

Cu₂ZnSnS₄ 纳米片阵列在量子点敏化太阳能电池对电极中的应用

张 敏¹, 王宏伟¹, 齐庆杰¹, 毛永强^{1,2}, 李 娜², 毛 晶³

(1. 辽宁工程技术大学安全科学与工程学院, 矿山热动力灾害与防治教育部重点实验室, 辽宁 阜新 123000;

2. 辽宁工程技术大学理学院, 辽宁 阜新 123000;

3. 天津大学材料科学与工程学院, 天津市材料复合与功能化重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 采用气相沉积和离子交换两步法制备 Cu₂ZnSnS₄(CZTS)纳米片阵列对电极, 应用于量子点敏化太阳能电池(QDSC), 并考察其电催化活性和相应器件的光电性能。结果表明: 所得样品是由四方晶系 CZTS 纳米片组装而成的阵列结构; CZTS 纳米片阵列为对电极的 QDSC 的光电转换效率为 0.80%, 远高于 Pt 为对电极的 QDSC 的光电转换效率 0.34%。QDSC 光电性能的改善归功于 CZTS 纳米片阵列具有优异的电催化活性。

关键词: 锌黄锡矿; 纳米片; 敏化太阳能电池; 量子点; 电催化活性

中图分类号: TM914.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2017)04-0478-05

网络出版时间:

网络出版地址:

Cu₂ZnSnS₄ Nanosheet Arrays as Counter Electrode Materials for Quantum Dot-sensitized Solar Cells

ZHANG Min¹, WANG Hongwei¹, QI Qingjie¹, MAO Yongqiang^{1,2}, LI Na², MAO Jing³

(1. Key Laboratory of Mine Thermodynamic Disasters and Control of Ministry of Education, College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China;

2. College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China;

3. Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) nanosheet arrays were synthesized by a two-step technique consisting of vapor deposition and ion-exchange, and used as the counter electrode in quantum dot-sensitized solar cells (QDSCs). The electrocatalytic activity and photovoltaic performance were investigated. The results indicate that the CZTS nanosheet arrays is composed of tetragonal phase structure. The QDSCs based on CZTS counter electrode exhibit an energy conversion of 0.80%, which is greater than that based on Pt (0.34%). The improved photovoltaic performance is attributed to the superior electrocatalytic activity of CZTS nanosheet arrays.

Keywords: Cu₂ZnSnS₄; nanosheet; sensitized solar cells; quantum dot; electrocatalytic activity

由于量子点具有带隙可调、化学稳定性好、消光系数高及多激子效应等特点, 量子点敏化太阳能电池(quantum dot-sensitized solar cell, QDSC)受到世界各国的广泛关注^[1]。碘电解液(I⁻/I₃⁻)是染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells)中常用的电解

液, 但量子点在碘电解液中易降解, 因此 QDSC 常用多硫电解液(S²⁻/S_n²⁻)。然而, 在多硫电解液中, Pt 对电极的电催化活性较低, 导致 QDSC 的光电转化效率较低^[2]。为提高对电极在多硫电解液中的电催化活性, 研究者采用金属硫化物, 如 Cu₂S^[3]、PbS^[4]、

收稿日期: 2016-07-10。 修订日期: 2016-10-20。

基金项目: 国家自然科学基金(51574143); 国家科技支撑计划(2013BAK06B07); 辽宁省自然科学基金(201602358)。

第一作者: 张 敏(1900—), 女, 博士研究生, 讲师。

Received date: 2016-07-10. Revised date: 2016-10-20.

First author: Zhang Min (1900—), female, Doctor candidate, Lecturer.

E-mail: maoyq@tju.edu.cn

CoS_2 ^[5]、 SnS ^[6]、 MoS_2 ^[7]、 NiS ^[8]等, 替代 Pt 对电极, 并取得一定的效果。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)为四方晶系的半导体材料, 禁带宽度约 1.50 eV, 吸收系数大于 10^4 cm^{-1} , 其组成元素 Cu、Zn、Sn、S 丰富且无毒, 并具有光催化活性, 理论上可成为新型对电极催化材料^[9-11]。

工作采用气相沉积法和离子交换法, 在 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)导电玻璃基底上制备 CZTS 纳米片阵列, 并将其应用到反蛋白石结构 CdS 量子点为光阳极的 QDSC。本工作拓宽了 QDSC 对电极的材料范围, 为低成本、高效率 QDSC 的研制建立了基础。

