

DOI: 10.13208/j.electrochem.160146

Artical ID:1006-3471(2016)04-0404-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(4): 404-411

Http://electrochem.xmu.edu.cn

三种 CuS 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

洪晓丹¹, 许子颀¹, 张发荫^{1,3}, 李宇鹏¹, 叶美丹^{1*},
林昌健^{1,2}, 郭文熹¹

(1. 厦门大学 生物仿生与软物质研究院, 福建省柔性功能材料重点实验室, 物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 3. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 近几年, 量子点敏化太阳能电池因其具有低成本、易合成、高的光电转换效率等优点而广受关注. 半导体金属硫化物具有良好的物理和化学性质, 被广泛应用于各个领域, 其中, 铜硫化物凭借其优异的电化学催化活性, 而成为量子点敏化太阳能电池良好的对电极材料. 本文通过 3 种不同的方法在 FTO 表面生长 CuS 纳米阵列 (依次记为 CuS-1、CuS-2、CuS-3), 并对样品进行晶相表征、表面形貌分析、电化学性能测试以及相应量子点敏化太阳能电池器件组装, 最终发现 CuS-3 样品具有最优的光电性能.

关键词: 硫化铜; 对电极; 量子点敏化太阳能电池

中图分类号: TM914; O646

文献标识码: A

随着社会经济的迅速发展和人口的剧烈增长, 人类对能源的需求与日俱增^[1]. 目前, 人类的能源大部分依赖于煤、石油、天然气等不可再生能源. 但过度的开发和使用使得不可再生能源的储量逐渐耗尽, 且化石燃料的使用还会带来环境污染、全球变暖等问题^[2-3]. 因此, 开发环境友好、经济、清洁的可再生替代能源十分必要. 风能、水能、生物质能、太阳能等可再生能源因其储量大、清洁的特点而广受人们关注^[4]. 与其他可再生清洁能源相比, 太阳能具有永续性、环保性、简易性、灵活性等优点^[3-5], 并且分布广泛, 安全可靠, 是一种真正意义上的绿色环保能源, 具有广阔的应用前景. 太阳能应用广泛, 可以转化成热能直接应用于热水的供应, 也可以通过光学元件 (如透镜) 将太阳光汇聚获得更高的温度, 应用于蒸汽机的运行, 再将热能转换成动能随后转换成电能. 但将太阳能转换成电能的最直接方式就是光伏器件.

近几年, 量子点敏化太阳能电池 (QDSSCs) 因

其具有低成本、易合成、高光电转换效率等优点, 而广受关注^[2,6-7]. 量子点 (QDs) 作为光吸收剂, 有良好的性能, 比如量子点的光学性能 (对光响应的强度、可调谐的带隙宽度) 可通过其尺寸调控^[5,8-9]. 由于量子点的碰撞电离效应能够产生多倍的电子-空穴对从而得到更高的转换效率. 典型的 QDSSCs 是由被半导体量子点 (如 CdS、CdSe 和 PbS^[10]) 敏化的光阳极 (如 TiO₂^[7]), 含氧化还原对 (如 S²⁻/S_x²⁻) 的电解液, 以及对电极 (如 Pt、CoS 和 Cu₂S) 构成^[11-12]. 为提高电池的性能, 上述的每个组成部分均被优化. 到目前为止, QDSSCs 的转化效率最高能达到 7% 左右^[5].

对电极作为 QDSSCs 的一个重要组成部分, 对吸收外电路电子, 催化还原电解液中的氧化电解质都具有很大的作用^[11]. 通常来说, 贵金属尤其是 Pt, 经常应用在 QDSSCs 对电极材料中, 但 Pt 对电极在聚硫化物的电解液中并不活泼, 主要是由于 Pt 表面很容易吸收电解液中的硫原子, 从而抑

收稿日期: 2016-03-16, 修订日期: 2016-05-10 * 通讯作者, Tel: (86-592)2182775, E-mail: mdye@xmu.edu.cn

国家自然科学基金 (No.21503177)、中央高校基本科研业务费 (No.20720150031)、高等学校学科创新引智计划 (“111 计划”, No.B16029) 资助

