第 48 卷第 3 期
2020 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 3
March，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190313

制备方法对量子点敏化太阳能电池 CuS 纳米晶对电极微观结构和性能的影响

王启明，王 迪，孙洪全，郑 威

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院，哈尔滨 150040)

摘 要：采用溶剂热法和原位法制备了两种具有不同形貌 CuS 对电极，并应用于量子点敏化太阳能电池(QDSC)中。结果表明：在原位法制备的 CuS 对电极中，由尺寸在 20 nm 左右的 CuS 纳米颗粒团聚成较大的不规则颗粒；在水热法制备的 CuS 对电极中，其微观结构为纳米棒和纳米片组成的复合结构。与 Pt 对电极相比，两种 CuS 对电极的电学性能均优于 Pt 对电极：原位法制备的 CuS 对电极的光电转换效率最大，为 1.840%，界面传荷电阻 R_{ct} 为 3.346 Ω；溶剂热法制备的 CuS 对电极的光电转换效率为 1.450%，界面传荷电阻 R_{ct} 为 2.609 Ω，Pt 对电极的光电转换效率为 0.940%，传荷电阻 R_{ct} 为 11.680 Ω。

关键词：硫化铜对电极；溶剂热法；原位法；微观结构；光电转换效率
中图分类号：TM914　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0434–08
网络出版时间：2019–12–12

Microstructure and Property of CuS Nanocrystalline Counter Electrode in Quantum Dot Sensitized Cells

WANG Qiming, *WANG Di*, *SUN Hongquan*, *ZHENG Wei*
(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Two kinds of CuS counter electrodes with different morphologies applied to QDSC were prepared by a solvothermal method and an in-situ method, respectively. The prepared counter electrodes were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and current-voltage (*J*–*V*) curve measurement, respectively. According to the results by morphology analysis, CuS nanoparticles with a size of 20 nm can be agglomerated into larger and irregular particles in CuS counter electrode prepared by the in-situ method, and CuS counter electrode prepared by the solvothermal method consists of nanorods and nanoparticles in microstructrue. The results reveal that two kinds of CuS counter electrodes are superior to Pt counter electrode in the electrical performance. CuS counter electrode prepared by the in-situ method yields the maximum power conversion efficiency (*i.e.*, 1.840%) and the charge transfer resistance R_{ct} is 3.346 Ω. CuS counter electrode prepared by the solvothermal method yields a power conversion efficiency of 1.450% and R_{ct} is 2.609 Ω. The corresponding parameters of Pt counter electrode are 0.940% and 11.680 Ω, respectively.

Keywords: copper sulfide counter electrode; solvothermal method; in-situ method; microstructrue; power conversion efficiency

染料敏化太阳能电池(DSSC)是第三代太阳能电池，具有价格低，组装简单的优势，一经问世就受到广泛关注。但其敏化剂为有机染料，存在着难以降解，封装困难等问题[1]。量子点具有高吸光系数、量子效应、带隙可调、多激子效应等优点，使之成为有机染料的替代者[2]。

量子点敏化太阳能电池(QDSC)由 3 部分组成：光阳极，电解液和对电极。对电极在电池中的作用

收稿日期：2019–05–12。　修订日期：2019–06–26。
基金项目：黑龙江省自然科学基金(E2018044)；哈尔滨市优秀学科带头人项目(2017RAXXJ078)。
第一作者：王启明(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：郑 威(1972—)，女，博士，教授。

Received date: 2019–05–12.　**Revised date:** 2019–06–26.
First author: WANG Qiming (1994–), male, Master candidate.
E-mai: 919271381@qq.com
Corresponding author: ZHENG Wei (1972–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: zhengwei1972@.sina.com

主要有 2 个：收集外电路电子和还原电解液。传统碘电解液对于量子点有腐蚀作用[3]，使电池效率迅速下降，所以在 QDSC 中用多硫电解液代替碘电解液。然而，用于染料敏化太阳能电池传统铂金属对电极易被硫电解质腐蚀，使其对于硫电解液的催化活性迅速下降[4]，并且铂金属对电极属于贵金属，价格昂贵，这也限制了其大规模的应用。于是，寻找铂金属电极的代替者就成为了解决 QDSC 大规模应用的当务之急。这对于对电极材料提出了以下要求：优良的导电性，具有高效还原多硫电解液的能力和稳定性。目前替代 Pt 对电极的材料主要有碳基材料：多壁碳纳米管[5]，石墨烯[6]及其复合物；金属硫化物，如 CoS[7]，NiS[8]，CuS[9]，PbS[10]，Cu_2ZnSnS_4[11−12]，Cu_2SnS_3[13]，Cu_2S[14−15]等。在以上的材料中，CuS 由于具有结构简单、价格相对低廉且储量丰富，并且对于多硫电解液的催化活性好，制备方法多样，可进行大规模生产的优势，成为铂金属对电极的主要替代者[16]。