1 实验

1.1 对电极的制备

分析纯试剂氯化亚铜(CuCl)、硫粉(S)、乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、三乙二醇(TEG)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 分别购自国药集团化学试剂有限公司、百灵威科技有限公司、天津市风船化学试剂科技有限公司、天津市大茂化学试剂厂、上海阿拉丁生化科技股份有限公司和天津市福晨化学试剂厂。实验用水为二次蒸馏水。

将载有 0.03 g 氯化亚铜粉末的瓷舟放置于石英管的中部, FTO 导电玻璃放置于距离中部 40 cm 处, 真空度为 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 升温至 400 °C 并保温 30 min, 快速冷却至室温, 得到 CuCl 薄膜。将载有 0.5 g 硫粉瓷舟和 CuCl 薄膜的 FTO 导电玻璃放置在石英管中部, 真空度为 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 升温至 285 °C 保温 40 min, 快速冷却至室温, 得到 CuS 纳米片阵列。

称取 70 mg 乙酸锌和 70 mg 氯化亚锡, 溶解于 40 mL 三乙二醇, 室温搅拌 20 min, 将载有 CuS 纳米片的 FTO 导电玻璃和溶液依次放入聚四氟乙烯反应釜, 200 °C 反应 40 h, 迅速冷却到室温; 取出载有 CZTS 纳米片阵列的 FTO 导电玻璃, 用无水乙醇和蒸馏水分别冲洗数次后, 干燥后备用。

用旋涂成膜法制备 Pt 对电极, 在清洁的 FTO 导电面滴加 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 800 r/min 旋涂成膜, 450 °C 退火处理 30 min, 获得 Pt 对电极^[12]。

1.2 光阳极的制备和电池组装

取 5.7 mL 质量分数为 6.3% 的聚苯乙烯球溶液和 2.15 mL 质量分数为 6.28% 的 CdS 量子点溶液, 依次加入到 120 mL 蒸馏水中, 超声分散 30 min。将 FTO 导电玻璃垂直放入 25 mL 器皿中, 然后加入 20 mL 聚苯乙烯球和 CdS 量子点的混合溶液, 在

70 °C 真空干燥箱中自组装 36 h, 取出后 400 °C 退火 60 min, 得到 CdS 量子点反蛋白石光阳极^[13]。

1.3 电池组装

CdS 量子点反蛋白石光阳极分别与 CZTS 纳米片阵列、Pt 对电极组装成 QDSC, 使用微量进样器通过预留的微孔道将多硫电解液注入两电极中间, 然后用封口胶密封。所用多硫电解液为 0.5 mol/L Na_2S 、2 mol/L S、0.2 mol/L KCl 的甲醇/水(体积比 7:3)溶液。

1.4 样品表征及性能测试

采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪和英国 Renishaw inVia Reflex 型 Raman 光谱仪测试样品的物相结构。采用日本 Hitachi S-4300 型扫描电子显微镜、日本 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜及其附带 X 射线能谱(EDS)仪测试样品的微观形貌、元素分布及比例。

采用美国 Abet Thermo Oriel 型太阳光模拟器和美国 Keithley 2635 型数字源表测试电池的光电性能, 光照强度为 100 mW/cm^2 。采用美国 Princeton Zennium 型电化学工作站测试电化学阻抗(EIS)曲线, 频率范围为 0.01~100 kHz, 振幅为 10 mV。

2 结果及分析

2.1 物相分析

图 1a 为 CZTS 纳米片阵列的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 1a 可以看出, 2θ 为 28.53°、47.33°和 56.18°处出现 3 个较强的衍射峰, 分别对应四方晶系 CZTS 的(112)、(220)和(312)晶面(JCPDS 26-0575)。由于 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_3$ 、ZnS 和 CZTS 的 XRD 特征峰相近, 仅通过 XRD 并不能证明所得样品为单一晶相 CZTS。为此, 对样品进行 Raman 光谱测试^[14-15], 结果如图 1b 所示。从图 1b 可以看出, 样品的主要 Raman 峰位于 334 cm^{-1} 处, 对应于四方晶系 CZTS 的特征峰^[16], 并没有发现其他二次相(如 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_3$ 、ZnS 等)的特征峰。因此, 可以确定, 所得样品为四方晶系 CZTS。

