

量子点敏化太阳能电池研究进展

张争艳, 潘振晓, 钟新华

(生物基材料与能源教育部重点实验室, 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

摘 要: 采用半导体纳米晶(量子点, QD)作为吸光材料的量子点敏化太阳能电池(QDSC)因具有高效率和低成本的潜质在新型太阳能电池的研究中备受关注。近 5 年来, QDSC 的光电转换效率发展迅速, 由不足 10%提高到了 15%以上, 具有良好的发展应用前景。其中, 新型近红外 CuInSe_2 基量子点吸光材料的设计开发以及负载量的显著增加促进了 QDSC 效率的快速提升。本文对近年来 CuInSe_2 基量子点吸光材料的开发及其高负载沉积工艺的研究方面进行了总结评述。

关键词: 量子点敏化太阳能电池; 环境友好; 量子点; 铜铟硒; 高负载

中图分类号: TM914 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0331-09

网络出版时间: 2022-01-20



Research Progress on Quantum Dot-Sensitized Solar Cells

ZHANG Zhengyan, PAN Zhenxiao, ZHONG Xinhua

(Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Quantum dot-sensitized solar cells (QDSC) have attracted extensive attention because of their high efficiency and low-cost potential. In the past five years, the power conversion efficiency (PCE) of QDSC has developed rapidly from less than 10% to more than 15%, showing a promising application prospect. Among them, the design and exploitation of infrared absorption CuInSe_2 -based quantum dot light-harvesting materials and the significant increase in loading amount promote a rapid promotion for the PCE of QDSC. This review summarized recent work on the design and exploitation of CuInSe_2 -based QD light-harvesting materials as well as the strategies for high QD uploading.

Keywords: quantum dot-sensitized solar cells; environmental friendly; quantum dots; copper indium diselenide; high loading

碳达峰和碳中和是我国优化产业结构和能源结构的重大战略举措。实现这一目标的关键在于降低对化石能源的过度依赖, 大力开发可再生清洁能源技术。太阳能具有取用不尽、绿色清洁的突出优势, 被认为是解决人类面临的能源和环境问题的理想绿色能源。太阳能光伏技术(太阳能电池)将太阳能直接转换为电能, 是太阳能开发应用的最有效途径。因此开发高性价比的太阳能电池对可再生清洁能源的开发利用具有重要意义^[1]。

继第一代晶硅和第二代薄膜太阳能电池相继实现

产业化应用之后, 光伏领域正处在第 3 代新型太阳能电池的研究热潮中, 主要包括钙钛矿太阳能电池, 有机聚合物太阳能电池, 无机化合物太阳能电池, 以及量子点太阳能电池。其中, 量子点敏化太阳能电池(QDSC)是采用纳米化的半导体, 即通称的量子点(QDs)作为光捕获材料进行光电转换的新型太阳能电池^[2-3]。量子点是一种尺寸介于 1~10 nm 之间的半导体纳米材料, 由于其尺寸小于相应的激子波尔半径, 使得量子点具有独特的量子限域效应^[4]。量子点作为吸光材料具有吸光能力强、吸光范围方便可调、偶极矩

收稿日期: 2021-08-21。 修订日期: 2021-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金(51732004, 22075090); 广州市科技计划项目(201904010178)。

第一作者: 张争艳(1996—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 钟新华(1971—), 男, 博士, 教授。

潘振晓(1987—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-21. Revised date: 2021-10-14.

First author: ZHANG Zhengyan (1996—), female, Master candidate.

E-mail: 791332371@qq.com

Correspondent author: ZHONG Xinhua (1971—), male, Ph.D., Professor.

PAN Zhenxiao (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhongxh@scau.edu.cn; zxfan@scau.edu.cn

大以及光热稳定性好等优势。此外量子点由于独特的多激子效应,可以突破传统太阳电池光电转换效率 Shockley-Queisser 理论上限的 31% 而达到 44%^[5]。QDSC 在结构上采用敏化构型,能够通过丝网印刷工艺制备,适合大面积工业化生产。QDSC 由于材料和结构的特点使其具有高效率、低成本、高稳定性的潜质,是具有良好发展潜力的新型太阳电池,在近年来受到了广泛的研究关注。

QDSC 主要包括光阳极、电解液和对电极 3 部分。其中光阳极为量子点敏化的半导体氧化物介孔膜(如 TiO_2 , ZnO , SnO_2 等),氧化物介孔膜主要通过丝网印刷技术涂覆在氟掺杂二氧化锡(FTO)导电玻璃表面。电解液是溶解了氧化还原电对的溶液(或固态空穴传输材料),其中最常用的是聚硫氧化还原电对电解液,主要作用是捕获空穴还原量子点。对电极是具有催化作用的薄膜,常用的催化材料包括金属硫化物和碳材料,起到催化还原电解液的作用。在 QDSC 中量子点吸收太阳光子被激发,产生电子空穴对,完成光捕获。随后电子和空穴分离,光生电子注入到 TiO_2 基底中(驱动力为量子点导带能位和 TiO_2 费米能级之间的能级差),光生空穴注入到电解液中,实现电荷分离;光生电子经光阳极、外电路到达对电极,在对电极的催化作用下还原电解液,完成电荷收集过程以及实现光能到电能的转换^[2]。也就是说,光电转换主要包括光捕获、电荷分离和电荷收集 3 个过程。光电转换效率(PCE),简称为效率,是指输出的电能与入射的太阳能的比值,是太阳电池最重要电池的性能指标,直接决定电池是否具有产业化潜力。提高 QDSC 效率的关键在于提高光捕获能力、电荷提取及收集效率。量子点作为电池的最核心组分,其内在性质对电池的效率起着决定性作用,例如其带隙宽度和负载量决定了电池对太阳光的捕获能力,导带能位决定了电子提取效率,缺陷态密度直接影响电荷收集效率。近年来,围绕高性能量子点吸光材料及其高负载沉积技术的开发,QDSC 的效率得到了快速提升,本文将主要对此进行总结和评述。

