第 48 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 10
2020 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200048

透明 Cu^2S@氮掺杂碳纳米片用于双面量子点敏化太阳能电池对电极的性能

欧金花[1]，胡波年[1]，周唤宇[1]，韩　瑜[2,3]

(1. 湖南工学院材料与化学工程学院，湖南 衡阳 421002；2. 大连理工大学建设工程学部，辽宁 大连 116024；
3. 辽宁省建设科学研究院有限责任公司，沈阳 110005)

摘　要：采用液相外延生长法制备了一种由铜和四羧基卟啉配位的金属–有机框架薄膜材料，以其为牺牲模板，原位合成了 Cu_2S 和氮掺杂碳的复合透明膜(Cu_2S@NCF)，将其直接作双面 CdS/CdSe 量子点敏化太阳能电池（QDSSC）对电极，并对其进行了结构、形貌及性能研究。结果表明：Cu-(5,10,15,20-(4-羧基苯基)卟啉) (TCPP)薄膜在煅烧过程中，Cu 原子在硫粉存在下转变成了 Cu_2S 纳米颗粒，而含氮的有机连接单元 TCPP 原位碳化成了氮掺杂的碳。Cu_2S@NCF 保持了 Cu-TCPP 薄膜的纳米片形貌，且大量尺寸均一的 Cu_2S 小颗粒分布于纳米片上，以其作对电极所组装的 CdS/CdSe QDSSC 具有优异的光伏性能，从正面辐射和背面辐射分别获得了 4.16%和 3.72%的光电转化效率(η)，高于 Pt 电极组装 QDSSC 的 η(2.39%和 1.73%)。通过对循环伏安曲线、电化学阻抗谱和 Tafel 极化曲线分析可知，Cu_2S@NCF 对 S_n^{2-}离子催化还原具有传输阻抗低、扩散速率快和催化活性高等特点，以其作对电极组装的 CdS/CdSe QDSSC 获得了优异的光伏性能。

关键词：量子点敏化太阳能电池；金属–有机框架材料；对电极；透明；双面
中图分类号：TM914　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1581–08
网络出版时间：2020–07–28



Performance of Transparent Cu_2S@N-doped Carbon Film as Counter Electrode for Bifacial Quantum Dot Solar Cells

OU Jinhua[1], *HU Bonian*[1], *ZHOU Huanyu*[1], *HAN Yu*[2,3]

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, Hunan, China;
2. Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China;
3. Liaoning Province Building Science Research Institute Co., Ltd. Shenyang 110005, China)

Abstract: A copper-metalloporphy in metal-organic framework material (Cu-TCPP) was synthesized *via* a liquid-phase epitaxy approach. Afterward, a transparent Cu_2S@N-doped carbon film was *in situ* fabricated using Cu-TCPP as a template, and was directly used as a counter electrode for bifacial CdS/CdSe quantum-dot sensitive solar cells (QDSSC). The morphology, construction, and performance of Cu_2S@N-doped carbon film were also investigated. During the sulfidation process, the cupric ions in Cu-TCPP thin film were transformed into Cu_2S nanoparticles, while the nitrogen-rich ligand (TCPP) was *in situ* carbonized, generating N-doped carbon and leading to the formation of a uniform Cu_2S@N-doped carbon film. After the sulfidation of Cu-TCPP, the original nanosheet morphology is maintained and uniform Cu_2S nanoparticles are embedded on the nanosheet surface. As a result, the transparent Cu_2S@N-doped carbon film exhibits greater power conversion efficiencies (*i.e.*, 4.16% and 3.72%) rather than Pt (*i.e.*, 2.39% and 1.73%) from the front and rear irradiations, respectively. Based on the analysis of the systematic electrochemical data by cyclic voltammetry test, electrochemical impedance spectroscopy and Tafel test, a transparent Cu_2S@N-doped carbon film with a low charge-transfer resistance, a fast ion diffusion rate, and an excellent catalytic ability is obtained for S_n^{2-}/S^{2-} redox reaction. As a result, the superior photovoltaic performance of bifacial CdS/CdSe QDSSC can be achieved.

Keywords: quantum dot sensitized solar cells; metal-organic framework materials; counter electrode; transparent; bifacial

收稿日期：2020–02–02。　修订日期：2020–05–30。
基金项目：湖南省教育厅优秀青年项目(19B143)；湖南省自然科学基金项目(2020JJ5118)。
第一作者：欧金花(1987—)，女，博士，讲师。
通信作者：韩　愈(1987—)，硕士，高级工程师。

Received date: 2020–02–02.　**Revised date:** 2020–05–30.
First author: OU Jinhua (1987–), female, Ph.D., Lecturer.
E-mail: oujinhua98@126.com
Correspondent author: HAN Yu (1987–), female, Master, Senior Engineer.
E-mail: hanyu2010@mail.dlut.edu.cn

自然环境恶化、温室效应加剧以及化石能源枯竭是人类生存发展的一大挑战，发展可再生能源对当代生活至关重要[1]。量子点敏化太阳能电池(QDSSC)因吸光能力强、成本低、制备简单、环境友好而广受关注[2]，其中，对电极是 QDSSC 的主要组分之一，其作用是从外电路收集电子，同时将电解质中的氧化态离子催化还原。理想的对电极催化材料应具有高催化能力、高导电性、优异的化学稳定性以及低成本等特点[3]。