通过两种方法制备 CuS 对电极：一是溶剂热法制备 CuS 纳米颗粒粉末，制备成溶胶，采用丝网印刷技术在 FTO 导电玻璃上涂覆成膜；二是通过化学反应直接在 FTO 导电玻璃基底上原位生长 CuS 纳米晶颗粒薄膜。通过微观结构和电化学阻抗谱分析研究 CuS 对电极不同形貌对其光电性能影响机制。

1　实验

1.1　CuS 对电极的制备

将 1.0 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，0.998 2 g 乙酸铜，2.964 8 g 硫脲依次分别超声溶于 100 mL 乙二醇中，得到前驱体溶液；然后将前驱体溶液转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中，在鼓风干燥箱中 180 ℃的条件下加热 7 h，然后自然冷却到室温。将反应后的前驱体溶液进行离心，得到沉淀，将所得的沉淀分别用无水乙醇和去离子水进行清洗，离心，将所得的沉淀收集。在真空干燥箱内，60 ℃的条件下干燥 12 h，将产物进行研磨，装袋备用。

将反应所得的 CuS 粉末超声分散于无水乙醇中，然后依次添加一定量的乙基纤维素，松油醇，超声溶解，制备成溶胶。将制备的溶胶用丝网印刷法涂覆到干净的 SnO_2:F (FTO)导电玻璃上，然后在管式炉内充入氮气，以 5 ℃/min 速度升温到 450 ℃，保持 30 min，然后自然冷却到室温，取出对电极试样(记为 CuS2)。

依次称取 1.0 g $CuSO_4·5H_2O$，3.968 g $Na_2S_2O_3·5H_2O$，0.969 g 尿素磁力搅拌溶解于 40 mL 去离子水中，得到无色澄清的前驱体溶液。取已清洗的 FTO 导电玻璃，将其导电面向下，并以一定角度倾斜放入 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中。然后将前驱体溶液缓慢倒入，直至没过玻璃。最后放入鼓风干燥箱内进行加热，在 55 ℃的条件下加热 70 min，然后自然冷却到室温。取出对电极试样，放入去离子水中进行浸泡，5 min 后，置于空气中晾干(记为 CuS1)。

1.2　QDSC 试样的组装

将 0.4 mL 乙酰丙酮，0.25 mL 去离子水加入到 10 mL 乙醇中，进行磁力搅拌，然后滴加 2 g 钛酸四丁酯，搅拌 2 h 后，得到均匀的黄色溶液。利用匀胶机在 FTO 导电玻璃上进行旋涂，匀胶机转速为 3 000 r/min，匀胶时间为 10 s，然后室温干燥形成二氧化钛致密膜。

将二氧化钛粉末超声分散于无水乙醇中，然后加入一定量的乙基纤维素，松油醇配制成混合溶液。利用手术刀刮涂法在涂有导电层的 FTO 导电玻璃上涂覆，室温干燥后在管式炉内以 450 ℃进行煅烧，升温速率为 5 ℃/min，之后自然冷却到室温，得到二氧化钛光阳极多孔层。二氧化钛光阳极的有效面积为 0.2 cm^2。

分别配制 0.1 mol/L 的硝酸镉乙醇溶液，0.1 mol/L 的硫化钠的甲醇溶液，0.1 mol/L 的乙酸锌的水溶液，将光阳极浸泡在 0.1 mol/L 的硝酸镉乙醇溶液 1 min 后拿出，用甲醇冲洗掉多余的离子；然后浸泡在 0.1 mol/L 的硫化钠甲醇溶液 1 min 后拿出，用甲醇冲洗干净，吹干，整个过程形成一个循环，如此进行 5 个循环，沉积硫化镉量子点。将沉积 CdS 量子点后的光阳极浸泡在 0.1 mol/L 的乙酸锌的水溶液 1 min 后拿出，用甲醇冲洗掉多余的离子；然后浸泡在 0.1 mol/L 的硫化钠甲醇溶液 1 min 后拿出，用甲醇冲洗干净，吹干，循环 3 次，沉积硫化锌阻隔层。在磁力搅拌下配制含有 2 mol/L 的硫化钠、2 mol/L 的升华硫的甲醇与水的混合溶液(甲醇与水的体积比=7:3)。将光阳极，对电极用掐子夹好，中间用注射器注入少量的电解液，组成三明治结构的 QDSC 电池试样。

1.3　原材料与样品表征

二氧化钛粉末购自 Macklin，硫酸铜($CuSO_4·5H_2O$，纯度 99%)、乙酸铜($C_4H_6O_4Cu·H_2O$，

纯度 99%)、硫化钠($Na_2S·9H_2O$，纯度 99%)、升华硫、硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3·5H_2O$，纯度 99%)、硫脲(H_2NCSNH_2，纯度 99%)和尿素(H_2NCONH_2，纯度 99%)均购自天津天力化学试剂公司，乙酰丙酮(纯度 99%)、钛酸四丁酯(纯度 99%)、乙基纤维素(纯度 99%)、松油醇(纯度 99%)、聚乙烯吡咯烷酮(K30，纯度 99%)、硝酸镉($Cd(NO_3)_2$，纯度 99%)和乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2·2H_2O$，纯度 99%)均购于天津光复精细化工研究所。

