

新型镍钌纳米电极在量子点太阳能电池中的应用

张婷婷^{1,2}, 杨培志¹, 游来², 任磊², 李清华²

(1. 云南师范大学可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室 昆明 650500;

2. 南昌航空大学江西省光电检测技术工程实验室 南昌 330063)

【摘要】该文通过反应条件温和、低成本、低耗能的水热法制备了镍钌纳米合金对电极, 镍以及钌对电极, 并组装成量子点太阳能电池。结果表明, 基于镍钌合金对电极的量子点太阳能电池(QDSCs)光电转换效率达到1.96%, 优于镍、钌金属对电极组装的量子点太阳能电池。镍钌对电极呈现出简便的合成工艺, 高的比表面积, 优越的电化学性能, 好的截面接触性能及高稳定性等, 这些性能优势体现了其作为对电极材料在量子点太阳能电池中的潜在应用价值。

关键词 合金对电极; 电化学; 原位合成; 纳米颗粒; 量子点太阳能电池

中图分类号 TM615 **文献标志码** A **doi**:10.3969/j.issn.1001-0548.2018.06.022

Novel Ni-Ru Nanoscale Conducting Counter Electrode for Quantum Dot Solar Cells

ZHANG Ting-ting^{1,2}, Yang Pei-zhi¹, YOU Lai², REN Lei², and LI Qing-hua²

(1. Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials,

Ministry of Education, Yunnan Normal University Kunming 650500;

2. Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, Nanchang Hangkong University Nanchang 330063)

Abstract We develop a hydrothermal in situ growth of Nickel-Ruthenium alloy nanoelectrode for quantum dot solar cell (QDSC) applications. QDSC based on Ni-Ru alloy electrode delivers a much higher power conversion efficiency 1.96% than its counterparts, i.e., either pure Ni or Ru metal electrodes. In detail, Ni-Ru alloy electrode exhibits high specific area, excellent electrical behavior, intimate interface contact, and good stability, thus leading to notable improved device performances. The impressive robust function of Ni-Ru alloy with simple manufacturing procedure highlights its potential applications in robust QDSCs.

Key words alloy counter electrode; electrochemical behavior; in situ synthesis; nanoparticles; quantum dot solar cells

目前, 世界各国都已意识到传统化石能源的局限性, 也都在努力发展自己的新能源技术, 力争在新能源技术革新中占得一席之地。

太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的清洁能源, 太阳电池的开发及利用一直受到国内外的广泛关注。随着“低碳经济”的概念的提出、哥本哈根会议的召开以及我国《可再生能源法》的正式生效, 我国太阳电池行业必将进入迅速发展的快车道。有效开发和利用太阳能对我国的社会经济发展具有重要的意义, 这将改变我国能源短缺、环境恶化的现状, 促进我国社会经济的可持续发展。目前, 半导体硅及无机半导体化合物太阳电池得到了迅猛的发展, 最高的电池光电转换效率已达33%。但是一直

以来, 对于硅基太阳能电池一直存在着制作工艺复杂、设备要求高、生产成本高昂等缺点, 一直制约着硅基太阳能电池行业更深的发展和更为广泛的应用。所以近年来各国研究者正积极展开新型太阳电池的研究。由于薄膜太阳能电池具有成本低、制备工艺简单等优点, 薄膜太阳能电池的研究成为一大热点。

近几年来, 量子点太阳电池因其具有量子点限域效应, 能改变量子点能级结构, 有望在实现对低能级光子的俘获的同时, 对热电子/空穴进行有效俘获, 因此其研发受到了广泛关注, 成为国内外研究的一大热点, 被业界誉为第三代新型太阳电池^[1-4]。量子点太阳电池的开发及应用具有优势以下: 1) 制作

收稿日期: 2017-12-18; 修回日期: 2018-5-20

基金项目: 国家自然科学基金(61366003, 11774141); 江西省杰出青年基金(20171BCB23051)