1 近红外环境友好型量子点吸光材料开发

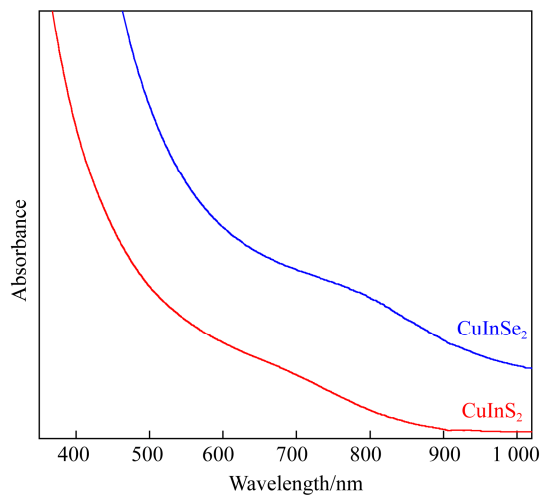
在 QDSC 中,理想量子点吸光材料需具备以下特点:宽的吸光范围(吸光波长能拓宽到近红外区)和高的吸光系数,以获得高的光捕获能力;足够高

的导带能位,以实现高的电子提取效率;尽可能低的缺陷态密度,减少光生电荷的复合损失,获得高的电荷收集效率;性能稳定、价格低廉、环境友好,不含高毒性重金属元素。

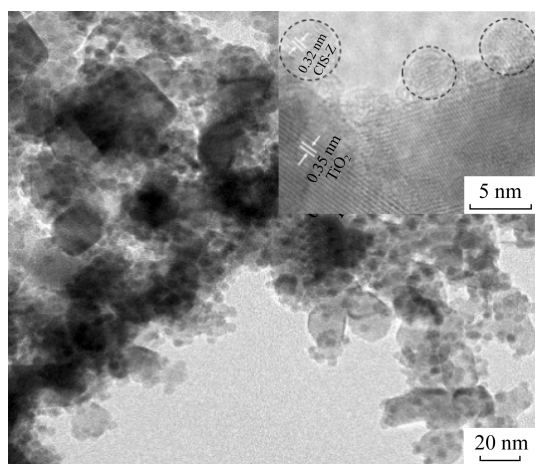
由于成熟的合成工艺,铅、镉硫族化合物量子点(如 CdS 、 CdSe 、 PbS 、 PbSe 及相应的核壳、合金量子点)是 QDSC 中最常用的吸光材料^[6–16]。遗憾的是,铅、镉系量子点一方面因含有重金属元素,具有高毒性的弊端;另一方面其电子结构难以同时满足宽吸收和高导带能位的要求,导致 QDSC 光捕获和电荷提取效率二者的顾此失彼,从而制约着电池效率的提升。基于铅、镉系量子点的 QDSC 效率长期处于 7% 以下,因此迫切需要开发出具有理想电子结构的非铅、镉系环境友好型量子点吸光材料。

以 CuInS_2 (CIS) 和 CuInSe_2 (CISE) 为典型代表的 I–III–VI 族量子点,由于其不含 Pb、Cd 等高毒性重金属元素、带隙窄和吸光系数高等突出优势在发光显示、生物应用等领域引起了广泛的研究关注^[17]。尽管 I–III–VI 族量子点作为吸光材料在 QDSC 中也有尝试,但获得的电池效率普遍较低(<5%)^[18–22],主要原因是缺乏适合于光伏应用的量子点有效合成方法。由于 Cu^+ 和 In^{3+} 存在较大的反应活性差异,合成该类量子点的关键在于如何有效降低二者的反应活性差异,从而实现 Cu^+ 和 In^{3+} 的均相成核生长,避免 Cu_2S 或 In_2S_3 单独生成。文献中通常采用具有强配位能力的十二硫醇(DDT)作为配体合成 CuInS_2 或 CuInSe_2 量子点^[21–22]。这是因为十二硫醇的强配位作用可以有效降低 Cu^+ 和 In^{3+} 的反应活性差异。然而由于十二硫醇缺乏吸附官能团,且过强的配位能力导致其难以被连接分子(如巯基丙酸)替换取代,导致其难以负载到 TiO_2 基底,因光捕获能力不足而限制了相应电池效率的提升。

为克服 I–III–VI 族量子点吸光材料难以负载沉积的弊端,本团队开发出了光伏应用的 CuInS_2 和 CuInSe_2 量子点合成新方法(见图 1)^[23–24]。选用油胺(OAm)或二苯基膦(DPP)制备高活性 S 或 Se 阴离子反应前驱物,从而降低了 Cu^+ 和 In^{3+} 的反应活性差异,合成出纯相的 CuInS_2 或 CuInSe_2 量子点^[23–24]。此外,我们采用配位能力适中的油胺作为量子点合成的表面配体,一方面可以在合成过程中对量子点起到良好的软模板作用,控制量子点的成核生长速率和缺陷态密度;另一方面油胺配体易于被含双官能团的连接分子替换,从而可以实现量子点在 TiO_2 基底表面的高负载沉积^[23]。



(a) Absorption spectra



(b) TEM image

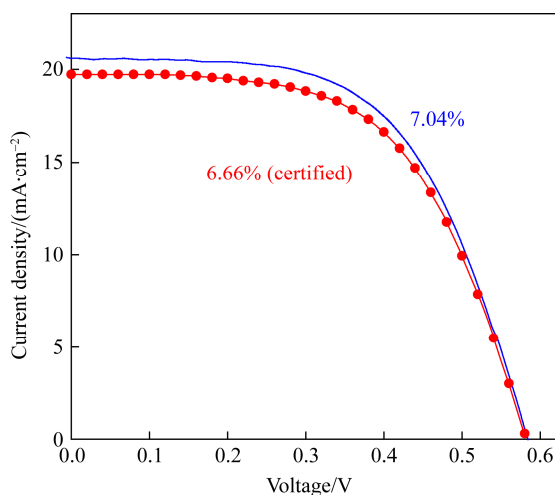
(c) J - V curves of CuInS_2 QDSC

图 1 CuInS_2 和 CuInSe_2 量子点的吸收光谱、 CuInS_2 量子点敏化 TiO_2 光阳极 TEM 照片、 CuInS_2 QDSC 的 J - V 曲线^[23-24]

Fig. 1 Absorption spectra of CuInS_2 and CuInSe_2 QDs, TEM image of CuInS_2 QD-sensitized TiO_2 film electrode, J - V curves of CuInS_2 QDSC^[23-24]