2.2 显微结构分析

图 2 为 CZTS 纳米片列表面和断面的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 2a 可以看出, CZTS 纳米片宽度约为 3~5 μm , 厚度约为 30~40 nm, 分布较致密。从图 2b 可以看出, 样品为 CZTS 纳米片组装而成的阵列结构, 纳米片高度约为 3~6 μm 。这种致密的 CZTS 纳米片阵列结构, 既有效增加对电极

的比表面积, 又有利于电解液渗入到对电极内部, 提高其电催化活性。

图 3 为 CZTS 纳米片的 TEM 照片及相应的 Cu、Zn、Sn 和 S 元素的 EDS 图。从图 3 可以看出, 样品由 Cu、Zn、Sn 和 S 等 4 种元素组成, 4 种元素均匀地分布在纳米片上, 说明纳米片的组成一致; 同时; Cu、Zn、Sn 和 S 的原子比为 2.0 : 1.0 : 1.0 : 3.9, 接近 CZTS 的理想化学计量比。

2.3 电催化活性分析

图 4a 为由对 Pt 和 CZTS 纳米片阵列组装的对称电池的电化学阻抗(EIS)曲线, 其电化学等效电路及相应的电化学性能参数如图 4b 和表 1 所示,

其中 R_s 代表串联电阻, R_{ct} 表示对电极与电解液界面的电荷传输电阻。从图 4 和表 1 可以看出, CZTS 纳米片阵列对电极的 R_s 值(8.40 Ω)与 Pt 对电极的 R_s 值(8.34 Ω)比较接近, 表明 CZTS 纳米片阵列对电极与 FTO 导电玻璃基底间具有很好的粘结。但 CZTS 纳米片阵列对电极的 R_{ct} 值(11.03 Ω)明显低于 Pt 对电极的 R_{ct} 值(20.43 Ω), 表明 CZTS 纳米片阵列对电极具有优良的电催化性能。CZTS 纳米片阵列对电极由于具有较大的比表面积, 能够提供更多的催化位点参与电解液中 S^{2-}/S_n^{2-} 的氧化还原反应, 因此具有较低电子传输电阻(R_{ct})和优异的电催化性能。

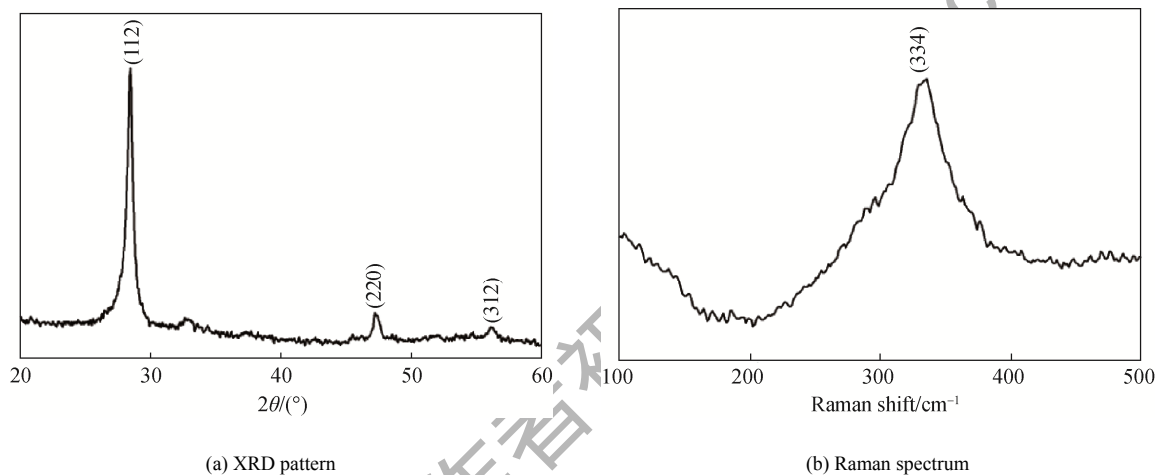


图 1 CZTS 纳米片阵列的 XRD 谱和 Raman 光谱
Fig. 1 XRD pattern and Raman spectrum of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nanosheet arrays