制 Pt 的导电性,在电解质还原反应中产生很大的超电势,最终降低了 QDSSCs 的转化效率^[13].为解决这一难题,人们探索了很多在聚硫化物电解液中可以替代 Pt 的对电极材料^[14-16]. 半导体金属硫化物,如 PbS^[10,17-18]、CuS^[19-20]、CdS^[21]、CoS^[6,22]等因其具有良好的物理和化学性质,被广泛应用于各个领域.同时,他们也是 QDSSCs 对电极材料的优良选择^[23-26].在这些材料中,CuS 在聚硫化物电解液系统中展现出非常高的电催化活性^[14,20,27].因此,为提高 QDSSCs 的效率,探索制备 CuS 更简便、更有效的方法是必要的.

本文通过 3 种不同的方法在 FTO 导电玻璃表面上生长 CuS 纳米材料:1)通过旋涂种子层,再进行溶剂热反应,得到 CuS 纳米片阵列(记为 CuS-1);2)通过真空蒸镀法在 FTO 导电玻璃表面沉积 Cu 金属层,再将其浸泡在含 S 粉的 DMF 溶液中,通过溶剂热反应得到 CuS 纳米片阵列(记为 CuS-2);3)与方法二类似,将表面镀 Cu 的 FTO 导电玻璃经过两步水热法,制备 CuS 纳米片阵列(记为 CuS-3). 本文对样品进行 X 射线衍射分析,确定上述 3 种方法得到的样品的组成均为 CuS,并利用 SEM 观察上述 3 种样品的表面形貌,利用电化学工作站对样品的电化学性能进行测试.将 CuS-1、CuS-2、CuS-3 作为对电极材料与 TiO₂ 光阳极组装成量子点敏化太阳能电池,模拟太阳光照,通过光电流-光电压(I-V)曲线测试得出 CuS-3 样品光电转换效率最高,电化学性能最佳.

1 实验

1.1 种子层水热法

将 FTO(F 掺杂 SiO₂)导电玻璃切成 2 cm × 2 cm 的正方形,依次放入盛有丙酮、乙醇、去离子水的烧杯中,分别超声处理 15 min 去除 FTO 表面杂质.在清洁的 FTO 导电基底表面,交替旋涂 0.01 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂ 和 0.01 mol·L⁻¹ Na₂S 水溶液,旋涂转速为 1200 r·min⁻¹,旋涂时间为 10 s,交替旋涂 3 次,得到 CuS 种子层.将长有 CuS 种子层的 FTO 导电面朝下 45°倾斜放入含有 60 mL 0.01 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂ 和 0.025 mol·L⁻¹ 硫脲水溶液的高压反应釜(体积为 100 mL)中,在 150 °C 条件下溶剂热反应 18 h.当反应釜冷却到室温后,取出样品,用去离子水冲洗,在空气中自然晾干,即在 FTO 表面得到 CuS-1 纳米片阵列^[28].

1.2 金属层水热法

对 FTO 做与上述 1.1 相同的处理.采用真空蒸镀的方法在 FTO 导电面上蒸镀厚度为 100 nm 的铜金属层.

1) 一步水热法

将镀铜的 FTO 导电玻璃放入含有 0.1 g 硫粉和 50 mL DMF 的高压反应釜(体积为 100 mL)中,然后将反应釜置于 70 °C 烘箱,溶剂热反应 20 h.待反应釜冷却到室温,取出样品,清洗晾干,即得到 CuS-2 纳米片阵列.

2) 两步水热法

将镀铜的 FTO 导电玻璃放入含有 60 mL 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液的高压反应釜(体积为 100 mL)中,60 °C 水热反应 18 h.待反应釜冷却到室温后,取出样品,用去离子水冲洗,并在空气中自然晾干,然后将其放入含 0.2 mol·L⁻¹ Na₂S 水溶液的高压反应釜(体积为 100 mL)中,60 °C 水热反应 16 h.待反应釜冷却至室温,取出样品,清洗晾干,即得 CuS-3 纳米片阵列.