作者简介: 张婷婷(1981-), 女, 博士, 主要从事量子点太阳电池对电极方面的研究。

工艺简单：可以选择合适的配体稳定剂，利用溶液法制备多种胶体量子点太阳能电池；2) 柔韧性好：能够大面积卷状生产并且降低安装成本；3) 生产能耗低：可实现低温溶液法制备量子半导体材料^[5]。量子点材料的太阳能电池研究仍处于起步阶段，离实际应用有较大的差距。研究低成本、电学性能优良、稳定性较好的新型对电极材料，拓宽量子点半导体材料吸收光谱对于量子点太阳能电池实用化十分必要。

对于高效量子点太阳能电池来说，合金对电极是一种有潜力的材料，通过控制合金电极纳米粒子的电子结构和表面张力来加强边界粒子的相互作用，这已经成为调节太阳能电池器件性能的一种重要的方法，纳米合金粒子拥有制造成本低，可低温溶液制备等特点，使得合金纳米粒子的合成得到了研究者的广泛关注。

量子点半导体材料作为电子给体应具有宽吸收、高电子/空穴迁移率、高量子产率、电子/空穴长程扩散等特点^[6-8]。此外，量子点半导体材料作为电子给体p型材料具有以下潜在优势：1) 由于量子点半导体材料限域效应，量子点的禁带宽度可调，调节其粒径可调控其能级结构，确保其对太阳光全光谱吸收^[9]；2) 具有多激子效应，量子点半导体材料吸收一个高能光子，并通过多激子过程产生多个电子空穴对，因此量子点半导体材料有望实现超过100%的量子产率，突破量子瓶颈；3) 有望实现高效电子、空穴俘获、突破Shockley-Queisser单异质结电池效率极限(~31%)，理论上量子点太阳能电池的效率能够达到68%^[9]。

目前，量子点太阳能电池研究仍处于起步阶段，其最高的光电转换效率较低，与实际应用还有较大的差距。器件结构的优化，材料的创新是提高量子点太阳能电池性能的有效方法。研究新型量子点半导体材料，拓宽已有量子点材料的吸收光谱，实现与n型半导体的最佳匹配，通过相对简单的方法，制备低成本、高效的对电极是今后量子点太阳能电池研究的方向。

1 实验

1.1 Ni-Ru合金电极的制备

采用原位生长法制备Ni-Ru纳米合金电极。1 mL 0.020 M RuCl₃水溶液以及1 mL 0.015 M Ni(NO₃)₂水溶液依次加入容量为10 mL的反应釜四氟衬套中，随后1.5 mL的水合肼加入反应釜衬套中，再进行剧烈搅拌20 min。高透光率掺氟导电玻璃(FTO，电阻率

为8 Ω·cm⁻²)导电面朝上放入反应釜衬套中。最后衬套密封并装入水热釜钢套中，封紧200 °C水热12 h。

同样采用原位生长法制备单个的Ru或Ni金属对电极，详细制备方法如下：FTO导电玻璃垂直浸入拥有2 mL 0.020 M RuCl₃或者0.015 M Ni(NO₃)₂和1.5 mL的水合肼溶液的反应釜衬套中，接着衬套密封装入水热釜钢套中，水热釜放入鼓风机，恒温200 °C水热反应12 h。最后制备的对电极用去离子水冲洗3次，保存在真空干燥箱中以备其他的实验。

1.2 胶体CdSe量子点的合成

分别称取0.0026 g(即0.02 mmol)的氧化镉(CdO)，0.8 mmol的硬脂酸于充分混合后倒入25 mL三颈烧瓶中，抽真空30 min后，在氮气保护下将上述混合物搅拌均匀并加热到220 °C，在这过程中可以发现溶液逐渐变澄清，即氧化镉逐渐溶解到硬脂酸中。随后将其冷却至室温，并在室温下称取4.9 g十八胺以及8 mL的十八烯(ODE)倒入三颈烧瓶，最后在氮气保护下重新将此溶液加热到270 °C。最后得到新的透明溶液，此即为镉源。

称取0.016 g即2 mmol的Se粉，再量取2 mL三辛基磷(TOP)，并将两者放入在通风橱内的三颈烧瓶内，抽真空，充氮气并充分搅拌混合物形成透明溶液，作为硒源溶液。之后，在通过针筒将其取出备用。在合成过程中，须尽可能快的把针筒注射到高温的镉源溶液内，这时可以观察到三颈烧瓶中的溶液颜色瞬间发生改变，CdSe量子点胶体就形成了。

