体交换过程复杂, 不易控制, 且在吸附中 TiO_2 多孔膜容易从基底上脱落。本文将油相量子点直接与 TiO_2 混合, 制成涂料, 再

用刀刮法(doctor blading)在 ITO-PET 基底上成膜, 得到柔性光阳极, 简化了实验步骤, 易于规模化。刀刮法制备 ZnCuInSe 柔性光阳极如图 1 所示。SEM(图 1)结果表明, 基于量子点涂料的柔性光阳极膜具有多孔性, 有利于电解液渗透, 且粒子间是相互联结有利于电子快速传递。另外, SEM 图表明粒子的粒径大小不一, 尺寸小的粒子是吸附在 TiO_2 纳米颗粒上的量子点。对比用丝网印刷和刀刮成膜法所得光阳极电池性能所得的半柔电池光电性能参数见表 1, 相应的 $J-V$ 曲线如图 2a 所示。从结果可知, 与丝网法相比, 刀刮法制得的光阳极电流密度 J_{sc} 明显提高, 升高了近 41.0%, 而电压 V_{oc} 则降低了 10.4%, 光电转化效率高达 2.83%, 比丝网法效率提高了 24.7%。图 2b 是 2 种方法所得 ZnCuInSe 光阳极膜的紫外可见吸收光谱, 由图中可明显地看出, 2 种光阳极膜吸光范围相似, 在波长 400~1 200 nm 间均有显著吸收, 但刀刮法制得的光阳极吸收更强, 这与其较大的电流密度 J_{sc} 密切相关, 其大致原因是量子点吸附量更大, 在膜面积相同条件下, 可等同地看作是因为刀刮法所得膜厚度更大, 这与我们实验中观察到的现象相符。图 2(c,d)的循环伏安曲线结果也同样证实了刀刮法具有更高的阴极峰电流密

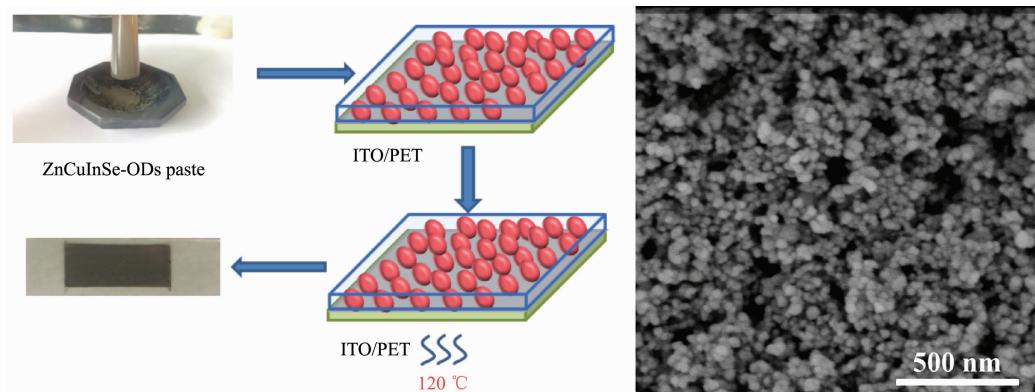


图 1 (左) 刀刮法制备 ZnCuInSe 柔性光阳极示意图; (右) 刀刮法制备 ZnCuInSe 柔性光阳极 SEM 图

Fig.1 Schematic illustration of the flexible ZnCuInSe sensitized photoanode prepared via doctor blading technique (left); Top view SEM image of the corresponding ZnCuInSe flexible photoanode (right)

表 1 不同制备方法所得 ZnCuInSe 半柔性电池的最优及平均光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic parameters extracted from the $J-V$ curves for ZnCuInSe semi-flexible QDSCs with photoanodes fabricated via different methods

Method	V_{oc} / V		J_{sc} / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)		FF		PCE / %	
	Max ^a	Average ^b	Max	Average	Max	Average	Max	Average
Screen printing	0.578	0.569	7.99	7.95	0.492	0.482	2.27	2.18±0.13
Doctor blading	0.518	0.512	11.27	11.14	0.485	0.469	2.83	2.67±0.15

^a Max values are from three cells in one batch; ^b Average values are from three cells in one batch.