采用这一方法制备出的 CuInS_2 和 CuInSe_2 量子点的吸光范围可以达到近红外区(图 1a), 结合本课题组之前所开发的配体诱导自组装量子点沉积技术, 实现了量子点在 TiO_2 膜基底表面高密度沉积(图 1b), 解决了该类型量子点难以负载的难题, 提高了电池的光捕获能力。基于 CuInS_2 量子点组装出的 QDSC 最高效率首次突破了 7%, 并获得了经中国计量院认证的 6.66% 的效率(图 1c), 首次超越了铅、镉系 QDSC 效率, 是当时的效率新纪录^[23]。采用该方法所制备的 CuInSe_2 量子点进一步将电池效率提高到 9.75%, 这主要得益于 CuInSe_2 更宽的吸光范围, 显著提升了光电流值。Meng 等^[25]同样采用 DPP-S 作为反应前驱物制备了 CuInS_2 量子点, 通过对 Cu/In 比例的优化调控量子点表面缺陷态, 获得了 8.54% 的电池效率。在 CuInSe_2 量子点吸光材料方面, Ko 等^[26]采用氨基甲酸酯油胺硒作为 Se 反应前驱物制备了 CuInSe_2 量子点及 QDSC 器件, 获得了 8.1% 的电池效率。在此之后, I-III-VI 族量子点逐渐取代传统的铅、镉系量子点, 成为 QDSC 中的主流吸光材料, 不仅实现了电池效率的大幅提升, 也克服了重金属量子点高毒性的限制, 为电池的实际应用扫除了环保障碍。

2 CuInSe_2 基量子点电子结构的优化

上述所设计开发的 I-III-VI 族量子点吸光材料, 尤其是 CuInSe_2 , 较传统铅、镉系量子点体现出了明显的优势。然而纯粹的 CuInSe_2 量子点仍未满足 QDSC 对理想吸光材料的要求。 CuInSe_2 量子点的导带能位相对较低, 光生电子提取的驱动力小, 导致电子注入到 TiO_2 基底速率慢, 限制了电荷提取效率。此外, CuInSe_2 量子点存在较高的缺陷态密度, 形成大量的非辐射复合中心, 导致电池中电荷复合严重, 降低了电荷收集效率^[24]。因此, 优化 CuInSe_2 量子点的电子结构, 使其更接近理想吸光材料的要求, 是提高 QDSC 效率的必然要求。基于此, 我们提出了组分能带耦合优化电子结构的策略, 设计制备出 CuInSe_2 基合金及核/壳复合结构量子点, 改善了量子点的电子结构特征, 从而实现了 QDSC 光捕获能力、电荷提取和收集效率的协同提升。

2.1 阳离子合金化

合金化是改善量子点性质的一种简便有效的方法, 通过采用额外元素与本体量子点合金化可以调控量子点的缺陷态密度, 从而抑制 QDSC 的电荷复合过程, 提高电荷收集效率。同时由于合金组分与

本体量子点的能带耦合作用可以调节量子点的带隙宽度和导带能位, 进而提高电荷提取效率。基于 CuInSe₂ 量子点导带能位低和缺陷态密度高的现状, 我们采用阳离子合金化的方法实现对能带和缺陷态的双重调控^[27–28]。例如, 采用金属 Zn 与 CuInSe₂ 量子点合金化, 制备出 Zn-Cu-In-Se(ZCISE) 四元合金量子点^[27]。Zn 合金化后量子点的带隙略有增大, 但导带能位得到了显著提升(图 2a), 相应的光生电子注入速率由 $2.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 提高到了 $9.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, 表明合金化策略可以有效提高电荷提取效率。同时, Zn 合金化降低了 CuInSe₂ 量子点的缺陷态密度, 从而抑制了 QDSC 中光阳极/电解液界面上的电荷复合过程, 提高了电荷收集效率(图 2b)。最终, 得益于电荷提取和收集效率的协同提升, 电池效率由 9.75% 提高到了 11.91%。

2.2 核壳结构构筑

量子点缺陷态显著影响其光电性质, 尤其是大量存在的表面缺陷态会形成深能级缺陷, 作为电荷复合中心不仅会捕获量子点产生的光生电子, 而且

会诱导已经注入到 TiO₂ 中的光生电子回传到量子点中, 导致光生电子的复合损耗而降低电荷收集效率。根据传统量子点制备的经验, 在量子点表面外延生长壳层材料制备核壳结构量子点是降低量子点表面缺陷态的有效方法^[29]。Teng 等^[30]在 CuInS₂ 量子点敏化的光阳极表面采用阴阳离子交替沉积吸附的方法包覆了 CdS 壳层, 组装出的 QDSC 效率得到了显著提升。我们在上述制备的 ZCISE 四元合金量子点的基础上, 在其表面通过外延生长包覆宽带隙 ZnSe 层, 构建出 type-I 型 ZCISE/ZnSe 核壳结构量子点^[31]。核壳结构量子点相比于单纯的 ZCISE 量子点的荧光强度提升了近 10 倍(图 2c), 表明量子点表面缺陷态密度显著降低。所组装的 QDSC 中光阳极/电解液界面上电荷复合阻抗提高了 2 倍, 表明电荷复合过程被有效抑制, 电荷收集效率得以提高。最终电池效率由 ZCISE 量子点的 12.65% 提高到 ZCISE/ZnSe 核壳结构量子点的 13.84%, 并获得了经第三方认证效率的 13.49% 效率(图 2d)。这一结果表明通过构筑核壳结构对量子点表面缺陷态的合理