Pt 电极催化性能优异，是敏化类电池中常用的对电极，但是存在资源稀少、易吸附硫离子，造成电解质过电位高等问题[4]。目前，科研工作者已对金属化合物如 CuS[5]、Cu_2S[6]、$Cu_{2-x}Se$[7]、PbS[8]、MoC[9]等 QDSSC 对电极催化材料进行了广泛研究，其中，用黄铜片原位制备的 Cu_2S 电极因催化活性高而最受欢迎，但黄铜片因在制备过程中受到腐蚀致使电极的机械稳定性差，同时存在封装困难等问题，不利于 QDSSC 大规模应用[10]。多孔碳材料由于其成本低、导电性优异、比表面积大等特点也被用作 QDSSC 对电极催化材料，但其对聚硫溶液的催化活性不如金属硫化物[9, 11]，也不利于 QDSSC 的大规模应用。因此，开发研究高效、稳定、制备简单的对电极催化材料是目前关于 QDSSC 电池研究的一项重要工作。

设计太阳能电池的黄金原则是尽可能地吸收光子，提高太阳光的利用率。构建双面太阳能电池，通过正面和背面辐射同时吸收太阳光是提高电池光电转化效率(η)、降低成本的一种有效策略[12]。文献[13]报道，通过合理地组装双面电池，吸收周围反射的光，电子能量转化可以提高 50%。双面太阳能电池设计的关键因素是背面辐射需具有高透光性，即要求对电极和电解质具有高透明度。透明对电极包括金属线[14]、金属硒化物[15]或导电聚合物[16]等已被开发应用于双面染料敏化太阳能电池(DSSC)中，并通过调节参数在效率和稳定性方面已取得了一定进展，但碘电解质颜色较暗、透明性差，且对可见光有强烈的吸收，降低了双面 DSSC 的效率[17]。聚硫溶液颜色浅且对可见光吸收弱，开发合适的透明对电极材料，组装双面 QDSSC 是提高太阳光利用率的一种有效策略。

本工作通过液相外延生长法制备了一种由 Cu 和(5,10,15,20-(4-羧基苯基)卟啉) (TCPP)配位的金属–有机框架薄膜材料(Cu-TCPP)，然后将其原位硫化获得了 Cu_2S 和氮掺杂碳的复合透明膜(Cu_2S@NCF)，将其直接用作双面 CdS/CdSe QDSSC 对电极。通过分析 Cu_2S@NCF 的形貌特点、结构特征、电化学性能，探讨了影响 Cu_2S@NCF 催化性能的因素，同时用太阳模拟器检测了 Cu_2S@NCF 作对电极组装的双面 CdS/CdSe QDSSC 的光电转化效率。

1 实验

1.1 原料

所有实验药品都购自美国 Sigma-Aldrich 公司，氟掺杂 SnO_2 的导电玻璃(FTO,15 Ω/square)购于大连七色光技术有限公司。

1.2 对电极的制备

首先，将 FTO 玻璃基材用臭氧处理 3 min 使其表面生成亲水基团。采用液相外延生长法制备 Cu-TCPP 薄膜，详细步骤如下：首先将功能化的 FTO 玻璃基材在 1.0 mmol/L 醋酸铜的乙醇溶液中浸润 45 s (步骤 A)；然后在乙醇溶剂中浸润 10 s，去除没有反应的前驱体溶液(步骤 B)；随后在含有 0.2 mmol/L TCPP 的乙醇溶液中浸润 45 s (步骤 C)；最后在乙醇溶剂中浸润 10 s (步骤 B)，去除上一步没有反应的前驱体溶液，A–C–B–C 为 1 个循环步骤，共提拉 10 个循环。

将上述所制备的 Cu-TCPP 薄膜和硫粉置于石英舟中，然后置于管式炉中，惰性气氛下 500 ℃煅烧 2 h，冷却取出，制得 Cu_2S 和氮掺杂碳的复合透明膜。

为了比较原位合成方法的优越性，制备了 Cu_2S@氮掺杂碳粉体材料，具体步骤如下：在玻璃瓶中加入 1.5 mmol 醋酸铜、1.0 mmol TCPP、12 mL 乙醇溶液以及 3~5 滴吡啶，超声使反应物溶解。随后，将玻璃瓶置于烘箱中，65 ℃加热 48 h。之后，取出反应物，冷却、洗涤、干燥，制得 Cu-TCPP 粉体材料。将 Cu-TCPP 粉体材料(30 mg)与 0.40 mL 乙醇、0.20 mL 乙基纤维素、0.17 mL 松油醇调配成浆料，用旋涂仪将浆料旋涂于 FTO 玻璃上(2 000 r/min，30 s)，最后将电极置于管式炉中，惰性气氛下 450 ℃煅烧 30 min，冷却取出，获得 Cu_2S@氮掺杂碳粉体材料制备的对电极(Cu_2S@NCP)。

1.3 光阳极的制备

将 TiO_2 光阳极分别浸入 0.1 mol/L $Cd(NO_3)_2·4H_2O$ 乙醇溶液和 0.1 mol/L $Na_2S·9H_2O$ 溶液中(水和甲醇体积比为 1:1 作溶剂)，浸润时间为 1 min，循环 5 次，制得 CdS 量子点负载于 TiO_2 的光阳极；然后将其浸泡于混合溶液[0.25 mol/L $CdSO_4$、0.20 mol/L $N(CH_2COONa)_3$、0.10 mol/L $NaSeSO_3$ 中(体积比为

1:1:1)]，暗室下浸润 14 h，获得 CdS/CdSe 量子点；最后，将 CdS/CdSe 负载的 TiO_2 光阳极分别侵入 0.1 mol/L $Zn(NO_3)_2$ 和 0.1 mol/L $Na_2S·9H_2O$ 水溶液中，浸润时间为 1 min，循环 3 次，获得 ZnS 钝化的 CdS/CdSe 量子点光阳极。