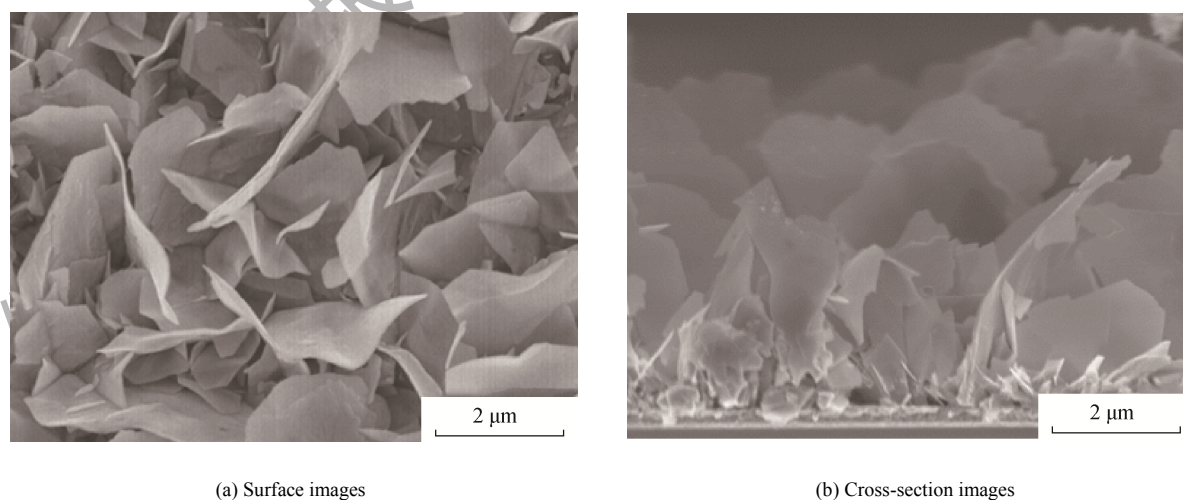


图 2 CZTS 纳米片阵列的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of CZTS nanosheet arrays

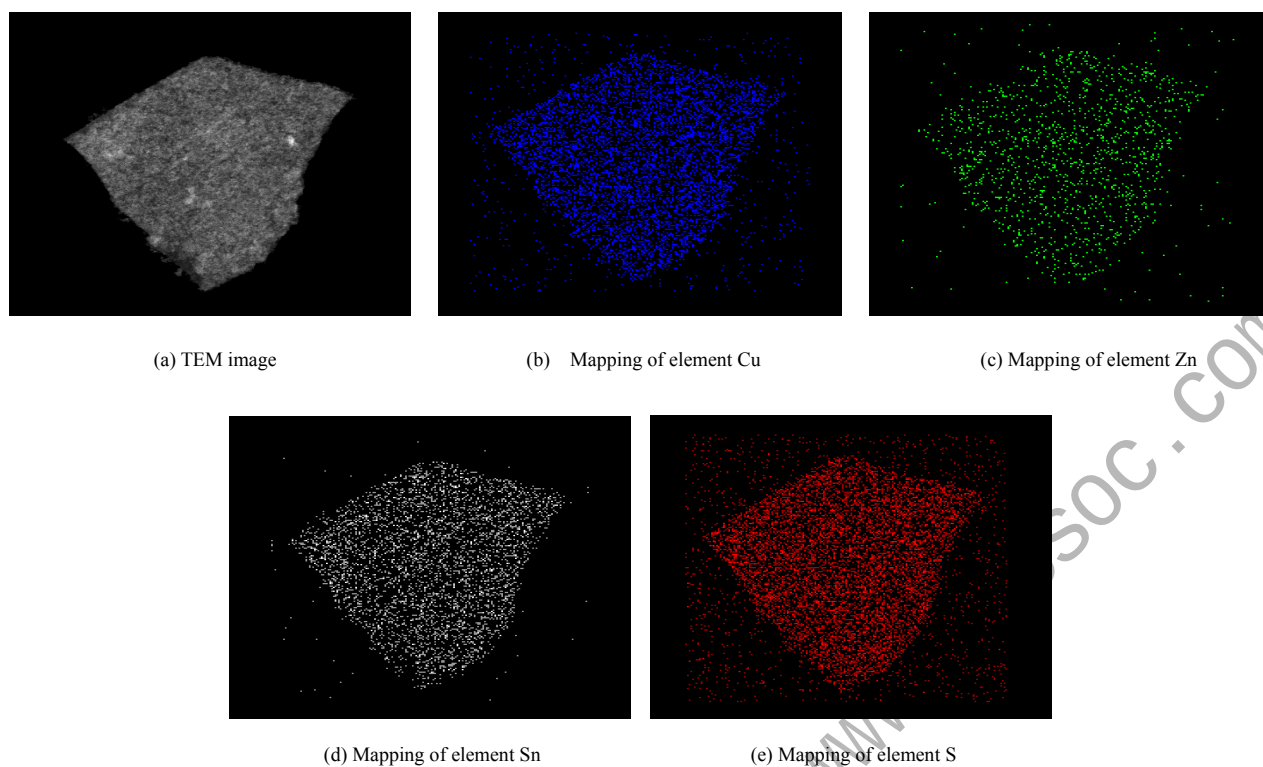
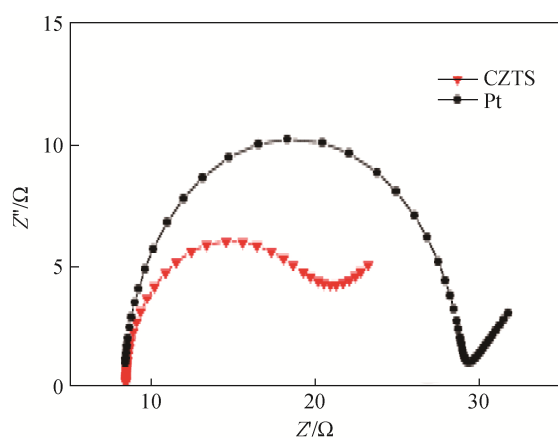
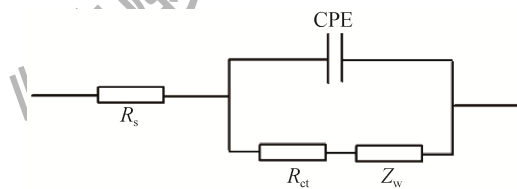