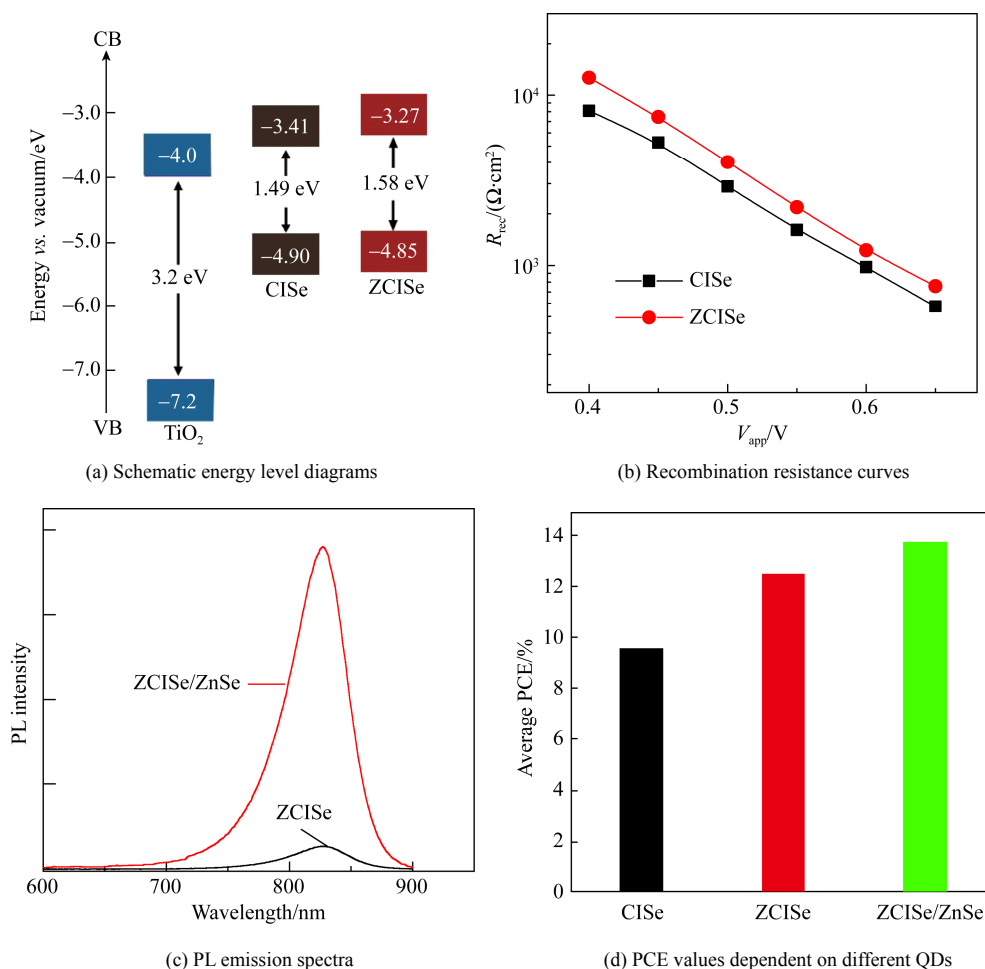


图2 阳离子合金化和核壳结构构筑对量子点及 QDSC 性能的影响^[27,31]

Fig. 2 Influence of cation alloying and core-shell structure on the performance of QDs and QDSC^[27,31]

调控是改善 QDSC 界面电荷传输、提高电池效率的有效途径。

2.3 阴阳离子共合金化

合金化已被证明是改善量子点性质的一种简单有效的方法, 然而单一的阴离子或阳离子合金化途径仍难以满足理想量子点吸光材料的要求。例如, 阳离子合金化虽然能提高 CuInSe_2 量子点的导带能位以提高电子提取速率, 同时可以大幅降低量子点缺陷态密度, 但这同时伴随着量子点带隙的增大, 意味着降低了吸光范围和光捕获能力^[27]。而阴离子(主要为 S 和 Se)合金化虽然能实现对带隙的有效调控, 但由于阴离子杂化轨道对于导带的贡献相对较弱, 因而对于量子点导带能位的调控能力受到了限制^[32]。基于这一问题, 本团队采用阴阳离子共合金化的策略, 制备出了基于 I-III-VI 族量子点的 Zn-Cu-In-S-Se (ZCISSe) 五元合金量子点, 通过多元组分工程系统调控量子点的带隙宽度、导带能位和缺陷态密度等关键性能参数, 相应地实现 QDSC 光捕获能力、电荷提取及收集效率的协同提升, 最终大幅提升电池效率^[33]。

结果表明, 通过对 ZCISSe 多元合金量子点的组分调控, 量子点的吸收带边可以在 820~930 nm 范围内进行连续调节(图 3a), 瞬态荧光测试表明量子点的荧光寿命也随组分发生了规律性变化(图 3b), 证明了组分的改变不仅能实现对量子点带隙宽度的调控, 同时可以控制表面缺陷态密度。能带结构分析结果表明, ZCISSe 量子点的组分调控同时实现了对量子点导带能位的有效调节(图 3c), 进而为调控电荷提取效率提供了基础。因此, 通过 ZCISSe 量子点的组分工程, 可以实现对量子点的带隙宽度、导带能位和缺陷态密度等关键光电性质的精准控制, 为其作为 QDSC 中理想的吸光材料提供了技术基础和保障。根据电化学阻抗(图 3d), 外量子效率(图 3e)和瞬态吸收测试结果, 在最优的组分条件下, ZCISSe 五元合金量子点相比于单一阴离子合金化的 ZCIS 和 ZCISe 四元合金量子点, 实现了光捕获能力、电荷提取及收集效率的协同提升。最终所制备的电池最高效率达到了 14.66% (图 3f), 并获得了 14.40% 的第三方认证效率, 首次将 QDSC 的认证效率提高到 14% 以上^[33]。