用 XRD–6000 型粉末衍射仪进行物相分析。用 Sirion2000 型场发射扫描电子显微镜观察 CuS 对电极微观形貌，同时用 EDS 进行元素分析。用 JEM–2100 型投射电子显微镜进一步分析 CuS 对电极微观结构。用 LK98B 型电化学工作站，在 AM1.5 模拟太阳光的标准条件下测定光电流–电压曲线。在避光条件下测量电化学阻抗谱(EIS)，测试试样为注入电解液的两块相同对电极组成的对称电池，测试条件为扫描频率范围 10^5~10^{-1} Hz，开路电位(0 V)下施加 10 mV 扰动电压。Tafel 曲线采用的试样 EIS 相同，测试条件：扫描速率为 1 mV/s，扫描范围为 –1 V~1 V。

2 结果与讨论

溶剂热法制备的 CuS 粉末的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见，在衍射角 2θ 为 27.8°、29.2°、31.8°、47.8°、52.8°和 59.3°时出现明显的衍射峰，这与六方相 CuS 的标准卡片(JCPDS 06–0464)相吻合，分别对应(101)、(102)、(103)、(110)、(108)和(116)晶面。除此之外，并未观察到其他特征峰，证明所得的产物为六方相 CuS 多晶；所有衍射峰峰型锐利，表明制备的 CuS2 对电极的 XRD 谱中，扣除 FTO 玻璃基片的衍射峰，其余的衍射峰与 CuS 粉末的 XRD 谱衍射峰位相对应，这表明氮气气氛保护下煅烧后 CuS 薄膜相组成并未发生改变，仍为六方相 CuS 多晶[17]。

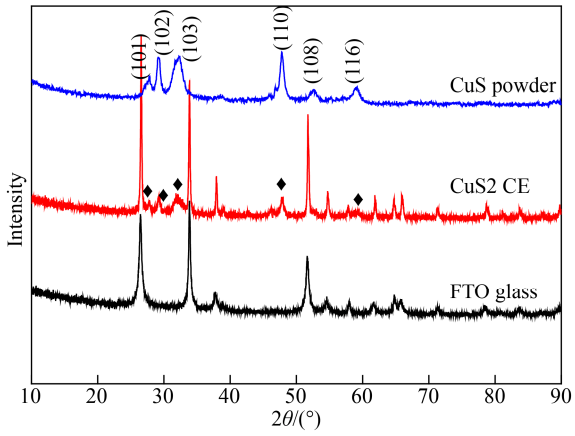
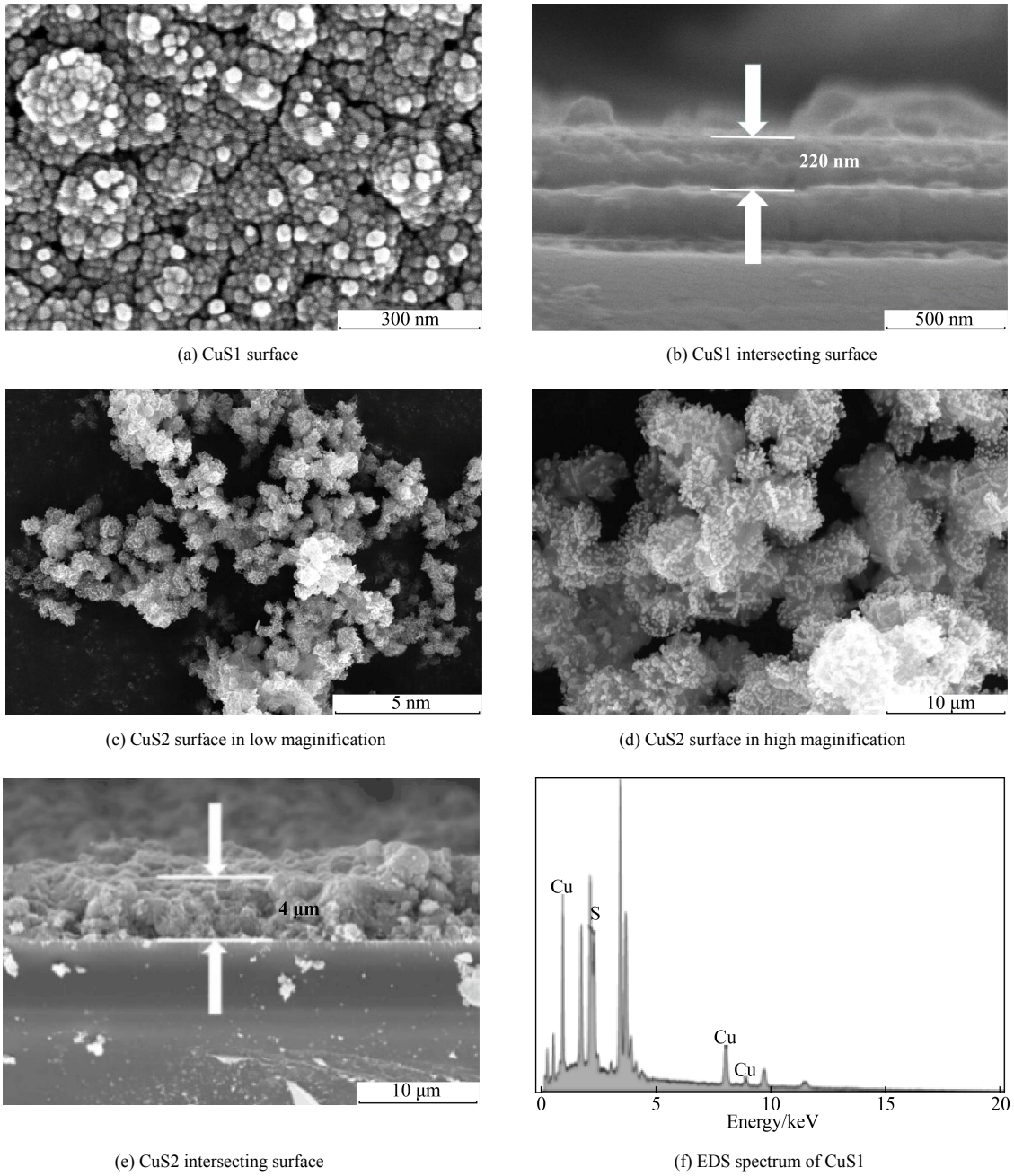