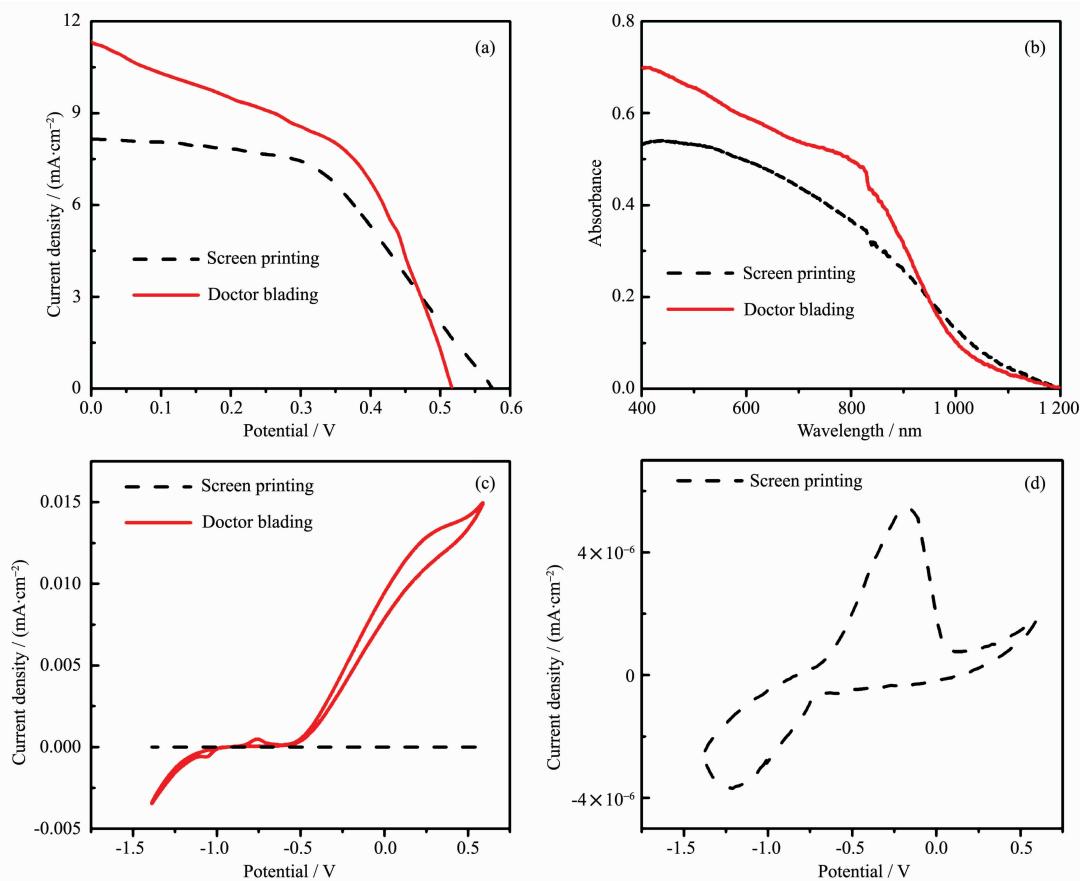


图2 不同制备方法所得柔性ZnCuInSe电池的(a) $J-V$ 曲线;光阳极的(b) UV-Vis光谱和(c) CV曲线;(d)是(c)中丝网印刷法制得光阳极的CV曲线放大图

Fig.2 (a) $J-V$ curves for flexible ZnCuInSe QDSCs with photoanodes prepared via different methods; (b) UV-Vis absorption spectra and (c) CV curves of the corresponding photoanodes; (d) Magnified curve in (c)