图 3 CZTS 纳米片的 TEM 照片及相应的 Cu、Zn、Sn 和 S 元素的 EDS 图

Fig. 3 TEM image of CZTS nanosheet arrays and its EDS mapping of elements Cu, Zn, Sn and S



(a) Electrochemical impedance spectra



(b) Equivalent circuit

R_s —Serial resistance; R_{ct} —Charge transfer resistance; Z_w —Warburg resistance; CPE—Constant phase element

图 4 不同对电极体系的阻抗特性曲线和等效电路图

Fig. 4 Electrochemical impedance spectra and equivalent circuit of systems with different counter electrodes

表 1 不同对电极体系的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of systems with different counter electrodes

Electrode	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
Pt	8.34	20.43
CZTS	8.40	11.03

2.4 光电性能分析

图 5 为 Pt 和 CZTS 纳米片阵列作为对电极组装的 QDSC 的光电流-电压曲线, 相应光电性能参

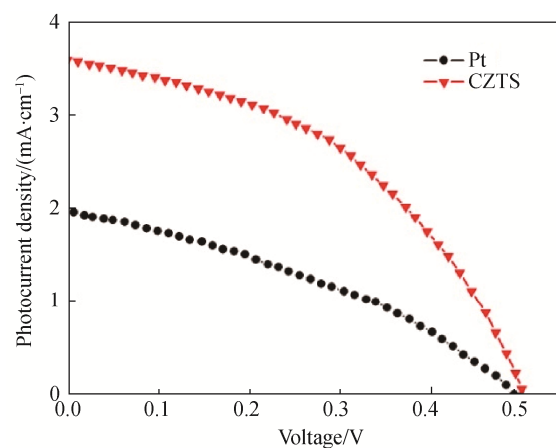


图 5 不同对电极组装的 QDSC 的光电流-电压曲线

Fig. 5 Photocurrent density-voltage curves of QDSCs with different counter electrodes

数列于表 2。从图 5 和表 2 可以看出, 与 Pt 对电极的 QDSC 相比, CZTS 纳米片阵列对电极的 QDSC 的开路电压(V_{oc})从 0.49 增大到 0.50 V, 短路电流密度(J_{sc})从 1.98 增大到 3.58 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子(FF)从 35.77%增大到 44.69%, 因而光电转换效率(η)从 0.34%增大到 0.80%。以 CZTS 纳米片阵列为对电极的 QDSC 获得较高的光电转换效率, 主要原因在于 CZTS 纳米片的电催化性能优于 Pt。

表 2 不同对电极组装的 QDSC 的光电性能参数

Table 2 Photoelectric performance parameters of QDSCs with different counter electrodes

Electrode	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$
Pt	0.49	1.98	35.77	0.34
CZTS	0.50	3.58	44.69	0.80