图 1 溶剂热法制备 CuS 粉末、CuS2 对电极和 FTO 玻璃基片的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of CuS powder, CuS2 counter electrode and fluorine-doped tin oxide (FTO) glass

图 2a 和图 2b 分别为原位生长法制备的 CuS1 对电极的表面和横截面的 SEM 照片，以及表面 EDS 测试结果 2f；图 2c 和图 2d、图 2e 分别是溶剂热法制备的 CuS2 对电极在不同放大倍数下的表面，横截面 SEM 照片。由图 2a 可知，原位生长法制备的 CuS 对电极表面凹凸不平，由颗粒尺寸在 200 nm 左右的 CuS 大颗粒间相互接触支撑所构成，并且每个 CuS 大颗粒间彼此之间留有十几纳米左右的空隙并且每个大的 CuS 颗粒由更小的 CuS 纳米颗粒组成，每个纳米颗粒的尺寸在 20 nm 左右，小颗粒间互相团聚，形成不规则的聚集体，这种结构有利于对电极和电解液的接触，加快电解液的还原。图 2b 为其截面图，最上一层为原位生长的 CuS 薄膜，可以看到薄膜厚度较为均匀，大约在 220 nm 左右。利用扫描电子显微镜自带的 EDX 对 CuS1 对电极进行元素分析，其结果如图 2f 所示。由图 2f 可知，CuS1 对电极薄膜中铜原子与硫原子的原子组成摩尔比为 52.1:47.9，大致接近纯相 CuS 摩尔比。

图 2c 和图 2d 所示为溶剂热法制备的 CuS 颗粒。由图 2c 和图 2d 可见，颗粒分布不规则，并有严重的团聚现象，每个颗粒呈带有缺陷的粒状。由图 2d 所知，每个粒状的 CuS 颗粒是尺寸更小的纳米片交错相叠而成，并且在纳米片表面不规则分布着尺寸更小的 CuS 纳米颗粒。由此可见，制备方法对于 CuS 对电极的形貌有重要影响。如图 2e 所示为 CuS2 对电极的横截面，薄膜与 FTO 导电基底紧密贴合，其厚度大约为 4 μm。与 CuS1 对电极薄膜相比较，其较厚的薄膜可以提供与电解液更充分的接触空间，对于电解液的催化还原具有积极作用。但当对电极薄膜增大到一定厚度时，CuS2 对电极薄膜较大的厚度使电子传输的路径增加，会造成电子传输的障碍，增大了对电极/电解液界面的传荷电阻，降低了对电极对于电解液的还原效率，对于其效率有消极作用[18–19]。当厚度的消极作用大于积极作用时，对电极的催化能力下降，这与后面的 EIS 测试结果相一致。



(a) CuS1 surface　(b) CuS1 intersecting surface

(c) CuS2 surface in low maginification　(d) CuS2 surface in high maginification

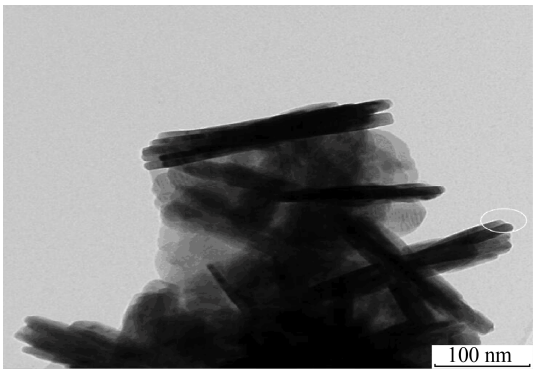
(e) CuS2 intersecting surface　(f) EDS spectrum of CuS1