度,表明该电极具有更高的催化活性。以上结果表明,刀刮法制备的柔性光阳极膜具有更好的光电转换性能,所组装电池表示出更优异的性能,其可能原因是膜厚度较大,产生较大光电流 J_{sc} ,最终导致更高的光电转化效率。

2.2 柔性光阳极性能优化

在刀刮法制备柔性光阳极中,P25和PVDF的添加量对柔性光阳极性能有重要影响。图3a是添加不同量P25所组装成半柔性ZnCuInSe QDSCs的 $J-V$ 曲线,具体光电性能参数见表2。从中我们可以发现随着P25含量从0.125 g增加至0.250 g,电池的电流密度 J_{sc} 从 $8.68 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $11.27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,增长幅度约29.8%,光电转化效率 PCE 相应地从1.77%增加到2.83%,提升了近60%。随着P25含量继续增加至0.500和0.750 g,尽管柔性电池的开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 呈现先上升后下降的趋势,但是电流密度的下降更为显著,降幅分别达

19.3%和23.9%,导致光电转化效率 PCE 分别下降到2.48%和1.97%,降幅达12.4%和30.4%。接着用紫外可见吸收光谱研究不同P25添加量对电池性能的影响机理,结果如图3b所示。由图可知,当P25添加量为0.250 g时,吸收强度最大,说明此时量子点在P25上负载量最大,另外,P25添加量的改变对光吸收强度的影响规律与 J_{sc} 及 PCE 变化趋势相符。实验结果表明,P25作为量子点载体,随着其量从0.250 g增加到0.500 g,量子点的负载量达到最大并吸附饱和,电池性能最佳,当进一步增加P25量时,并不能增加量子点的有效吸附量,反而使光吸收强度下降,最终导致电池总体性能下降,这可能与单块电池上有效量子点数量下降有关。

PVDF量对光阳极及电池性能影响结果如表3和图4所示。当PVDF从0.01 g增加到0.02 g时, V_{oc}, J_{sc} 和 FF 分别从 $0.477 \text{ V}, 8.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 0.425 增加到 $0.518 \text{ V}, 11.27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 0.485,增幅分别

表 2 不同 P25 量所制备柔性光阳极对应的 ZnCuInSe 半柔性电池最优及平均光伏参数
Table 2 Photovoltaic parameters extracted from the J-V curves for ZnCuInSe semi-flexible QDSCs with different amounts of P25 in photoanodes

P25	V_{oc} / V		J_{sc} / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)		FF		PCE / %	
	Max ^a	Average ^b	Max	Average	Max	Average	Max	Average
0.125 g	0.475	0.474	8.68	8.42	0.429	0.427	1.77	1.70±0.09
0.250 g	0.520	0.518	11.27	11.14	0.485	0.469	2.83	2.67±0.15
0.500 g	0.522	0.507	9.09	8.15	0.524	0.519	2.48	2.15±0.19
0.750 g	0.509	0.509	8.58	8.25	0.452	0.444	1.97	1.86±0.11

^a Max values are from three cells in one batch; ^b Average values are from three cells in one batch.