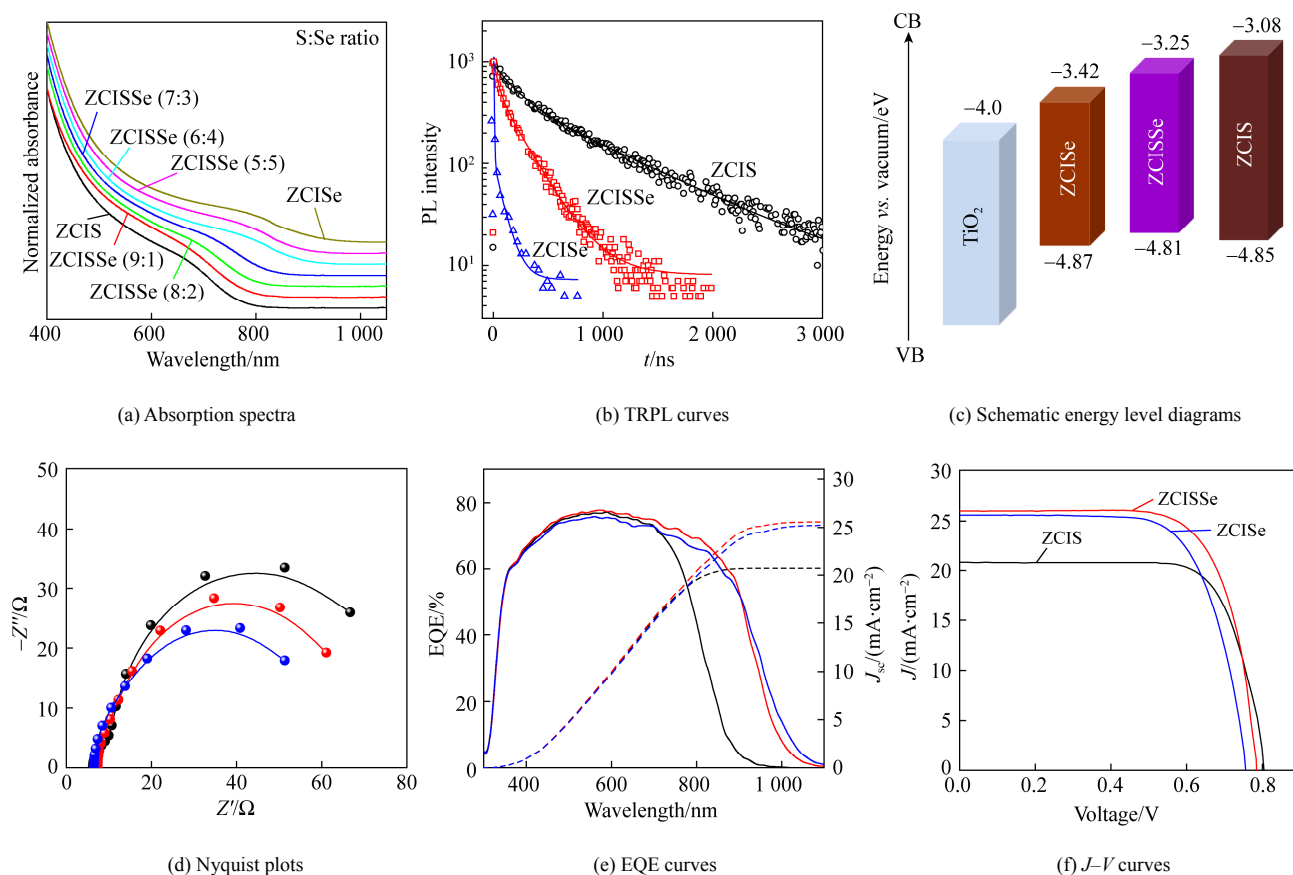


图 3 S/Se 比对 ZCISSe 量子点光电性质及相应 QDSC 性能的影响^[33]

Fig. 3 Influence of S/Se ratio on the properties of ZCISSe QDs and the corresponding QDSC performance^[33]

3 量子点高负载沉积技术开发

量子点在 TiO_2 光阳极膜上的高密度负载是决定 QDSC 性能的另一个关键因素,也是获得高效率电池的必要条件^[2]。量子点在 QDSC 中担负吸收太阳光的核心任务,因此其负载量直接影响电池的光捕获能力。此外量子点负载量对电荷收集效率同样具有重要影响,这是因为低量子点负载会导致 TiO_2 膜表面存在大面积裸露部分,这些部分直接与电解液接触,使得 TiO_2 中的光生电子缺少有效的阻挡层保护而容易被电解液中氧化态物质捕获淬灭,从而导致了电荷复合损失,降低电荷收集效率。因此,提高量子点在光阳极膜上的负载量是提高电池效率的必由之路。

高温有机相合成方法是制备尺寸分布均一、缺陷态密度低的高质量胶体量子点的经典方法,所获得的量子点表面被水溶性长烷基链配体所包覆。而长烷基链配体末端缺乏与 TiO_2 配位键合的官能团,导致量子点缺乏吸附驱动力而很难沉积到 TiO_2 基底上,所报道的胶体量子点在 TiO_2 膜表面覆盖率仅为 14%^[34],严重制约着电池性能的提升。将有机相中制备的量子点表面长烷基链配体替换为双官能团短链小分子是将胶体量子点沉积到 TiO_2 膜表面的有效方法。基于此,发展了一种配体诱导自组装量子点沉积方法^[14]。选用配位能力适中的油胺分子作为配体在有机相中合成量子点,既保证了在合成过程中量子点的表面良好的包覆效果,同时油胺分子的易被取代性有助于实现后续被连接分子巯基丙酸(MPA)完全取代。我们在 MPA 包覆的水溶性量子点中添加游离的 MPA 分子增强量子点的单粒子分散性,有效抑制了量子点的团聚。在 MPA 分子末端的 COO^- 与 TiO_2 的强配位能力引导下,实现了量子点在 TiO_2 膜表面上快速、高密度、均匀自组装沉积。该方法在 2 h 之内即可实现 TiO_2 膜表面 34% 的覆盖率,相比于文献中 24~96 h 沉积时间内 14% 的覆盖率有了显著提升。该量子点沉积新方法的建立使得有机相中制备的各种高质量胶体量子点用于组装高效率 QDSC 成为可能。然而尽管如此,量子点在基底表面的覆盖率仍较低,负载量亟需进一步提升。

3.1 量子点共敏化沉积

由于不同量子点物理化学性质的差异,例如尺寸分布、形貌、表面配体包覆情况等特征的不同,不同类型量子点在 TiO_2 光阳极膜上对应不同的吸

附位点。基于该发现,我们采用共敏化策略,先后沉积吸附 2 种不同的量子点材料,从而在单一量子点沉积吸附的基础上提高负载量,进而提高电池的光捕获能力。例如,将具有梯次能级排布的 ZCISe 和 ZCIS (Zn-Cu-In-S) 2 种环境友好型量子点作为共敏化吸光材料依次沉积到 TiO_2 介孔膜上(图 4a)^[35]。吸收光谱结果表明,ZCISe/ZCIS 共敏化体系较单一量子点沉积模式分布弥补了两种量子点在短波(400~680 nm)和长波(680~920 nm)区域吸光能力的不足,增强了光捕获能力(图 4b)。通过对光阳极膜的元素分析表明共敏化吸附相比于单一量子点沉积提高了负载量,证明了采用不同量子点吸附策略对于充分发掘吸附位点,提高负载量的有效性。负载量的提升不仅进一步增强了光捕获能力,同时使得光阳极/电解液界面上的电荷复合过程也得到了有效抑制,电荷收集效率得以提高(图 4c)。

此外,这一工作研究了共敏化吸附和单一量子点吸附模式对于电荷提取效率的影响。通过瞬态吸收光谱的测试,ZCISe/ZCIS 共敏化结构的电子注入速率为 $2.20 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$,分别高于 ZCISe ($1.36 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) 和 ZCIS ($2.06 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) 单一量子点吸附模式下的注入速率,这表明共敏化结构有助于提高电荷提取效率。这主要归因于 ZCISe 和 ZCIS 2 种量子点的梯次能级耦合(图 4d),这也是在敏化构型的太阳电池中首次直接证明了共吸光材料能级梯次排布有助于提升光生电子注入速率。最终,共敏化策略实现了光捕获能力、电荷提取和收集效率的系统提升。基于共敏化的 QDSC 平均效率相比于 ZCIS 和 ZCISe 单一组分量子点分别提高了 11.4% 和 8.2%,最高效率达到了 13.30% (图 4d),同时获得了 12.98% 的第三方认证效率,这是当时 QDSC 的认证效率新纪录。