1.4　电解质的配置及电池组装

采用聚硫电解质为电解液组装 QDSSC，电解液的具体组成为：去离子水作溶剂，2.0 mol/L Na_2S、2.0 mol/L S、0.2 mol/L KCl。

QDSSC 类似三明治结构，由光阳极、对电极、电解质组成。具体封装步骤如下：将光阳极和对电极用沙林膜隔开，用热封机在 125 ℃，0.2 MPa 下热压 30 s；电池冷却后，将电池倾斜，用油泵利用毛细血管原理将电解质灌入；用载玻片和沙林膜将小孔密封。

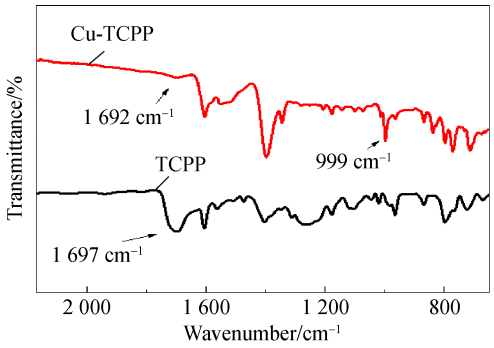
1.5　样品表征

采用 X 射线能谱仪(XRD，D/Max 2400，日本理学)表征材料的晶型结构。采用红外光谱(Bruker VERTEX 80，德国布鲁克)分析薄膜结构。采用 X 射线光电子能谱(XPS，Escalab 250Xi，美国赛默飞世尔)分析材料的元素组成及化学价态。采用扫描电子显微镜(SEM，Nova Nano SEM 450，美国 FEI)和透射电子显微镜(TEM，Jem-2100F，日本电子)分析材料的形貌。采用紫外可见吸收光谱(UV-Vis，8453 通用型，美国安捷伦)分析薄膜的吸光性能。采用电化学工作站(CHI 660E，上海辰华仪器有限公司)进行电化学性能测试。循环伏安法(CV)测试是在一个标准的三电极体系中进行，其中以催化剂负载的 FTO 基材为工作电极、铂丝电极为对电极、Ag/AgCl 为参比电极，在–1.5～0.3 V 范围内以 50 mV/s 的扫速进行测试。交流阻抗谱(EIS)是在暗态下，电势为 0 V，频率在 100 mHz～1 MHz 范围内测得。Tafel 极化曲线的扫描范围为–0.6 V～0.6 V，扫速为 10 mV/s。CV、EIS 及 Tafel 曲线测试的电解液均以去离子水为溶剂，含有 2.0 mol/L Na_2S、2.0 mol/L S、0.2 mol/L KCl。太阳光模拟器(94023A，美国 Newport)用于测试电池光电转化效率，测试条件为 AM 1.5，100 mW/cm^2。

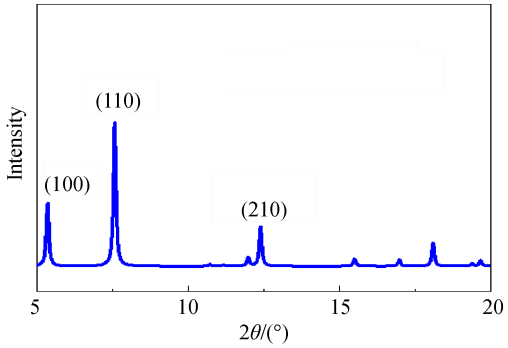
2　结果与讨论

2.1　结构与形貌表征

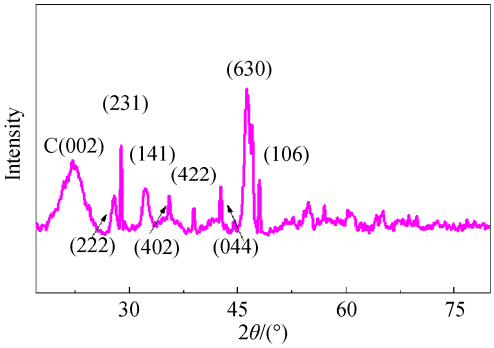
为了探究 Cu-TCPP 薄膜的结构，用红外光谱对 TCPP 和 Cu-TCPP 薄膜进行了表征测试，如图 1a 所示。从图 1a 可见，当 TCPP 与 $Cu(Ac)_2$ 发生配位后，



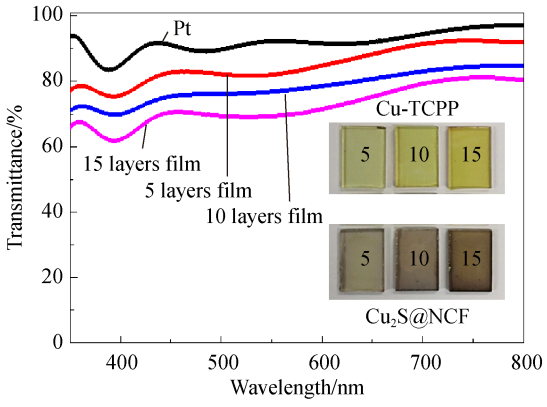
(a) Infrared spectra of Cu-TCPP and TCPP



(b) XRD pattern of Cu-TCPP



(c) XRD pattern of Cu_2S@NCF



(d) UV-visible transmittance spectra of Cu_2S@NCF and Pt film

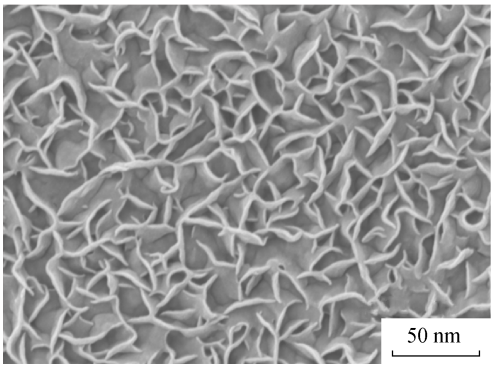
图 1 Cu-TCPP 和 Cu_2S@NCF 薄膜的结构表征

Fig. 1　Structural characterization of copper-metalloporphy in metal-organic framework (Cu-TCPP) and Cu_2S@N-doped carbon film (Cu_2S@NCF)