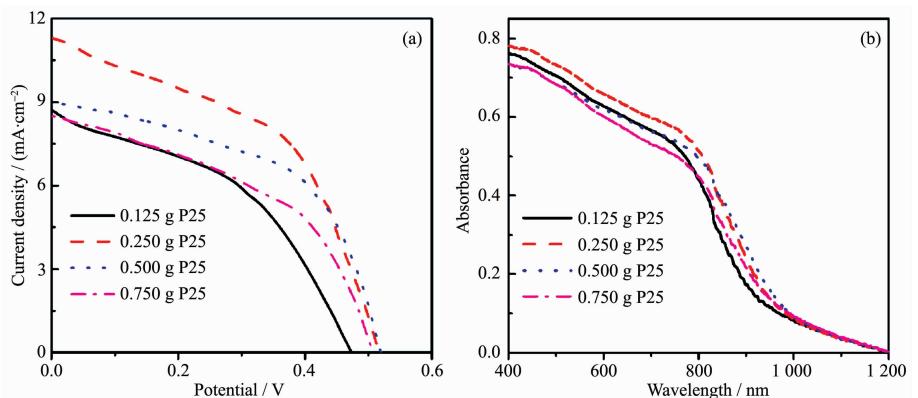


图 3 不同 P25 量制备的柔性光阳极所组装 ZnCuInSe 电池的(a) J-V 曲线及(b) 光阳极 UV-Vis 光谱
Fig.3 (a) J-V curves for ZnCuInSe QDSCs with photoanodes prepared under different amounts of P25 and (b) the corresponding UV-Vis absorption spectra of photoanodes

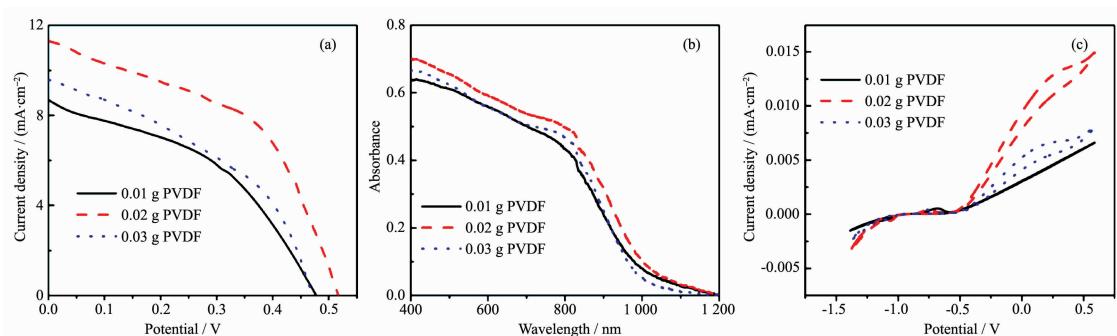


图 4 不同 PVDF 量所制备的柔性光阳极对应的 ZnCuInSe 电池的(a) J-V 曲线, (b) 光阳极 UV-Vis 曲线及(c) 三电极电池体系下测得的 CV 曲线
Fig.4 (a) J-V curves for ZnCuInSe QDSCs with photoanodes prepared under different amounts of PVDF and the corresponding (b) UV-Vis absorption spectra and (c) CV curves of photoanodes

表 3 不同 PVDF 量制备柔性光阳极对应 ZnCuInSe 半柔性电池最优及平均光伏参数
Table 3 Photovoltaic parameters extracted from the J-V curves for ZnCuInSe semi-flexible QDSCs with different amounts of PVDF in photoanodes

PVDF	V_{oc} / V		J_{sc} / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)		FF		PCE / %	
	Max ^a	Average ^b	Max	Average	Max	Average	Max	Average
0.01 g	0.477	0.468	8.62	8.15	0.425	0.411	1.74	1.55±0.14
0.02 g	0.518	0.512	11.27	11.14	0.485	0.469	2.83	2.67±0.08
0.03 g	0.472	0.464	9.60	9.40	0.412	0.389	1.87	1.69±0.12

^a Max values are from three cells in one batch; ^b Average values are from three cells in one batch.

为8.6%、30.7%和14.1%，使效率PCE累积增幅高达62.6%，为2.83%。随着PVDF量增加到0.03 g，各参数均显著下降，PCE仅1.87%，约为最优值的66.1%。图4b所示的紫外可见吸收强度先升后降，显示出相同的变化趋势。从图4c的CV曲线中我们同样可以看出，随着PVDF的增加，峰电流密度先升后降，表明光阳极的活性也是先升后降，与J-V及UV-Vis光谱结果均相同。我们知道，PVDF起着粘结剂作用，当其添加量增大到合适值，如0.02 g时，量子点、P25与ITO-PET基底接触状态最佳，同时有利于电子传输，随着添加量增大到0.03 g，因其本身不导电性质，电极中电子传输受到严重阻碍，导致各光伏参数下降，体现出电池性能显著下降。