图 2　CuS1 和 CuS2 表面及截面 SEM 照片及 CuS1 的 EDS 谱

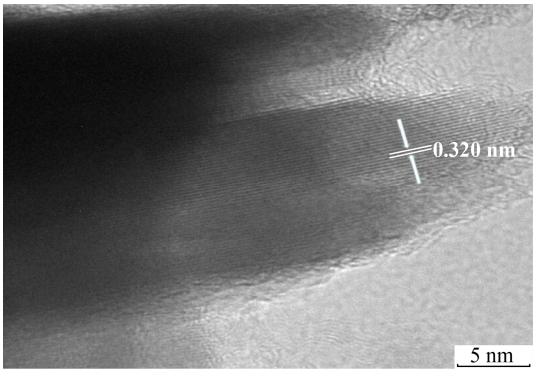
Fig. 2　SEM photographs of CuS1 and CuS2 surface and insecting surface ,EDS spectrum of CuS1

为了进一步观察 CuS 的形貌，对其拍摄了 TEM 照片。图 3a 和图 3b 为溶剂热法制备的 CuS 的 TEM 照片和局部放大高分辨像；图 3c 和图 3d 是原位法制备 CuS 对电极的 TEM 照片和其局部高分辨率图像。由图 3a 可知，溶剂热法制备的 CuS 具有复合形貌，由尺寸在几百纳米的纳米片和直径在 50 nm、长度在 300~400 nm 的纳米棒复合形成。其中，纳米棒复合在纳米片表面。结合 SEM 分析可知，复合在纳米片上的 CuS 纳米颗粒为长度在 300~400 nm 的纳米棒。由图 3b 高清分辨率像可以测定溶剂热法制备的 CuS 的晶面间距为 0.320 nm，这与六方相 CuS 的(101)晶面的晶面间距相对应，证明溶剂热法制备的产物为六方相 CuS，与 XRD 检测结果相一致。由图 3c 可知，原位法制备的 CuS 的颗粒尺寸在 100~200 nm，并且每个纳米颗粒互相接触，且具有十几纳米左右的间隙；这与 SEM 分析吻合；由图 3d 高清分辨率图可知，组成大 CuS 纳米颗粒的小纳米颗粒尺寸在 10~20 nm 左右，并且每个小纳米颗粒间互相接触叠加，形成叠层；测量其晶面为 0.320 nm，这与六方相 CuS (JCPDS 06–0464)的(101)

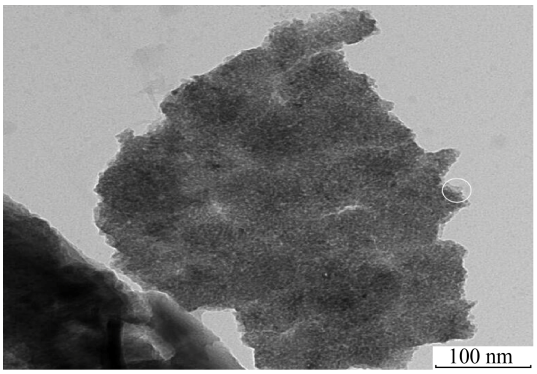
晶面的晶面间距相对应，结合 EDS 分析结果，可以证明原位法制备的薄膜由六方晶相 CuS 组成。



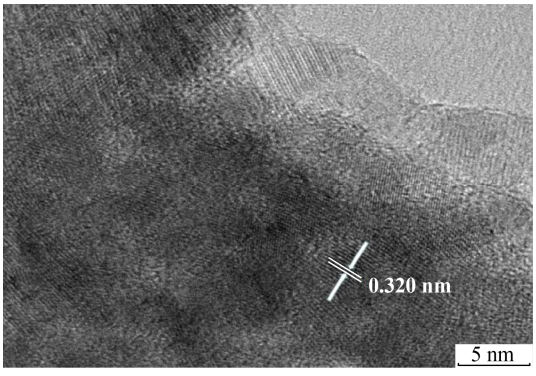
(a) TEM photograph of CuS2



(b) HRTEM photograph of CuS2



(c) TEM photograph of CuS1



(d) HRTEM photograph of CuS1

图 3 CuS1 和 CuS2 的 TEM 照片及局部高清分辨率像

Fig. 3 TEM and HRTEM photographs of CuS1 and CuS2

图 4 为由 CuS1，CuS2 及 Pt 对电极组成的 QDSC 试样的光电流密度–光电压曲线。表 1 为从图 4 所得的光伏特性参数表。根据图 4 及表 1 可知，在使用相同光阳极及电解液的条件下，原位法制备的 CuS1 对电极的效率最高，达到 1.840%，溶剂热法制备的 CuS2 对电极的效率为 1.450%，其填充因子分别为 0.407 和 0.402，两者均比 Pt 对电极的光电转换效率(0.940%)及填充因子(0.336)高。其中以 CuS1 对电极的 QDSC 的开路电压最大，达到 0.680 V，CuS2 对电极的 QDSC 的开路电压为 0.650 V；对应的短路电流分别为 5.358 和 7.012 mA/cm^{-2}，比以 Pt 对电极的 QDSC 的开路电压(0.530 V)和短路电流(5.332 mA/cm^{-2})有显著提升。这证明以不同方法制备的 CuS 对电极的应用对于 QDSC 的整体效率有较大影响。