1.3 QDSCs器件的组装

将TiO₂胶体旋涂在FTO导电玻璃上，受体TiO₂膜层的厚度在250 nm左右，450 °C烧结30 min。将受体膜层浸泡在10 mg/mL水溶液胶体CdS或CdSe量子点中12 h，形成体异质结(BHJ)。然后PEDOT:PSS注入到BHJ与对电极之间的界面中。最后器件封装，备用。本文中太阳能电池的有效面积为0.25 cm²。

1.4 测试与表征

用XRD衍射仪对对电极做了晶相表征，测试仪器为：Germany BRUKER D8 advance XRD粉末衍射仪，条件为：Cu Kα (λ=1.5405 Å)，电压：30 kV，电流：40 mA，扫描速度：5 °/min，扫描范围：10°~80°。量子点的形貌结构与尺寸通过高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)来测定，透射电镜的型号为日本Hitachi JEM-2010，JEOLLtd，工作电压为200 kV。测试HR-TEM的样品先分散于甲苯中，再超声分散，把所得液体滴在有碳膜的铜网上，在空气中干燥后，放入样品台上，抽真空进行测试。对电极、二

氧化钛以及体异质结通过场发射扫描电镜进行表征(FE-SEM)。CdSe量子点的吸收光谱图与稳态荧光光谱图分别采用瓦里安紫外可见分光光度计(Varian Cary 300), 荧光分光光度计来测量(FLS920, Edinburgh)。吸收光谱图测量扫描范围为400~800 nm。荧光分光光度计氙灯和光电倍增管(R955, Hamamatsu)分别作为激发源和荧光探测器。

瞬态荧光实验由加强带电耦合器探测仪(Andor, IStar740)的分光仪(Bruker Optics 250IS/SM)进行。样品被120 fs频率泵浦激光于400 nm处激发, 重复率为10 Hz。时间分辨率设定为~60 ps; 由Ti蓝宝石锁模激光器(Coherent Mira 900)配置放大器(Coherent Legend-F)来检测BHJs的电荷光生动力学。本文中所用的电化学工作站为CHI660D, 电化学阻抗谱测试时频率范围为100~1 MHz。振幅为10 mv。塔菲尔极化曲线测试时, 电势扫描范围为-100~100 mV, 扫描速度为50 mVs⁻¹。测试电池的输出光电流-电压(J-V)曲线时采用国际标准光强为AM1.5, 即100 mW/cm², 1.5个标准太阳光强, 在测试电池器件J-V曲线前时先对氙灯进行校准。