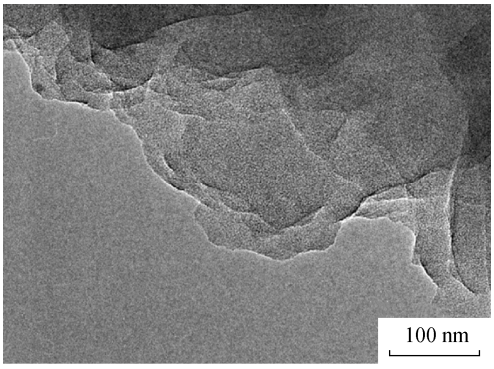
TCPP 位于 1 697 cm^{-1} 处的伸缩振动峰蓝移至 1 692 cm^{-1} 处，同时在 999 cm^{-1} 处出现了 Cu-TCPP 键的特征峰，说明 TCPP 与 $Cu(Ac)_2$ 发生了配位反应[18]。液相外延生长法制备的 Cu-TCPP 的 XRD 谱如图 1b 所示,位于 5.3°、7.6°和 12.4°处的特征峰分别归属于 Cu-TCPP 晶体的(100)、(110)和(210)面，说明成功制备了 Cu-TCPP 薄膜[19]。Cu-TCPP 薄膜硫化处理后的 XRD 谱如图 1c 所示。由于 FTO 基材上样品的含量较少，而 FTO 的特征峰很强，易将样品的 XRD 特征峰掩盖，因此图 1c 为从 FTO 基材上超声取得的样品的 XRD 谱。图 1c 中 24.2°处的衍射峰为碳材料(002)面的特征峰，而其他衍射峰与 Cu_2S 晶相(JCPDS 33-0490)的特征峰一致，说明 Cu-TCPP 薄膜原位硫化后，转变成了 Cu_2S 和碳材料复合的薄膜[20]。浅黄色的 Cu-TCPP 薄膜在管式炉中原位硫化后转变成了暗黑的 Cu_2S@NCF，如图 1d 内插图所示，第一排分别为浸润循环次数为 5、10、15 的 Cu-TCPP 薄膜，而第二排依次分别为硫化后的 Cu_2S@NCF 薄膜，从图 1d 可以看出 Cu-TCPP 薄膜和 Cu_2S@NCF 具有高透明性。用 UV-vis 光谱对不同层数的 Cu_2S@NCF 进行了光学透明度的检测。从图 1d 可见，5 层、10 层、15 层的 Cu_2S@NCF 的透光度分别为 83%、75%、69%。

图 2a 为 Cu-TCPP 薄膜的 SEM 照片。从图 2a 可以观察到二维纳米片垂直生长于导电基材上。TEM 照片进一步证实了 Cu-TCPP 薄膜的纳米片形貌，如图 2b 所示。将 Cu-TCPP 薄膜硫化，Cu_2S@NCF 保持了的纳米片形貌且可以观察到大量尺寸均一的小颗粒分布于纳米片上，如图 2c 所示。从高倍的 TEM 照片(图 2d)可观察到晶面间距 d 值为 0.28 nm 的晶格条纹，与 Cu_2S 的(141)面相匹配，进一步揭示了小颗粒为 Cu_2S[21]。

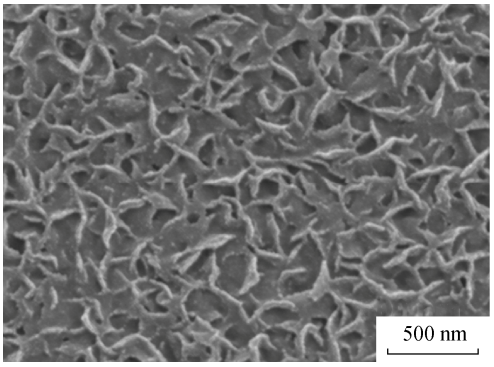
为了探究 Cu_2S@NCF 的组成和化学价态，用 XPS 对 Cu_2S@NCF 进行了表征测试，如图 3 所示。图 3a 为 Cu_2S@NCF 的 C 1*s* 谱。图 3a 中 3 个峰分别归属于 C=C、C—N、C=O 键[22]。图 3b 为 Cu_2S@NCF 的 N 1*s* 谱，3 个特征峰分别代表吡啶氮、吡咯氮和石墨氮[23]。S 2*p* 谱(图 3c)中的 3 个特征峰分别为 S $2p_{3/2}$(163.2 eV)、S $2p_{1/2}$(164.8 eV)和非化学计量比的 Cu—S 键(161.9 eV)，Cu—S 键的存在进一步证实了 Cu_2S 的形成[24]。对 Cu 2*p* 谱(图 3d)，可以清晰地观察到 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 的特征峰，其中 931.9、952.0 eV 代表 Cu^+,而 934.6、954.5 eV 代表 Cu^{2+}[25]。Cu-TCPP 薄膜在煅烧过程中，Cu