2.3 柔性光阳极制备工艺普适性研究

为验证基于量子点涂料柔性光阳极制备和刀刮法成膜工艺的简便性和适应性，我们按照ZnCuInSe柔性电池的制备方法，制备了CdSe和CdSeTe的柔性光阳极膜，组装了相应的柔性电池，所测光电性能如表4和图5所示。从图表中可知，CdSe敏化和CdSeTe敏化的柔性QDSC光电转化效率分别达2.43%和1.99%，虽然不同量子点制备方法、带隙宽度、光吸收范围与粒径大小有着较大区别，但与柔性ZnCuInSe的效率2.83%间差距明显小于基于FTO玻璃所组装电池的效率^[3,24,30-32]，说明我

们所探索的柔性光阳极制备方法同样适用于其它类型量子点柔性电池的制备与组装，且所得效率是令人满意的。以上实验结果表明，尽管在器件性能方面改善空间很大，但这种基于量子点涂料柔性光阳极制备和刀刮法成膜工艺操作简单，对实验条件要求较低，解决了之前工作中TiO₂柔性膜易剥落及无法制备CdSeTe大粒径量子点的柔性阳极膜等问题，且具有一定的普适性，可潜在应用于未来规模化柔性光阳极制备及应用中。

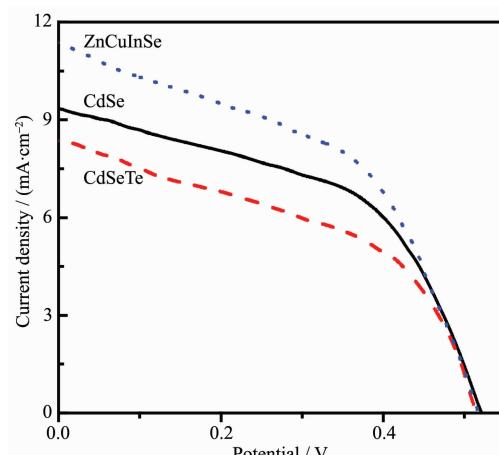


图5 基于CdSe, CdSeTe, ZnCuInSe量子点涂料的柔性光阳极所组装电池的J-V曲线

Fig.5 J-V curves for flexible CdSe, CdSeTe, ZnCuInSe QDSCs

表4 不同量子点半柔性电池J-V曲线的最优及平均光伏参数

Table 4 Photovoltaic parameters extracted from the J-V curves for various semi-flexible QDSCs via doctor blading method

QD	V _{oc} / V		J _c / (mA·cm ⁻²)		FF		PCE / %	
	Max ^a	Average ^b	Max	Average	Max	Average	Max	Average
CdSe	0.522	0.520	9.38	9.18	0.502	0.501	2.46	2.38±0.08
CdSeTe	0.518	0.518	8.29	8.12	0.464	0.466	1.99	1.96±0.03
ZnCuInSe	0.518	0.512	11.27	11.14	0.485	0.469	2.83	2.67±0.15

^a Max values are from three cells in one batch; ^b Average values are from three cells in one batch.

2.4 Cu_xS/GP柔性对电极优化及全柔性电池性能

商购石墨纸(GP)大多被直接使用，然而其较差的亲水性不利于氧化态多硫电解质在水溶液中发生还原反应，因此我们制备Cu_xS/GP柔性光阳极时首先对GP表面进行化学修饰，以增强其亲水性。文献报道中，表面在H₂O₂和NH₃·H₂O混合溶液中处理后可将羟基引入表面，从而增强亲水性。水/GP界面的接触角通过JC2000D接触角仪进行，并通过五点拟合法得到，表面化学处理前后GP与水的接触