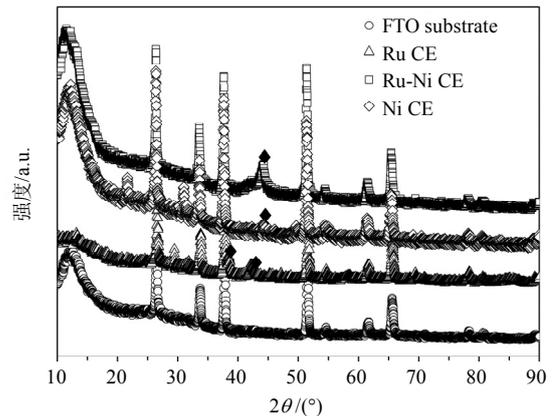
2 结果与讨论

2.1 对电极表征

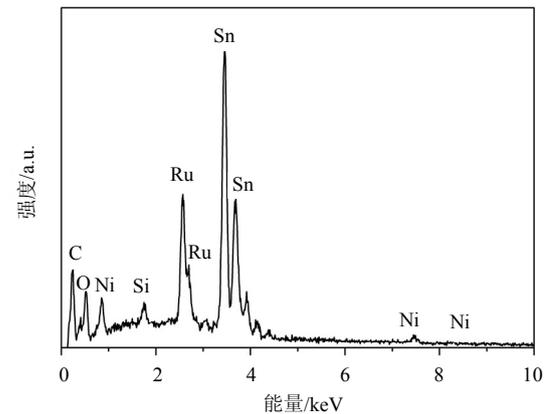
图1a为Ni-Ru合金电极, 纯Ni, Ru金属电极和FTO基底的XRD图谱。3种金属对电极在26.35°、33.78°、37.35°、51.46°和65.48°上有相同的特征衍射峰, 这些峰与FTO基底的特征衍射峰一致。此外, Ru对电极在38.50°与42.15°上的峰属于钌金属特征衍射峰(JCPDS 01-089-4903)。Ni对电电极在44.51°上的峰属于镍金属特征衍射峰(PDF No. 65-360)。Ni-Ru合金对电极的衍射峰不是纯Ru和纯Ni衍射峰的简单叠加并有明显的差异, 并与文献[10]认为的Ni-Ru合金衍射峰一致。这表明Ni与Ru完全的融入在Ni-Ru合金里, 而不是以单质形式存在。

为进一步验证XRD图谱的分析结果, 本文测定了Ni-Ru合金电极表面能谱, 如图1b所示, 从结果中可以看到Ni-Ru合金电极确实存在着Ni、Ru元素特征峰以及FTO导电玻璃自身元素(Sn、O)特征峰, 这也证明了Ni和Ru已经共沉积在FTO导电玻璃基底上。

图2a为Ni-Ru合金低倍的扫描电镜图, 从图中可以看出Ni-Ru合金在FTO表面覆盖完整, Ni-Ru合金为聚集的颗粒状, 这也可能与合金的结晶性能有关。图2b为Ni-Ru合金高倍的扫描电镜图, 从图中可以得知, Ni-Ru合金为纳米晶体。



a. 不同的对电极 XRD



b. Ni-Ru 合金电极表面能谱

图1 不同对电极的结构分析图

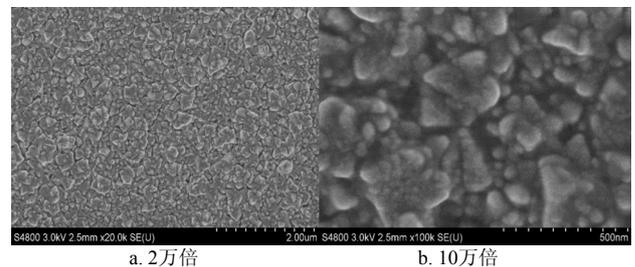


图2 FTO导电玻璃衬底上Ni-Ru合金不同放大倍数的扫描电镜

2.2 Ni-Ru合金对电极电化学表征

对电极在QDSCs工作原理中, 主要起到收集、运输电子的作用, 电子流入外电路, 经过负载后被对电极收集, 对电极将它传递到对电极/PEDOT:PSS界面上。对电极的电学性能对QDSCs的光伏性能有很大影响, 对电极的电阻值是评价对电极性能的一个重要参数。电化学阻抗谱是太阳能电池领域中重要研究手段之一, 电化学阻抗谱方法是一种以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法。阻抗测量原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的一种方法, 应用到研究电极过程中, 成了电化学研究中的一种实验方法^[11]。因此本文采用了电化学阻抗谱测试对电极的电学性能。