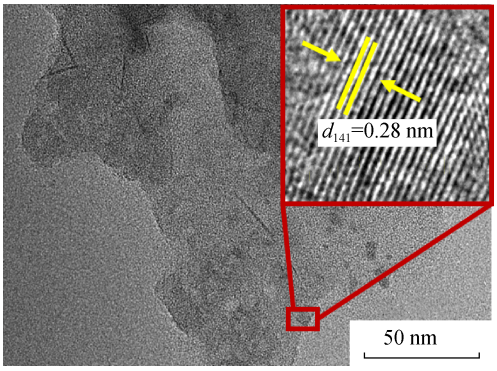
(a) SEM image of Cu-TCPP



(b) TEM image of Cu-TCPP



(c) SEM image of Cu_2S@NCF

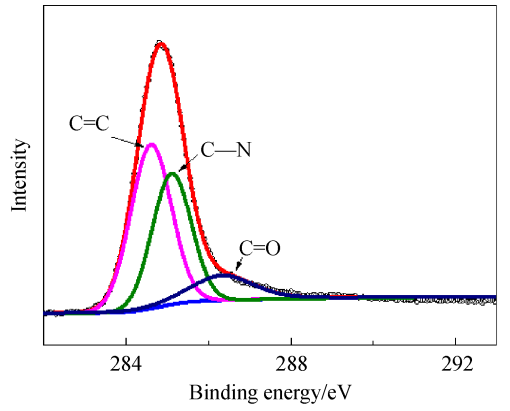


(d) TEM image of Cu_2S@NCF

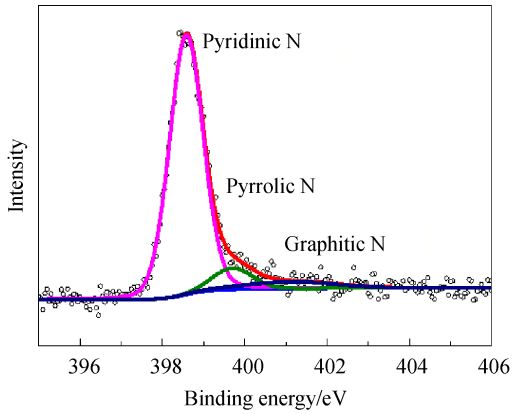
d is interplanar spacing.

图 2 Cu-TCPP 和 Cu_2S@NCF 薄膜的微观形貌

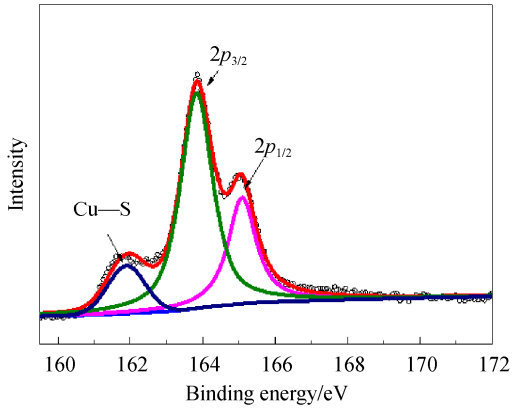
Fig. 2 Micromorphology of Cu-TCPP and Cu_2S@NCF



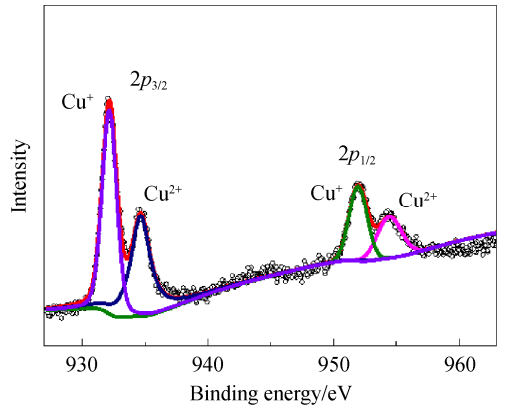
(a) C 1*s*



(b) N 1*s*



(c) S 2*p*



(d) Cu 2*p*

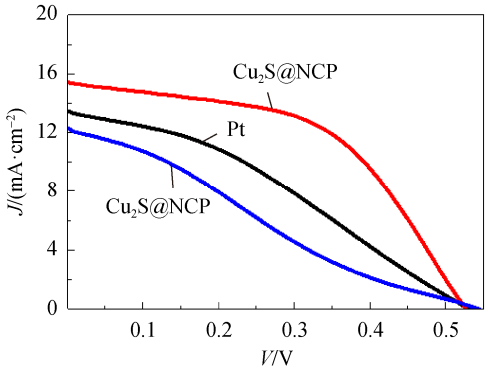
图 3　Cu_2S@NCF XPS 谱

Fig. 3　XPS spectra of Cu_2S@NCF

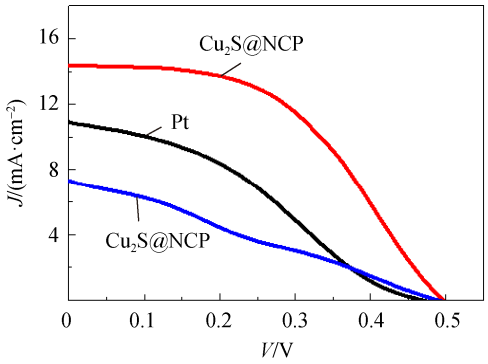
原子在硫粉存在下转变成了 Cu_2S 纳米颗粒，而含氮的有机连接单元 TCPP 原位碳化成了氮掺杂的碳，从而使 Cu-TCPP 薄膜转变成了均匀的 Cu_2S@NCF。

2.2　电池性能测试

用 CdS/CdSe 量子点负载的 TiO_2 作光阳极，用含有 S_n^{2-}/S^{2-}电对的聚硫溶液作电解质，MS_2@NCF (或 Pt)作对电极组装了典型的三明治结构 QDSSC，在标准条件下(AM 1.5)分别从正面和背面检测了 CdS/CdSe QDSSC 的光伏性能，如图 4 所示，相关的参数列于表 1。从图 4 可见，用 Cu_2S@NCF 组装