3.2 量子点二次沉积新方法

共敏化策略是先后吸附两种具有不同吸光范围的量子点,很显然,二次吸附同种宽吸收量子点对于提高光捕获能力是个更好的选择,即在一种量子点吸附饱和后,采取一定的措施使得同一种量子点可以继续吸附。文献中通常借助静电引力作用实现二次吸附,例如采用带正、负电荷的同一种量子点进行交替沉积,或借助带不同电荷的分子修饰光阳极进行二次吸附^[36-37]。Li 等^[37]在量子点首次吸附饱和的光阳极表面修饰带正电荷的铵盐分子,提高了光阳极表面的 Zeta 电势,从而可以实现表面带负电荷量子点的二次沉积吸附。尽管这一方法能实现

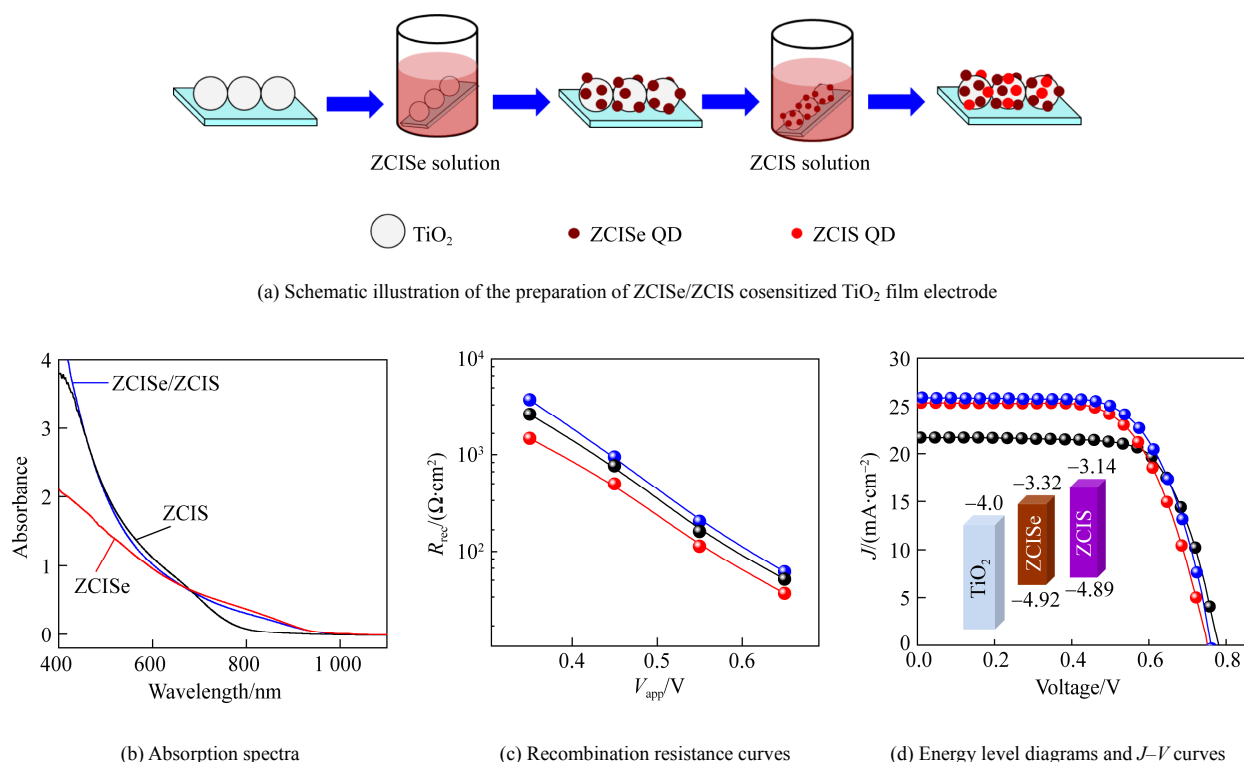


图 4 量子点共敏化过程示意图、共敏化沉积和单一量子点沉积的光阳极膜吸收光谱以及电池复合阻抗和 $J-V$ 曲线^[35]
Fig. 4 Schematic diagram of the co-sensitization process, absorption spectra of photoanode films with different QDs, recombination resistance and $J-V$ curves of QDSC with different QDs^[35]

负载量的提升,但同时会导致量子点团聚,引入新的电荷复合中心等负作用,进而牺牲电荷收集效率。

基于此,本团队提出了通过创建吸附新位点进行二次吸附的新策略。在量子点首次吸附饱和后,通过金属盐溶液水解在光阳极表面包覆金属羟基氧化物层,为量子点的二次沉积提供了新的吸附位点,同时避免了新的复合中心的引入(图 5a)^[38]。我们系统研究了不同金属盐溶液处理对量子点负载量的影响,其中采用 MgCl_2 处理得到了最佳的效果。光阳极膜的吸收光谱测试表明,这一新的量子点二次沉积工艺将量子点的负载量提高了 38%,光捕获能力显著增强(图 5b)。同时随着负载量的提升,界面电荷复合阻抗显著提高(图 5c),意味着电荷收集效率得到提升。最终在 QDSC 性能上不仅将光电流由 24.23 mA/cm^2 提高到 26.52 mA/cm^2 ,开路电压(0.789 V vs 0.802 V)和填充因子(0.708 vs 0.720) 2 个参数也均有明显提升。因此,这一二次吸附新策略实现了光捕获能力和电荷收集效率的共同提升,这与文献方法中提高光捕获能力的同时却牺牲电荷收集效率的结果形成了鲜明对比。最终 QDSC 最高效率从 13.82% 提高到 15.52% (图 5d, 第三方认证效率 15.20%),首次突破了太阳电池商业化应用所要求的 15% 效率门槛。

4 总结和展望

近年来,研究人员致力于新型量子点吸光材料以及量子点高负载沉积工艺的开发,促使 QDSC 取得了快速的发展,其效率已经达到 15% 的商用电池效率门槛,成为新型太阳电池中的佼佼者。然而这一效率距其理论效率(44%)仍有较大的差距,进一步提升电池效率仍然是该类电池今后发展的主要任务。此外,以电池产业化应用为导向,还需关注器件的大面积制备、成本及稳定性等多方面因素。因此,我们认为 QDSC 今后的发展需关注以下关键问题:

1) 对量子点沉积吸附的深层次理论研究,并进一步提升量子点负载量。量子点的负载量尽管在近年来取得了可观的进步,但目前最高覆盖率仅为 50% 左右,仍存在较大的提升空间。导致负载量低的一个重要原因是关于量子点沉积吸附过程的理论研究欠缺,从而缺乏对提高负载量策略的理论指导。因此,从理论层面深入研究量子点与基底的吸附作用机理是今后面临的一项迫切任务。

2) 提高电池对近红外光的捕获能力。导致 QDSC 光捕获能力偏低的另一个重要原因是电池在

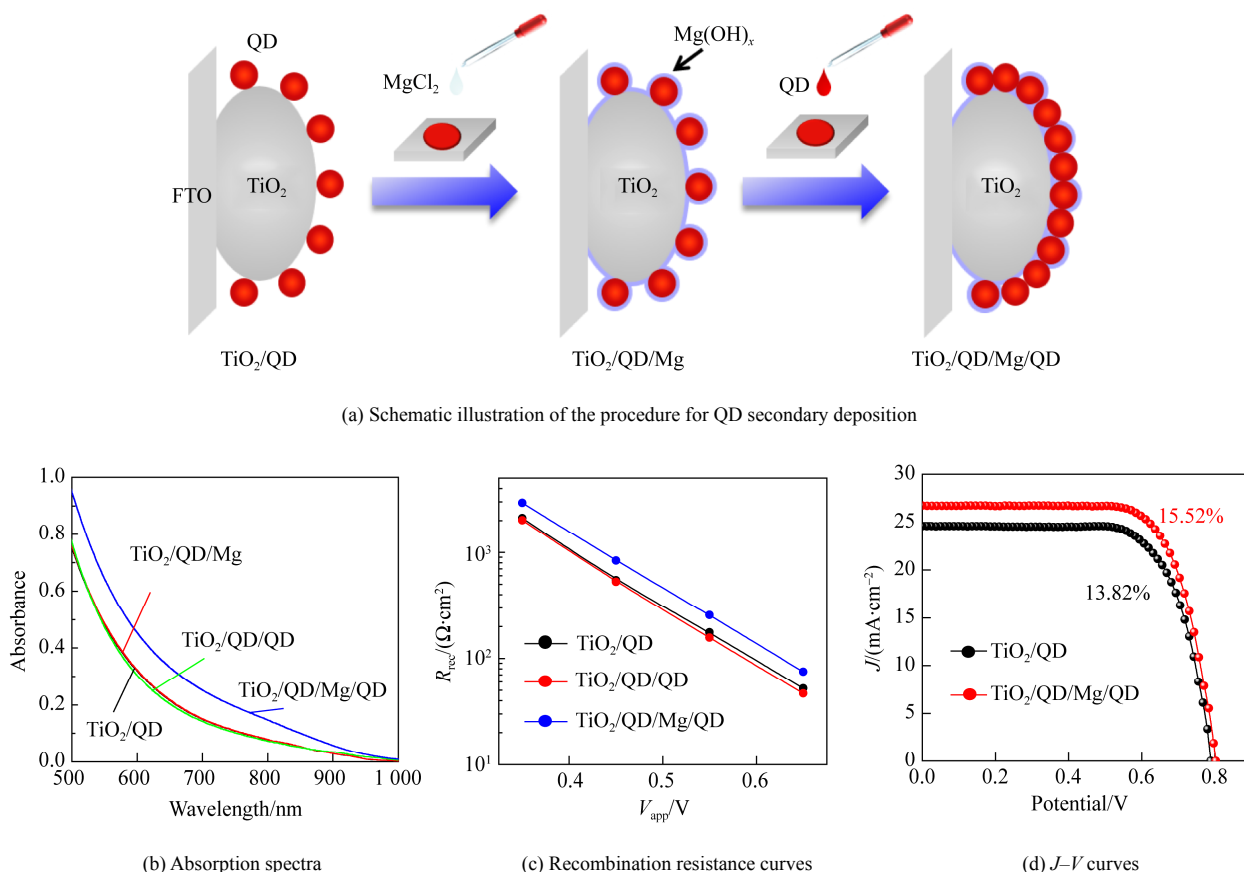


图5 量子点二次吸附过程示意图、二次吸附对光捕获、电荷收集和电池效率的影响^[38]

Fig. 5 Schematic diagram of the QD secondary deposition, the effect of secondary deposition on light harvesting, charge collection and cell efficiency^[38]

近红外光区的捕光能力较弱，这与量子点自身在这一波段较低的消光系数有关。提高近红外光响应是提高光电流和电池效率的有力手段，其中借助贵金属的等离子体共振效应强化近红外吸收有望实现这一目标。

3) 界面电荷复合过程的有效抑制。由于量子点丰富的表面态、阳光极表面大面积裸露以及电解液复杂的化学活性等因素，电荷复合在 QDSC 中仍较为严重，成为限制电荷收集效率提升的关键。通过对量子点、TiO₂ 以及电解液性质的调控以实现电荷复合过程的有力抑制将是提升电池效率的又一个突破点。

4) 大面积器件的制备及性能提升。制备大面积电池是实现商业化应用的必由之路，也是评价电池技术的一项关键指标。QDSC 中目前关于大面积器件的研究报道较少，这方面的研究亟待推进。

5) 新型氧化还原电对对电解液的开发。聚硫氧化还原电对($\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$)目前仍是 QDSC 中最常用的电解液电对，然而聚硫电对高的氧化还原电势限制了电池开路电压的提升，复杂的化学性质也影响了电池

的稳定性。因此新型氧化还原电对电解液(或固态空穴传输材料)的开发是今后面临的一项具有挑战性的任务。

6) 器件长时间稳定性。良好的稳定性也是电池应用的必备条件，然而目前 QDSC 的稳定性还并不理想，所报道的基于 I–III–VI 族量子点的高效率电池器件的最佳稳定性仅为 120 h 左右，对于稳定性提升的研究和报道也比较欠缺。导致 QDSC 稳定性欠佳的一方面原因是所采用的聚硫电解液具有一定的腐蚀性，另一个主要原因是液态电解液存在难封装、易泄露的弊端。解决这一问题一方面可以通过将电解液准固态或固态化，另一方面需要加强对电池封装技术的研究。

参考文献:

- [1] 王聪, 代蓓蓓, 于佳玉, 等. 太阳能光电、光热转换材料的研究现状与进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1555–1568.
WANG Cong, DAI Beibei, YU Jiayu, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1555–1568.
- [2] PAN Z, RAO H, MORA-SERO I, et al. Quantum dot-sensitized solar cells[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47(20): 7659–7702.