角结果如图6(a,b)所示。由图可知处理前接触角约96°，处理后接触角约37°，处理后角度明显变小，不足之前的1/2，说明GP表面经化学修饰后亲水性大大增强，另外从SEM图(图6(c,d))可看出，修饰后GP表面粗糙度也有所增大，这两方面均有利于水系中电解质还原反应及增加催化剂Cu_xS在GP表面的负载量，从而潜在地增强对电极的催化活性。在GP表面用SILAR法生长Cu_xS纳米材料，得到Cu_xS/GP柔性对电极，与ZnCuInSe量子点柔性光阳

极组装后光电性能如图 7 所示, 光电转化效率为 2.13%。

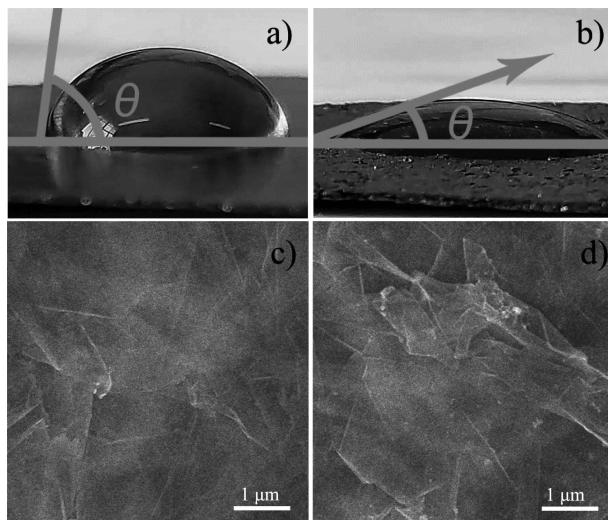


图 6 表面化学处理前(a, c)后(b, d)水/GP 界面接触角及对应的 SEM 图像

Fig.6 Contact angles and SEM images of the water/GP interface before (a, c) and after (b, d) surface chemical modification

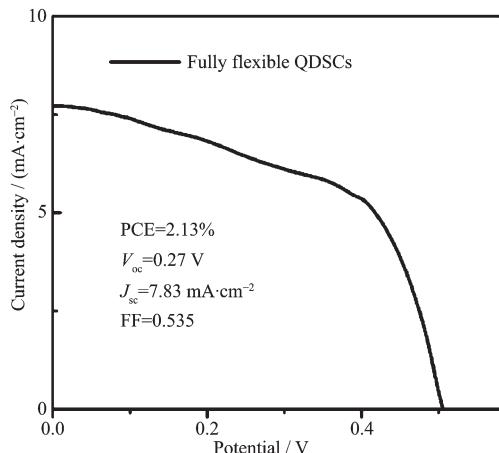


图 7 基于 ZnCuInSe 涂料的柔性光阳极与 Cu_xS/GP 对电极的全柔性 QDSC 的 J-V 曲线

Fig.7 J-V-curve of fully flexible ZnCuInSe QDSC based on Cu_xS/GP CE

3 结 论

在柔性光阳极制备方法、基于量子点涂料的成膜工艺和 Cu_xS/GP 对电极的表面修饰 3 个方面作了系统改进, 获得了高效的全柔性量子点敏化太阳电池。首先我们将油溶 ZnCuInSe 量子点直接与 TiO₂ 等混合制备出涂料, 避免了量子点复杂的表面配体交换过程和塑性导电膜无法承受的高温处理, 同时

系统研究了 P25 和 PVDF 添加量对光阳极性能影响, 其次分别用刀刮法和丝网印刷法将涂料涂覆于导电膜上, 实验结果表明在加入 0.250 g P25 和 0.02 g PVDF 时, 用刀刮法所制备的柔性光阳极的性能最佳, 基于铜片对电极的 ZnCuInSe 电池的光电转化效率达 2.83%, UV-Vis、CV 均验证了其高效率主要来源于较大的膜厚及电流。而且, 这种基于量子点涂料的柔性光阳极制备方法同样适用于制备 CdSe 和 CdSeTe 柔性光阳极, 所组装电池效率分别达 2.46% 和 1.99%。另外, 我们改进了 Cu_xS/GP 柔性对电极的制备方法, 经表面化学修饰后 GP 表面粗糙度和亲水性大大增强, 从而提高了对电极光电催化性能, 所组装全柔性 ZnCuInSe 电池光电转化效率达 2.13%。本工作为高效柔性量子点敏化太阳电池的制备提供了新的途径。