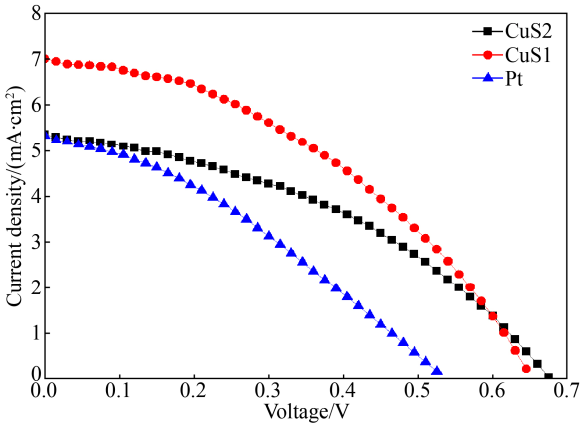


图 4 3 种对电极的 QDSC 的光电流密度–光电压(*J*–*V*)曲线

Fig. 4 Photocurrent density–voltage (*J*–*V*) curves of QDSC samples with three different counter electrodes

表 1 不同对电极的 QDSC 的光伏参数

Table 1 Photovoltaic parameters of QDSC sample with different counter electrodes

QDSC	J_{sc}/(mA·cm^{-2})	V_{oc}/V	f_F	η/%
CuS2	5.358	0.680	0.402	1.450
CuS1	7.012	0.650	0.407	1.840
Pt	5.332	0.530	0.336	0.940

电化学阻抗谱(EIS)测试可以说明对电极的导电能力和对电极对电解质的还原能力。其拟合的等效电路如图 5 所示，得到的 Nyquist 谱如图 6 所示。每个对电极所对应的串联电阻 R_s 和界面传荷电阻 R_{ct} 可以从 Nyquist 谱中测得。串联电阻 R_s 可由阻

抗实部与横轴的左侧截距测得，传荷电阻 R_{ct} 可以从拟合后得到的圆弧的半径测得，C_{dl} 为界面双侧电容，Fitting degree 为拟合度，拟合后所得的参数如表 2 所示。

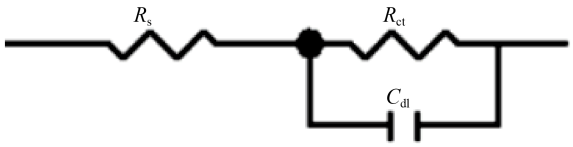


图 5　EIS 测试的等效电路
Fig. 5　Equivalent circuit in EIS measurement

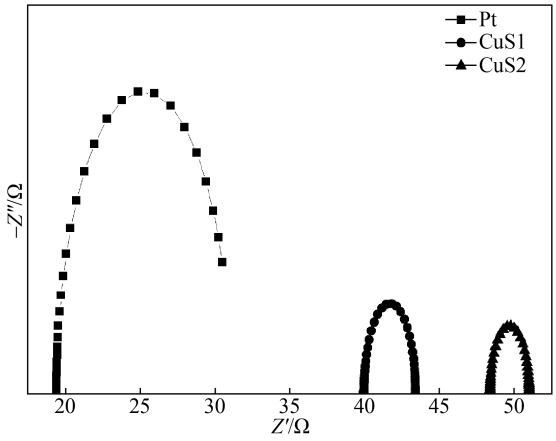


图 6　3 种对电极拟合的 Nyquist 曲线
Fig. 6　Fitting Nyquist curves of three counter electrodes

表 2　3 种对电极的 EIS 谱拟合参数
Table 2　EIS parameters of three counter electrodes

QDSC	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	C_{dl}/ mF	Fitting degree/%
CuS2	48.380	2.609	1.021	99.525
CuS1	39.960	3.346	1.670	99.234
Pt	19.400	11.680	3.118	99.654