- [3] WANG D, YIN F, DU Z, et al. Recent progress in quantum dot-sensitized solar cells employing metal chalcogenides[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 46(7): 26205–26226.
- [4] NOZIK A J, BEARD M C, LUTHER J M, et al. Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells[J]. *Chem Rev*, 2010, 110(11): 6873–6890.
- [5] BEARD M C, LUTHER J M, SEMONIN O E, et al. Third generation photovoltaics based on multiple exciton generation in quantum confined semiconductors[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(6): 1252–1260.
- [6] LEE Y-L, LO Y-S. Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 604–609.
- [7] LEE H, WANG M, CHEN P, et al. Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by an improved successive ionic layer adsorption and reaction process[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(12): 4221–4227.
- [8] TIAN J, LV L, FEI C, et al. A highly efficient (>6%) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ quantum dot sensitized solar cell[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 19653–19659.
- [9] SUN W-T, YU Y, PAN H-Y, et al. CdS quantum dots sensitized TiO_2 nanotube-array photoelectrodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(4): 1124–1125.
- [10] SANTRA P K, KAMAT P V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: A strategy to boost efficiency over 5%[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(5): 2508–2511.
- [11] SANTRA P K, KAMAT P V. Tandem-layered quantum dot solar cells: Tuning the photovoltaic response with luminescent ternary cadmium chalcogenides[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(2): 877–885.
- [12] PAN Z, ZHANG H, CHENG K, et al. Highly efficient inverted type-I CdS/CdSe core/shell structure QD-sensitized solar cells[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 3982–3991.
- [13] PAN Z, ZHAO K, WANG J, et al. Near infrared absorption of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloyed quantum dot sensitized solar cells with more than 6% efficiency and high stability[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5215–5222.
- [14] ZHANG H, CHENG K, HOU Y M, et al. Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by a postsynthesis assembly approach[J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 11235–11237.
- [15] WANG J, MORA-SERO I, PAN Z, et al. Core/shell colloidal quantum dot exciplex states for the development of highly efficient quantum-dot-sensitized solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(42): 15913–15922.
- [16] JIAO S, WANG J, SHEN Q, et al. Surface engineering of PbS quantum dot sensitized solar cells with a conversion efficiency exceeding 7%[J]. *J Mater Chem A*, 2016(4): 7214–7221.
- [17] COUGHLAN C, IBANEZ M, DOBROZHAN O, et al. Compound copper chalcogenide nanocrystals[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(9): 5865–6109.
- [18] HU X, ZHANG Q, HUANG X, et al. Aqueous colloidal CuInS_2 for quantum dot sensitized solar cells[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 15903–15905.
- [19] KUO K-T, LIU D-M, CHEN S-Y, et al. Core-shell $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ quantum dots assembled on short ZnO nanowires with enhanced photo-conversion efficiency[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19: 6780–6788.
- [20] MCDANIEL H, FUKU N, PIETRYGA J M, et al. Engineered $\text{CuInSe}_x\text{S}_{2-x}$ quantum dots for sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(3): 355–361.
- [21] SANTRA P K, NAIR P V, THOMAS K G, et al. CuInS_2 -sensitized quantum dot solar cell. Electrophoretic deposition, excited-state dynamics, and photovoltaic performance[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(5): 722–729.
- [22] MCDANIEL H, FUKU N, MAKAROV N S, et al. An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells[J]. *Nat Commun*, 2013(4): 2887.
- [23] PAN Z, MORA-SERO I, SHEN Q, et al. High-efficiency “green” quantum dot solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(25): 9203–9210.
- [24] LI W, PAN Z, ZHONG X. CuInSe_2 and $\text{CuInSe}_2\text{-ZnS}$ based high efficiency “green” quantum dot sensitized solar cells[J]. *J Mater Chem A*, 2015(3): 1649–1655.
- [25] WANG G, WEI H, SHI J, et al. Significantly enhanced energy conversion efficiency of CuInS_2 quantum dot sensitized solar cells by controlling surface defects[J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 17–25.
- [26] KIM J-Y, YANG J, YU J H, et al. Highly efficient copper-indium-selenide quantum dot solar cells: Suppression of carrier recombination by controlled ZnS overlayers[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 11286–11295.
- [27] DU J, DU Z, HU J S, et al. Zn-Cu-In-Se quantum dot solar cells with a certified power conversion efficiency of 11.6%[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(12): 4201–4209.
- [28] PENG W, DU J, PAN Z, et al. Alloying strategy in Cu-In-Ga-Se quantum dots for high efficiency quantum dot sensitized solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(6): 5328–5336.
- [29] CHAUDHURI R G, PARIA S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(4): 2373–2433.
- [30] LI T-L, LEE Y-L, TENG H. High-performance quantum dot-sensitized solar cells based on sensitization with CuInS_2 quantum dots/CdS heterostructure[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5315–5324.
- [31] RAO H, ZHOU M, PAN Z, et al. Quantum dot materials engineering boosting the quantum dot sensitized solar cell efficiency over 13%[J]. *J Mater Chem A*, 2020(8): 10233–10241.
- [32] ZHANG X, DU Y, ZHOU Z, et al. A simplified method for synthesis of band-structure-controlled $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ solid solution photocatalysts with high activity of photocatalytic H_2 evolution under visible-light irradiation[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3313–3321.
- [33] SONG H, LIN Y, ZHOU M, et al. Zn-Cu-In-S-Se quinary “green” alloyed quantum-dot-sensitized solar cells with a certified efficiency of 14.4%[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 6137–6144.
- [34] GUIJARRO N, LANA-VILLARREAL T, MORA-SERO I, et al. CdSe quantum dot-sensitized TiO_2 electrodes: Effect of quantum dot coverage and mode of attachment[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(10): 4208–4214.
- [35] PAN Z, YUE L, RAO H, et al. Boosting the performance of environmentally friendly quantum dot-sensitized solar cells over 13% efficiency by dual sensitizers with cascade energy structure[J]. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903696.
- [36] CHOI S, JIN H, BANG J, et al. Layer-by-layer quantum dot assemblies for the enhanced energy transfers and their applications toward efficient solar cells[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(23): 3442–3447.
- [37] WANG W, ZHAO L, WANG Y, et al. Facile secondary deposition for improving quantum dot loading in fabricating quantum dot solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(10): 4300–4307.
- [38] SONG H, LIN Y, ZHANG Z, et al. Improving the efficiency of quantum dot sensitized solar cells beyond 15% via secondary deposition[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(12): 4790–4800.