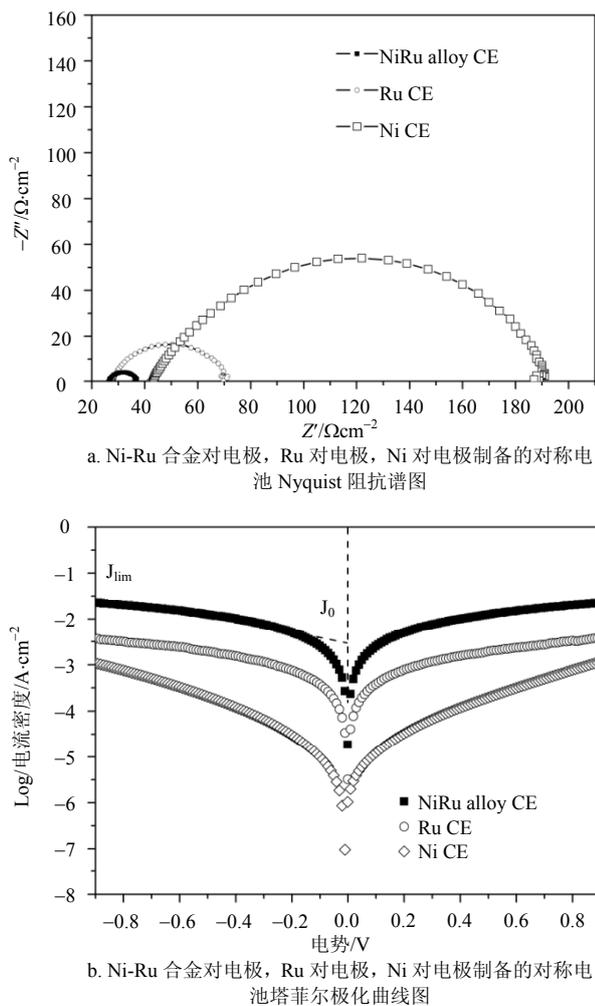


图3 不同对电极对称电池的电化学测试分析图

采用“对称电池结构”的双电极系统来研究, 电池由两个相同的电极中间夹着PEDOT:PSS构成。从而排除了TiO₂薄膜的影响, 图3a为不同对电极构成的对称器件的Nyquist阻抗图。显然, 左侧半圆X轴起点所对应的数值代表串联电阻(series resistance, R_s), 主要为FTO导电基底电阻以及合金与FTO层的接触电阻; 左侧的半圆表示对电极的传荷电阻(charge transfer resistance, R_{ct})以及电容(capacitance, C_u), 对电极的电阻值是本文关注的重点。数据表明Ni-Ru合金对电极R_{ct}为9.4 Ω·cm⁻², 低于纯Ru对电极的42.81 Ω·cm⁻², 纯Ni对电极的136 Ω·cm⁻²。这也表明Ni-Ru合金对电极有更优异的电学性能以及更好的电子/空穴传输性能, 因为低的传荷电阻促进了电荷的传输也确保了光激发产生的电子在复合之前有足够的时间到达电极。阻抗谱在实轴的截距为串联电阻R_s, Ni-Ru合金对电极的R_s为26.19 Ω·cm⁻², 与纯Ru对电极的19.54 Ω·cm⁻²接近, 小于纯Ni对电极的46.37 Ω·cm⁻², 表明Ni-Ru合金比纯Ru、Ni电极与FTO

接触更好, 电荷传输能力更强。

塔菲尔极化曲线被用来进一步的探讨不同对电极的电学性能, 如图3b所示。通常, 在极化区内, 阴极或者是阳极斜率越大预示着电极上的交换电流密度(J₀)越大。从塔菲尔极化曲线中可以看到, 在极化区内阴极或阳极斜率的大小顺序为Ni-Ru > Ru > Ni, 同时量子点太阳能电池的短路电流密度J_{sc}呈现相同的变化趋势。此外, 对称薄膜电池在极化过程中所能达到的极限电流密度J_{lim}可以评定电子/空穴对的扩散性能。阴极或阳极极化曲线与Y轴的交点被认为是极限扩散电流密度(J_{lim}), 从图中可以看到, 不同对电极的极限扩散电流密度变化趋势与交换电流密度变化趋势一致, 即Ni-Ru > Ru > Ni对电极。根据塔菲尔极化曲线的数据可以得出以下结论: 1) Co-Ru合金电极展现出对电子/空穴对最好的电学活性; 2) Co-Ru合金电极较大的极限扩散电流密度暗示着Co-Ru合金电极较大的扩散系数和小的warburg阻抗(Z_w)。

通过电化阻抗谱以及塔菲尔极化曲线测试得知Ni-Ru合金纳米电极与纯金属对电极相比电学性能更佳, 传荷电阻更小, 而对电极的功函数值可以用来进一步诠释Ni-Ru合金纳米电极电学性能。