由表 2 可知，3 个对电极的拟合度都达到了 99%以上，说明拟合所得的 Nyquist 谱的拟合误差较小，所得的数据可以充分反映对电极的特性。R_s 反映了对电极传导外电路电子的能力；R_{ct} 反映了试样在对电极/电解液界面的电荷传输阻力，和对电极对于电解液的催化还原能力。3 个对电极中 Pt 对电极的 R_s 最小，为 19.400 Ω，CuS1 对电极的 R_s 为 39.960 Ω，CuS2 对电极的 R_s 为 48.380 Ω，其原因为 Pt 为金属，其导电性较强，CuS1 对电极和 CuS2 对电极的基体为 FTO 导电玻璃，其电阻较大；但又由于二者之间的制备方法不同，原位法制备的 CuS1 对电极的 CuS 纳米结构与 FTO 导电玻璃之间的物理结合比较稳定，所以其导电性相对较好；溶剂热法制备的 CuS2 对电极由于其 CuS 纳米结构与 FTO 导电玻璃之间的物理结合较差，导致它的导电性降低。CuS1 对电极和 CuS2 对电极的 R_{ct} 分别为 3.346 Ω 和 2.609 Ω，二者相差不大；Pt 对电极的 R_{ct} 为 11.680 Ω，说明了 CuS 对于电解液的催化能力要比金属 Pt 好。R_s 和 R_{ct} 也从整体上影响了 QDSC 的效率，这与测得 QDSC 的 *J*–*V* 特性曲线相符。造成 CuS1 对电极和 CuS2 对电极的 R_{ct} 的数值上的微小差异的原因是制备方法不同造成的微观结构上的差异：CuS1 对电极由于直接生在 FTO 导电玻璃上，并且其微观结构为纳米颗粒，同时颗粒之间存在微小的间隙，这会促使对电极与电解液充分接触，但每个颗粒间微小间隙的存在使电子传输的路径减少，导电率下降；同时使电解液直接与 FTO 导电基底接触，造成漏电，这使得 CuS1 对电极对于电解液的催化能力受到损害。CuS2 对电极的微观结构为纳米片与纳米棒的复合结构，这使得其单位比表面积变大，能与电解液充分接触，提高了对电极对于电解液的还原能力。但同时其较大的厚度对于电子的传输造成了阻碍，使电子在电解液/对电极界面处的传输阻抗增大。C_{dl} 反映了对电极的平整程度，其数值越大，说明对电极在与电解液接触的界面平整度越好；Pt 对电极的平整程度最好，CuS1 对电极较 CuS2 对电极的平整程度要好。这表明丝网印刷工艺所得的 CuS 对电极平面较粗糙，有待于提高。

不同对电极的 Tafel 极化曲线如图 7 所示。由 Tafel 曲线可以得到极限扩散电流密度 J_{lim} 和交换电流密度 J_0。J_{lim} 反映了对电极/电解质界面电解质的扩散速率，J_{lim} 越大，说明电解质扩散的速率越快。由图 6 所示，CuS1 和 CuS2 对电极的 J_{lim} 比 Pt 对电极大，说明电解液在两种 CuS 对电极/电解质界面电解质的扩散速率比 Pt 对电极/电解质界面电解质的扩散速率快，有助于电解液中电荷的转移。交换电流密度 J_0 可由对 Tafel 极化曲线的阴极分支和阳极分支的线性部分进行外推得到，反映了对电极对于电解质的催化还原能力。交换电流密度 J_0 相对于对电极的 R_{ct} 成反比例，如下式所示：

$$J_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}}$$

式中：n 为转移的电子数；R 为气体通用摩尔常数；F 为 Faraday 常数；T 为热力学温度。由图 6 可知，CuS2 对电极的交换电流密度 J_0 最大，CuS1 对电极次之，但二者相差不大，且明显大于 Pt 对电极的 J_0，这表明 CuS1 和 CuS2 对电极对于电解液的催化能力明显优于 Pt 对电极，这与 Nyquist 曲线分析结果相一致。

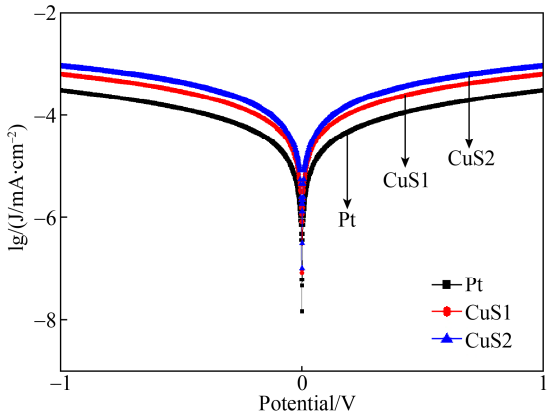


图 7 3 种对电极的 Tafel 极化曲线

Fig. 7 Tafel polarization cusrves of three counter electrodes

3 结论

采用原位法和溶剂热法制备具有不同形貌的 CuS 对电极，并应用到 QDSC 中。原位法制备的 CuS 对电极的光电转换效率为 1.840%，溶剂热法的 CuS 对电极的光电转换效率为 1.450%，Pt 对电极的光电转换效率为 0.940%。在 EIS 测试中，两种方法制备的 CuS 对电极的性能优于 Pt 对电极，但又有所不同。其原因为两种 CuS 对电极由于制备方法的不同，造成了微观形貌上的差异：在原位法制备的 CuS 对电极的中，直径 10~20 nm 的 CuS 纳米颗粒相互接触叠加，在三维空间内形成不规则较大的粒状结构；较大的粒状的尺寸在 200 nm 左右，颗粒之间存在 10 nm 左右的间隙，间隙的存在对 CuS 对电极对于电解液的催化能力具有消极影响。