(a) Front-side irradiation



(b) Rear-side irradiation

图 4　不同电极组装 QDSSC 的电流密度–电压(*J*–*V*)曲线

Fig. 4　Current density–voltage (*J*–*V*) curves of quantum-dot sensitive solar cells (QDSSC) using various counter electrodes (CEs)

表 1　用不同对电极组装 QDSSC 的光伏参数

Table 1　Photovoltaic parameters of QDSSC using various CEs

CE	Irradiation	V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF/%	η/%
Pt	Front	0.53	13.45	33.51	2.39
	Rear	0.47	10.91	33.95	1.74
Cu_2S@NCF	Front	0.53	15.38	51.21	4.16
	Rear	0.49	14.37	52.95	3.72
Cu_2S@NCP	Front	0.54	12.33	23.98	1.58
	Rear	0.49	7.32	25.39	0.91

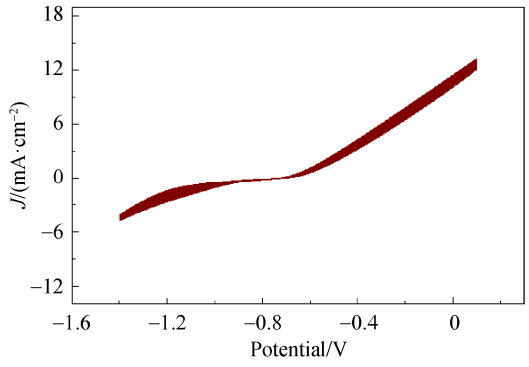
V_{OC} is open circuit voltage; J_{SC} is short circuit current; FF is fill factor; η is power conversion efficiency.

CdS/CdSe QDSSC 的光伏性能比 Pt 电极组装 CdS/CdSe QDSSC 的性能优异，从正面辐射和背面辐射分别获得了 4.16%和 3.72%的光电转化效率，而 Pt 电极在相同条件下组装的 QDSSC 的光电转化效率为 2.39%和 1.73%。从背面辐射 QDSSC，入射光因需穿过 FTO 玻璃基材、Cu_2S@NCF 材料和 S_n^{2-}/S^{2-}电解质才可达到 CdS/CdSe 量子点处使其激发[12]，因此相对于正面辐射，背面辐射的太阳光利用率应稍小，光电转化效率低于正面辐射的光电转化效率，而从图 4 及表 1 可见，Cu_2S@NCF 组装 CdS/CdSe QDSSC 从正面辐射和背面辐射的光电转化效率差距不大，这应归功于 Cu_2S@NCF 的高透光性和聚硫溶液在可见光范围的弱吸收性。

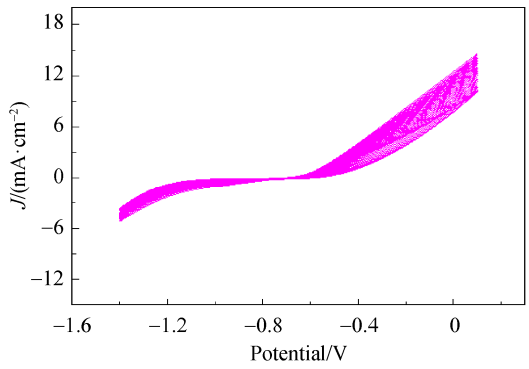
为了验证实验设计方案的优越性以及考察原位制备方法的优势，用 Cu-TCPP 粉体制备了 Cu_2S@NCP 作为对比样品。以 Cu_2S@NCP 作对电极组装的 QDSSC 表现出相对较差的光伏性能(正面辐射和背面辐射光电转化效率分别为 1.58%和 0.91%)，由此可以说明原位合成法利于提高材料的导电性和电催化活性，从而提高 DSSC 的光伏性能。

对电极在 CdS/CdSe QDSSC 中的作用是将聚硫溶液中的 S_n^{2-}离子通过反应 $S_n^{2-}+2e\rightarrow S^{2-}$将其还原[24]。因此，对电极材料的催化活性对电池的光伏性能有关键性影响，特别是填充因子(FF)和短路电流(J_{sc})值。用 CV、EIS 和 Tafel 极化曲线对 Cu_2S@NCF 进行了系统的电化学研究。首先用 CV 测试探索了 Cu_2S@NCF 对 S_n^{2-}离子的电催化活性。图 5a 和图 5b 为 Cu_2S@NCF 和 Pt 电极的 50 次 CV 测试图(扫速为 50 mV/s)。从图 5a 和图 5b 可见，阴极电流密度 Cu_2S@NCF>Pt，说明 Cu_2S@NCF 电极表面参与反应的电子数较多，其对 S_n^{2-}离子还原具有优异的催化活性[24]。同时，Cu_2S@NCF 的电流密度基本没有发生改变，表明 Cu_2S@NCF 具有优异的电化学稳定性，而 Pt 的峰电流密度随循环次数的增加呈现衰减的趋势，说明 Pt 电极对 S_n^{2-}离子的催化稳定不佳，这是由于 Pt 电极表面对硫离子具有强化学吸附作用，产生中毒效应所致[26]。