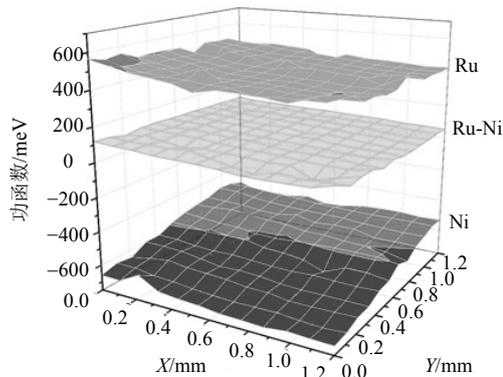


图4 Ni-Ru合金的相对功函数

2.3 CdSe胶体量子点表征

从图5a可以发现, 随着配体十八胺的用量增加, 荧光光谱图出现红移。当十八胺用量为0.65 g时, CdSe量子点的发射峰为500 nm; 十八胺用量为2.16 g时, 量子点发射峰为580 nm; 十八胺用量为4.9 g时, 发射峰为628 nm。红移表明, 奥斯特瓦尔德熟化和量子点粒径宽尺寸分布。另外, 合成的CdSe量子点荧光光谱图中并不存在杂峰或者缺陷峰, 说明CdSe量子点未被氧化。图5为合成的CdSe量子点吸收光谱图。从曲线中可以看出改变配体十八胺用量量子点的紫外-可见吸收光谱图也出现红移。第一个在紫外

-可见吸收光谱图出现的峰通常称为第一激子吸收峰。十八胺用量为0.65 g时, 第一激子吸收峰为520 nm; 十八胺用量为4.9 g时第一激子吸收峰为625 nm。十八胺用量为2.16 g时在波长约为565 nm处出现了明显的激子峰, 对于565 nm以下波长的光子, CdSe量子点都有吸收。从图5b可以看到十八胺用量为2.16 g合成的量子点发射光在发射峰580 nm附近, 非常接近于它所对应的吸收图谱, 这也证明了这是量子点的带边发射。同时, 其吸收光谱较宽, 发射光谱窄, 而且发射光谱出现一个斯托克位移现象。因此, 本文选用2.16 g十八胺合成的CdSe量子点作为量子点太阳能电池的光活性材料。

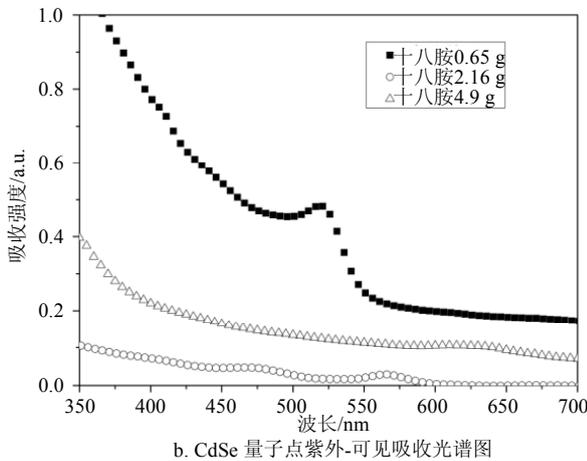
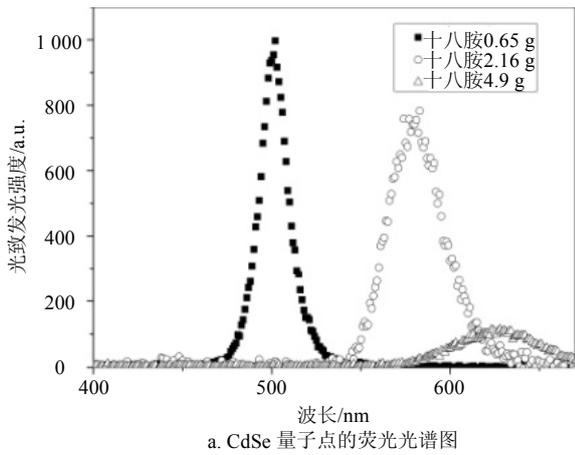


图5 CdSe量子点的光学性能测试图

2.4 量子点太阳能电池光电转换性能

图6比较了不同的对电极组装QDSCs的J-V曲线, 器件光电性能参数如表1所示。水热法自组装的Ni-Ru合金对电极表现出较优异的性能, 对应的QDSCs短路光电流 $J_{sc}=5.88 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 开路光电压 $V_{oc}=0.64 \text{ V}$, 填充因子 $FF=0.52$, 能量转换效率达到1.96%, 高于纯Ru(1.65%)或者是纯Ni(0.87%)组装的器件效率。Ni-Ru合金电极比纯金属电极更高的光电