溶剂热法制备的 CuS 对电极的微观形貌为纳米棒和纳米片的复合相貌，这种形貌有利于提升 CuS 对电极的催化能力；但是其薄膜厚度增加会使对电极的催化能力下降。

综上所述，CuS 对电极的微观形貌和厚度对 QDSC 的光电转换效率影响显著。

参考文献:

[1] ALIAH H, BERNANDO B, PUSPITASARI F, et al. Dye Sensitized solar cells (DSSC) Performance Reviewed from the Composition of Titanium Dioxide (TiO_2)/Zinc Oxide (ZnO)[J]. IOP Conf Series: Mater Sci Eng, 2018, 288: 012070.

[2] BAI B, KOU D, ZHOU W, et al. Quaternary Cu_2ZnSnS_4 quantum dot-sensitized solar cells: Synthesis, passivation and ligand exchange[J]. J Power Sources, 2016, 318: 35–40.

[3] MINGXIAO W, XIAO L, YUDI W, et al. Counter electrode materials combined with redox couples in dye- and quantum dot-sensitized solar cells[J]. Mater Chem A, 2015, 3(39): 10.1039.C5TA03682H.

[4] HWANG I, YONG K. Counter electrodes for quantum-dot-sensitzed solar cells[J]. Chemelectrochem, 2015, 2(5): 634–653.

[5] ZHANG Y, SUN H, ZHANG J, et al. The performance of QDSCs based on 3D structural counter electrodes of multi-wall carbon nanotubes and nanographite[J]. J Mater Sci: Mater Electr, 2018.

[6] ZHAODONG W, CHAOSHUAI W, MINGZHI Q, et al. Preparation of well-proportioned SnS hollow microsphere on graphene and the application in dye-sensitized solar cells[J]. Mater Lett, 2018: S0167577X18313600

[7] BANERGEE A, UPADHYAY K, BHATNAGAR S, et al. Nickel cobalt sulfide nanoneedle array as an effective alternative to Pt as a counter electrode in dye sensitized solar cells[J]. RSC Adv, 2014, 4(16): 8289–8294.

[8] QIONGZHE Y, YASHUAI P, QIWEI J. NiS submicron cubes with efficient electrocatalytic activity as the counter electrode of dye-sensitized solar cells[J]. Royal Soc Open Sci, 2018, 5(8): 180186-.

[9] XU J, XIAO J, DONG J, et al. A new in-situ preparation method to CuS electrodes for CdS/CdSe co-sensitized solar cells[J] . Electrochim Acta, 2014, 127: 180–185.

[10] LIN C Y, TENG C Y, LI T L, et al. Photoactive p-type PbS as a counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells[J]. J Mater Chem A, 2012, 1.

[11] ZHANG Y, SHI C, DAI X, et al. Pyrolysis preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin film and its application to counter electrode in quantum dot-sensitized solar cells[J]. Electrochim Acta, 2014, 118(Complete): 41–44.

[12] XU J, YANG X, YANG Q D, et al. Cu_2ZnSnS_4 hierarchical microspheres as an effective counter electrode material for quantum dot sensitized solar cells[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(37): 19718–19723.

[13] XU J, YANG X, WONG T L, et al. Large-scale synthesis of Cu_2SnS_3 and $Cu_{1.8}S$ hierarchical microspheres as efficient counter electrode materials for quantum dot sensitized solar cells[J]. Nanoscale, 2012, 4.

[14] ZHU J, YU X C, WANG S M, et al. Application of Cu_2S counter

electrode in quantum dot-sensitized solar cells[J]. Acta Physico-Chim Sin, 2013, 29(3): 533–538.

[15] JIANG Y, ZHANG X, GE Q Q, et al. ITO@Cu_2S tunnel junction nanowire arrays as efficient counter electrode for quantum-dot-sensitized solar cells[J]. Nano Letters, 2014, 14(1): 365–371.

[16] XU Z, LI T, LIU Q, et al. Controllable and large-scale fabrication of rectangular CuS network films for indium tin oxide-and Pt-free flexible dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2018: S0927024817306736.

[17] ZHANG Y, WANG D, WANG Q, et al. One-step synthesized CuS and MWCNTs composite as a highly efficient counter electrode for quantum dot sensitized solar cells[J]. Mater Des, 2018, 160: 870–875.

[18] KE W, FANG G, LEI H, et al. An efficient and transparent copper sulfide nanosheet film counter electrode for bifacial quantum dot-sensitized solar cells[J]. J Power Sources, 2014, 248: 809–815.

[19] XIA R, WANG S, DONG W, et al. A new probe into thin copper sulfide counter electrode with thickness below 100 nm for quantum dot-sensitized solar cells[J]. Electrochim Acta, 2016: S0013468616308465.