V_{oc} —Open-circuit voltage; J_{sc} —Short-circuit current; FF —Filling factor; η —Incident photon-to-electron conversion efficiency

3 结论

采用气相沉积法和离子交换法制备出 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 纳米片阵列, 并组装成量子点敏化太阳能电池。结果表明, CZTS 纳米片阵列对电极具有较低的串联电阻 R_s 和电荷转移电阻 R_{ct} , 其电催化活性优于 Pt。基于 CZTS 纳米片阵列对电极的 QDSC 的光电转换效率为 0.80%, 约为基于 Pt 对电极的 QDSC 的光电转换效率(0.34%)的 2.35 倍。

参考文献:

- [1] 许扬, 王喜娜, 刘力, 等. PbS 对电极的制备及其对量子点敏化太阳能电池光电性能的影响[J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 2014, 36(6): 552–554.
XU Yang, WANG Xina, LIU Li, et al. J Hubei Univ (Nat Sci) (in Chinese), 2014, 36(6): 552–554.
- [2] 朱俊, 余学超, 王时茂, 等. 硫化亚铜对电极在量子点敏化太阳能电池中的应用[J]. 物理化学学报, 2013, 29(3): 533–538.
ZHU Jun, YU Xuechao, WANG Shimao, et al. Acta Phys Chim Sin (in Chinese), 2013, 29(3): 533–538.
- [3] DENG M, HUANG S, ZHANG Q, et al. Screen-printed Cu_2S -based counter electrode for quantum-dot-sensitized solar cell[J]. Chem Lett, 2010, 39(11): 1168–1170.
- [4] TACHAN Z, SHALOM M, HOD I, et al. PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(13): 6162–6166.
- [5] FABER M S, PARK K, CABÁN-ACEVEDO M, et al. Earth-abundant cobalt pyrite (CoS_2) thin film on glass as a robust, high-performance counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells[J]. J Phys Chem Lett, 2013, 4(11): 1843–1849.
- [6] DAI X, SHI C, ZHANG Y, et al. SnS thin film prepared by pyrolytic synthesis as an efficient counter electrode in quantum dot sensitized solar cells[J]. J Nanosci Nanotech, 2015, 15(9): 6813–6817.
- [7] TAI S Y. Few-layer MoS_2 nanosheets coated onto multi-walled carbon nanotubes as a low-cost and highly electrocatalytic counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. J Mater Chem, 2012, 22(47): 24753–24759.
- [8] KIM H J, KIM D J, RAO S S, et al. Highly efficient solution processed nanorice structured NiS counter electrode for quantum dot sensitized solar cells[J]. Electrochim Acta, 2014, 127(5): 427–432.
- [9] 高金凤, 徐健, 陶卫东, 等. 溶胶-凝胶法制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜及其太阳能电池器件[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(12): 1765–1771.
GAO Jinfeng, XU Jian, TAO Weidong, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(12): 1765–1771.
- [10] WANG L, WANG W, SUN S. A simple template-free synthesis of ultrathin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanosheets for highly stable photocatalytic H_2 evolution[J]. J Mater Chem, 2012, 22(14): 6553–6555.
- [11] WANG J. Surfactant-free hydrothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanocrystals with photocatalytic properties[J]. RSC Adv, 2014, 4(53): 27805–27810.
- [12] 李思倩, 王刚, 张军, 等. 不同方法制备的 Pt 对电极染料敏化太阳能电池的光电性能研究[J]. 中国科学: 技术科学, 2014, 44(12): 1238–1246.
LI Siqian, WANG Gang, ZHANG Jun, et al. Sci Sin Technol (in Chinese), 2014, 44(12): 1238–1246.
- [13] LING T, KULINICH S A, ZHU Z, et al. Highly conductive CdS inverse opals for photochemical solar cells[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(5): 707–715.
- [14] CHENG Y C, JIN C Q, GAO F, et al. Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS [J]. J Appl Phys, 2010, 106(12): 123505–123509.
- [15] FERNANDES P A, SALOMÉ P M P, CUNHA A F D. A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors[J]. J Phys D Appl Phys, 2010, 43(21): 215403–215413.
- [16] 颜志强, 魏爱香, 招瑜, 等. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 纳米晶的溶剂热法制备和表征[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(11): 2298–2303.
YAN Zhiqiang, WEI Aixiang X, ZHAO Yu, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2013, 42(11): 2298–2303.