流密度预示着Ni-Ru合金电极有着更优的电化学活性。Ni-Ru合金电极组装的QDSC展现出更好的光电性能, Ni-Ru合金电极光电转换效率的增强是因为其电学性能更优异, Ni-Ru合金纳米粒子与FTO基底接触更紧密, 电子传输更加高效。

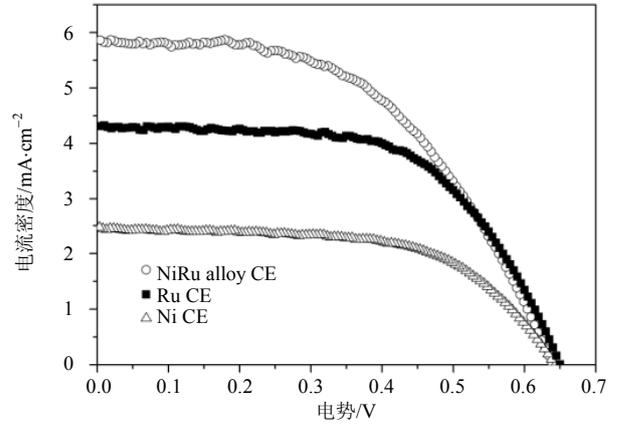


图6 基于不同对电极的QDSCs的J-V曲线图

表1 不同对电极组装的QDSCs光电性能及 R_{ct} 参数比较

CEs	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	$\eta/\%$	$R_{ct}/\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$
Ni-Ru	0.64	5.88	0.52	1.96	21.73
Ru	0.65	4.30	0.59	1.65	42.05
Ni	0.64	2.47	0.55	0.87	86.59

3 结束语

综上所述, 本文通过反应条件温和的水热法制备了Ni-Ru合金对电极, 以及纯Ni、Ru金属对电极, 实验结果表明, 使用该法制备的Ni-Ru合金对电极有最佳的传荷电阻以及电学活性, 低的传荷电阻促进了电荷的传输也确保了光激发产生的电子在复合之前有足够的时间到达电极, 相应的QDSCs光电转换效率达到1.96%, 优于纯Ni、Ru金属对电极组装的量子点太阳能电池。水热法制备的合金对电极不仅成本低, 而且反应条件温和, 低耗能, 性价比较高。

参 考 文 献

- [1] STAVRINADIS A, RATH A K, ARQUER F P, et al. Heterovalent cation substitutional doping for quantum dot homojunction solar cells[J]. Nature Communications, 2013, 4(1): 2981-2981.
- [2] HEISS M, FONTANA Y, GUSTAFSSON A, et al. Self-Assembled quantum dots in a nanowire system for quantum photonics[J]. Nature Materials, 2013,12(5): 439-444.
- [3] PRIOLO F, GREGORKIEWICZ T, GALLI M, et al. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(1): 19-32.
- [4] 刘锋, 朱俊, 魏俊峰, 等. 量子点敏化太阳能电池[J]. 化学

- 进展, 2013, 25(203): 409-418.
- LIU Feng, ZHU Jun, WEI Jun-feng, et al. A quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(203): 409-418.
- [5] GRAETZEL M, JANSSEN R A, MITZI D B, et al. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics[J]. *Nature*, 2012, 488: 304-312.
- [6] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, 501: 395-398.
- [7] STRANKS S D, EPERON G E, GIULIA G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342: 341-344.
- [8] JULIAN B, NORMAN P, SOO-JIN M, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499: 316-319.
- [9] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [10] BRAOS-GARCÍA P, INFANTESMOLINA A, GARCÍA S et al. Bimetallic Ru/Ni supported catalysts for the gas phase hydrogenation of acetonitrile[J]. *Applied Catalysis A General*, 2010, 381(1): 132-144.
- [11] 曹楚南. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chu-nan. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.

编辑 刘飞阳