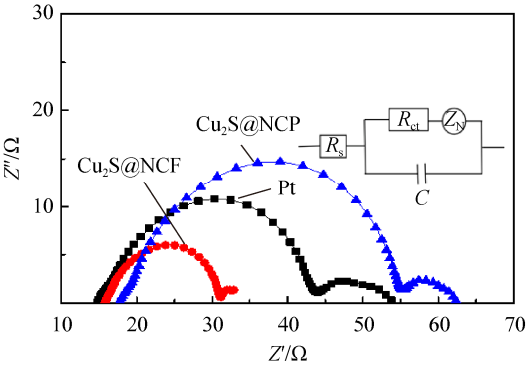
为了进一步揭示 Cu_2S@NCF 对 S_n^{2-}离子的催化活性，用 EIS 对相同 Cu_2S@NCF(或 Pt)对电极组装的对称电池进行了测试表征，如图 5c 所示。用 Z'man 软件拟合所测交流阻抗谱，相关参数列于表 2。R_s 代表催化材料电阻、FTO 基材电阻以及二者连接电阻所组成的串联电阻[24]。Cu_2S@NCF 比 Cu_2S@NCP 具有更小的 R_s 值，说明原位硫化的



(a) CV curves of Cu_2S@NCF

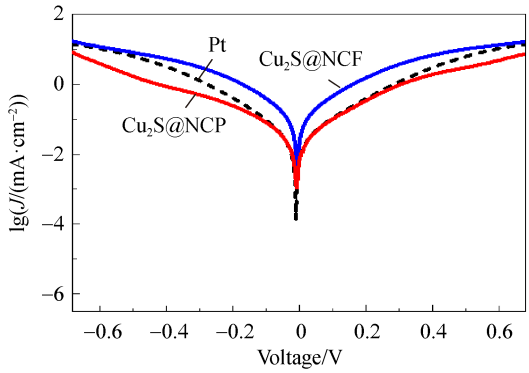


(b) CV curves of Pt



R_s is series resistance; R_{ct} is charge-transfer resistance; Z_N is Nernst diffusion impedance.

(c) Nypuist plots of symmetrical cells with various CEs



(d) Tafel curves of symmetrical cells with various CEs

图 5 Cu_2S@NCF 和 Pt 的 50 次 CV 循环图及具有不同对电极的对称电池的交流阻抗谱和 Tafel 极化曲线

Fig. 5 CV curves of Cu_2S@NCF and Pt for cycling 50 times, and Nyquist plots and Tafel curves of symmetrical cells with various CEs

表 2　不同对电极的 EIS 参数

Table 2　Electrochemical impedance spectroscopy parameters of QDSSC with various CEs

CE	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	Z_N/Ω
Pt	15.89	10.77	2.50
Cu_2S@NCF	15.62	6.19	1.34
Cu_2S@NCP	18.17	14.66	3.04

Cu_2S@NCF 薄膜黏结力强、连接阻抗低。R_{ct} 为对电极和电解质界面的传输阻抗[27]，按以下顺序排列：Cu_2S@NCP (14.66 Ω)>Pt(10.77 Ω)> Cu_2S@NCF (6.19 Ω)，而 Nerns 扩散阻抗(Z_N)按以下顺序排列：Cu_2S@NCP(3.04 Ω)>Pt(2.50 Ω)> Cu_2S@NC (1.34 Ω)，说明 Cu_2S@NCF 比其他材料对 S_n^{2-}离子还原具有更快的扩散速率和更高的催化活性。

Tafel 极化曲线进一步证实 Cu_2S@NCF 对 S_n^{2-}离子具有优异的催化活性，如图 5d 所示。阴极(或阳极)切线上的斜率为电极的交换电流密度(J_0)[22]，Cu_2S@NCF 比 Pt 拥有更高的 J_0 值，说明 Cu_2S@NCF 对 S_n^{2-}离子还原具有最佳的催化活性。从 y 轴截距可以得到阴极稳态极化扩散限制电流(J_{lim})，J_{lim} 值与对电极的离子扩散速率相关[23]。从图 5d 可见，Cu_2S@NCF 具有最大的 J_{lim} 值，表明其拥有最快离子扩散速率。Cu_2S@NCF 的优异性能是由 Cu_2S 纳米颗粒和原位制备的氮掺杂碳膜的协同结果，均匀分散的 Cu_2S 纳米颗粒提供了大的比表面积，加快电子的传输速率，而原位制备的氮掺杂碳膜降低了黏结阻抗，提高了对 S_n^{2-}离子的还原催化活性。

通过对 CV、EIS 和 Tafel 极化曲线综合分析可知，Cu_2S@NCF 对 S_n^{2-}离子催化还原具有传输阻抗低、扩散速率快和催化活性高等特点，从而以其作对电极组装的 CdS/CdSe QDSSC 获得了优异的光伏性能。

4　结论

1) Cu-TCPP 薄膜在煅烧过程中，Cu 原子在硫粉存在下转变成了 Cu_2S 纳米颗粒，而含氮的有机连接单元 TCPP 原位碳化成了氮掺杂的碳，从而使 Cu-TCPP 薄膜转变成了均匀的 Cu_2S@NCF，Cu_2S@NCF 保持了 Cu-TCPP 薄膜的纳米片形貌且大量大小均一的 Cu_2S 小颗粒分布于纳米片上。

2) Cu_2S@NCF 作对电极所组装的 CdS/CdSe QDSSC 具有优异的光伏性能，从正面辐射和背面辐射分别获得了 4.16%和 3.72%的光电转化效率，高于 Pt 电极在相同条件下组装 QDSSC 的光电转化效率(2.39%和 1.73%)；

3) Cu_2S@NCF 的优异性能是 Cu_2S 纳米颗粒和原位制备氮掺杂碳膜的协同结果，均匀分散的 Cu_2S 纳米颗粒提供了大的比表面积，加快电子的传输速率，而原位制备的氮掺杂碳膜降低了黏结阻抗，提高了对 S_n^{2-}离子的还原催化活性。

参考文献:

[1] GONG J, SUMATHY K, QIAO Q, et al. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends[J]. Renew Sust Energ Rev, 2017, 68: 234–246.