参考文献:

- [1] WANG Cong(王聪), ZHAO Qing-Fei(赵卿飞), ZHANG Hua(张华). Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), **2016**, *6*(32): 968-974
- [2] Yan K Y, Zhang L X, Qiu J H, et al. J. Am. Chem. Soc., **2013**, *135*:9531-9539
- [3] Wang W R, Du J, Ren Z W, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, **2016**, *8*(45):31006-31015
- [4] Wei H Y, Wang G S, Shi J J, et al. J. Mater. Chem. A, **2016**, *4*(37):14194-14203
- [5] Cao L Y, Gong C, Yang J P. Electrochim. Acta, **2016**, *192*:422-430
- [6] Guo W X, Chen C, Ye M D, et al. Nanoscale, **2014**, *6*:3656-3663
- [7] Xiao Y M, Wu J H, Yue G T, et al. Mater. Chem. Phys., **2013**, *138*(2):899-904
- [8] Kim C, Kim S, Lee M. Appl. Surf. Sci., **2013**, *270*:462-466
- [9] Gwon H, Kim H S, Lee K U, et al. Energy Environ. Sci., **2011**, *4*:1277-1283
- [10] Tao R H, Wu J M, Xue H X, et al. J. Power Sources, **2010**, *195*(9):2989-2995
- [11] Tien-Tsai W, Jyh-Ming T. Appl. Surf. Sci., **2015**, *356*:868-874
- [12] Kim J Y, Yang J, Yu J H, et al. ACS Nano, **2015**, *9*(11):11286-11295
- [13] Li Y, Carretero-Palacios S, Yoo K, et al. Energy Environ. Sci., **2016**, *9*(6):2061-2071
- [14] Li Y W, Meng L, Yang Y, et al. Nat. Commun., **2016**, *7*:10214 (10 Pages)

- [15]Boschloo G, Lindstrom J, Magnusson E, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**,**148**(13):11-15
- [16]Miyasaka T, Ikegami M, Kijitora Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**(5):A455-A461
- [17]Durr M, Schmid A, Obermaier M, et al. *Nat. Mater.*, **2005**,**4**(8):607-611
- [18]Du Z, Zhang H, Bao H L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(32):13033-13040
- [19]Huang X M, Huang S Q, Zhang Q X, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(9):2664-2666
- [20]Que M L, Guo W X, Zhang X J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(33):13661-13666
- [21]Li Y T, Wei L, Wu C C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(37):15546-15552
- [22]Du Z L, Liu M D, Li Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(11):5577-5584
- [23]Chen J, Lei W, Li C, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**,**13**(29):13182-13184
- [24]Du Z L, Tong J, Guo W X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(30):11754-11761
- [25]Weerasinghe H C, Huang F, Cheng Y B. *Nano Energy*, **2013**,**2**(2):174-189
- [26]Heng L P, Wang X Y, Yang N L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**,**20**(2):266-271
- [27]Zhao K, Yu H J, Zhang H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**(11):5683-5690
- [28]Deng M H, Zhang Q X, Huang S Q, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2010**,**5**(6):986-990
- [29]Shen G C, Du Z L, Pan Z X, et al. *ACS Omega*, **2018**,**3**(1):1102-1109
- [30]Du J, Du Z L, Hu J S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**(12):4201-4209
- [31]Zhang H, Cheng K, Hou Y M, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(91):11235-11237
- [32]Pan Z X, Zhao K, Wang J, et al. *ACS Nano*, **2013**,**7**(6):5215-5222