[2] PAN Z, MORA-SERÓ I, SHEN Q, et al. High-efficiency “green” quantum dot solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(25): 9203–9210.

[3] BHAMBHANI P. Quantum dot-sensitized solar cells: A review[J]. Bull Electr Eng Inform, 2018, 7(1): 42–54.

[4] CHEBROLU V T, KIM H J. Recent progress in quantum dot sensitized solar cells (QDSSC): A review of photoanode, sensitizer, electrolyte, and counter electrode (CE)[J]. J Mater Chem C, 2019, 7: 4911–4933.

[5] YANG Z, CHEN C Y, LIU C W, et al. Electrocatalytic sulfur electrodes for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells[J]. Chem Commun, 2010, 46(30): 5485–5487.

[6] YANG Y, ZHU L, SUN H, et al. Composite counter electrode based on nanoparticulate PbS and carbon black: Towards quantum dot-sensitized solar cells with both high efficiency and stability[J]. ACS Appl Mater Inter, 2012, 4(11): 6162–6168.

[7] CHEN X Q, LI Z, BAI Y, et al. Room-temperature synthesis of $Cu_{2-x}E$ (E=S, Se) nanotubes with hierarchical architecture as high-performance counter electrodes of quantum-dot-sensitized solar cells[J]. Chem Eur J, 2015, 21(3): 1055–1063.

[8] 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, 2013, 1(4): 1155–1162.

[9] SEOL M, YOUN D H, KIM J Y, et al. Mo-compound/CNT-graphene composites as efficient catalytic electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4(4): 1–7.

[10] ZHAO L, ZHAO L, XUE W, et al. N-doped carbon@Cu nanocomposites as counter electrode catalysts in quantum dot-sensitized solar cells[J]. Sol Energy, 2018, 169: 505–511.

[11] GANAPATHY V, KONG E H, PARK Y C, et al. Cauliflower-like SnO_2 hollow microspheres as anode and carbon fiber as cathode for high performance quantum dot and dye-sensitized solar cells[J]. Nanoscale, 2013, 6(6): 3296–3001.

[12] ITO S, ZAKEERUDDIN S M, COMTE P, et al. Bifacial dye-sensitized solar cells based on an ionic liquid electrolyte[J]. Nat Photonics, 2008, 2(11): 693–698.

[13] BISQUERT J. Photovoltaics: The two sides of solar energy[J]. Nat Photonics, 2008, 2(11): 648–649.

[14] FU Y, LV Z, HOU S, et al. TCO-free, flexible, and bifacial dye-sensitized solar cell based on low-cost metal wires[J]. Adv Energy Mater, 2012, 2(1): 37–41.

[15] DUAN Y, TANG Q, HE B, et al. Transparent nickel selenide alloy counter electrodes for bifacial dye-sensitized solar cells exceeding 10%

efficiency[J]. Nanoscale, 2014, 6(21): 12601–12608.

[16] TAI Q, CHEN B, GUO F, et al. *In situ* prepared transparent polyaniline electrode and its application in bifacial dye-sensitized solar cells[J]. ACS Nano, 2011, 5(5): 3795–3799.

[17] ITO S, ROTHENBERGER G, LISKA P, et al. High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO_2 photoanode[J]. Chem Commun, 2006(38): 4004–4006.

[18] FIDALGO-MARIJUAN A, AMAYUELAS E, BARANDIKA G, et al. Coordination and crystallization molecules: Their interactions affecting the dimensionality of metalloporphyrinic SCFs[J]. Molecules, 2015, 20(4): 6683–6699.

[19] XU G, YAMADA T, OTSUBO K, et al. Facile “modular assembly” for fast construction of a highly oriented crystalline MOF nanofilm[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(40): 16524–16527.

[20] MENG K, SUROLIA P K, BYRNE O, et al. Efficient CdS quantum dot sensitized solar cells made using novel Cu_2S counter electrode[J]. J Power Sources, 2014, 248: 218–223.

[21] XU T, WEI P, REN X, et al. Superior Cu_2S/brass-mesh electrode in CdS quantum dot sensitized solar cells for dual-side illumination[J]. Mater Lett, 2017, 195: 100–103.

[22] OU J, XIANG J, LIU J, et al. Surface-supported metal–organic framework thin-film-derived transparent $CoS_{1.097}$@N-doped carbon film as an efficient counter electrode for bifacial dye-sensitized solar cells[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(16): 14862–14870.

[23] OU J, GONG C, WANG M, et al. Highly efficient ZIF-8/graphene oxide derived N-doped carbon sheets as counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2018, 286: 212–218.

[24] OU J, LIANG J, XIANG J, et al. Highly transparent nickel and iron sulfide on nitrogen-doped carbon films as counter electrodes for bifacial quantum dot sensitized solar cells[J]. Sol Energy, 2019, 193: 766–773.

[25] VENKADESH A, RADHAKRISHNAN S, MATHIYARASU J. Eco-friendly synthesis and morphology-dependent superior electrocatalytic properties of CuS nanostructures[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 544–552.

[26] HESSEIN A, WANG F, MASAI H, et al. Improving the stability of CdS quantum dot sensitized solar cell using highly efficient and porous CuS counter electrode[J]. Renew Sust Energ Rev, 2017, 9(2): 023504.

[27] OU J, GONG C, XIANG J, et al. Noble metal-free Co@N-doped carbon nanotubes as efficient counter electrode in dye-sensitized solar cells[J]. Sol Energy, 2018, 174: 225–230.