1.3 CdS/CdSe 量子点敏化太阳能电池的制作

将 0.5 g 的 P25 TiO₂ 白色粉末与 0.5 g PEG (*M_w* = 20000),2 mL 无水乙醇和 1 mL 去离子水混合搅拌成浆料,用刮涂的方法涂到 FTO 导电玻璃表面,形成一个 20 μm 左右厚度的膜层,然后在马弗炉中 450 °C 退火处理 30 min.得到的 TiO₂ 膜层在 0.2 mol·L⁻¹ TiCl₄ 溶液中,70 °C 条件下浸泡 30 min,再放入马弗炉中 450 °C 退火处理 30 min.

将上述制备的 TiO₂ 光阳极材料浸泡在含有 20 mmol·L⁻¹ CdCl₂,66 mmol·L⁻¹ NH₄Cl,140 mmol·L⁻¹ 硫脲和 230 mmol·L⁻¹ 氨水,pH 值约为 9.50 的水溶液中,放于 10 °C 的冰箱中静置 80 min.待反应结束后,取出样品并用去离子水冲洗.将 Na₂SeSO₃ (将 0.1 mol·L⁻¹ Se 粉溶于 0.18 mol·L⁻¹ Na₂SO₃ 溶液,在 70 °C 下搅拌 7 h 后,停止加热,待溶液冷却到室温,过滤未反应的 Se 粉得到)与 0.08 mol·L⁻¹ Cd(NO₃)₂ (含 0.16 mol·L⁻¹ 次氨基三乙酸三钠一水合物 Na₃NTA)水溶液等体积混合,然后上述样品浸泡到其中,放于 10 °C 的冰箱静置 30 h.待反应结束,用去离子水冲洗样品,在空气中自然晾干^[29].

量子点敏化太阳能电池是通过约 60 μm 厚的热封膜将上述 TiO₂ 光阳极和对电极粘在一起,组成三明治结构的器件,电池的有效面积为 0.2 cm².电解液是由 0.5 mol·L⁻¹ Na₂S、0.125 mol·L⁻¹ S 和 0.2 mol·L⁻¹ KCl 溶于 3.5 mL 去离子水和 1.5 mL 甲

醇溶液制得,通过毛细管力的作用注入到电池中.

1.4 材料分析

用日本日立公司 SU70 场发射扫描电子显微镜观察样品形貌. 通过 Bruker-AXS X 射线衍射仪进行样品物相分析测试. Newport Oriel I - V 测试工作站测量光电流密度-光电压 (J - V) 曲线, 采用 AM1.5 模拟太阳光 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). 电化学性质的测试是通过 CHI660E 电化学工作站完成, 其中, 循环伏安曲线(CV)的测试条件: 三电极体系(CuS 电极为工作电极, Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极), 电解液为含有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 、 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 的去离子水和甲醇混合液(两者体积比为 7/3), 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 电化学阻抗谱(EIS)的测试条件: 两块相同样品组装成一个对称电池, 注入与 CV 测试相同的电解液, 扫描频率范围为 $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$, 开路电位(0 V)下加 10 mV 交流电压; Tafel 极化曲线的测试

条件: 与 EIS 测试相同, 将两块相同的样品组装成一个对称电池, 注入与 CV 测试相同的电解液, 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围为 $-0.3 \text{ V} \sim 0.3 \text{ V}$, 其有效面积为 1.5 cm^2 .

2 结果与讨论

图 1A 为 FTO 导电玻璃与 CuS-1、CuS-2、CuS-3 样品的 XRD 谱图对比, 而图 1B-D 分别为 CuS-1、CuS-2、CuS-3 的 XRD 放大图, 内部的插图是对应样品的实物图. 由于样品膜层较薄($\sim 1 \mu\text{m}$), FTO 基底特征峰较强. 由图 1B-D 可看出通过 3 种不同方法得到的 CuS-1、CuS-2、CuS-3 膜层在 2θ 角为 27.6° 、 29.2° 、 31.7° 、 32.8° 、 47.9° 、 59.3° 均有出峰, 与 CuS 六边形晶相(JCPDS no. 06-0464)的 (101)、(102)、(103)、(006)、(110) 和 (116) 晶面吻合.

图 2 为 CuS-1、CuS-2 和 CuS-3 的 SEM 照片.

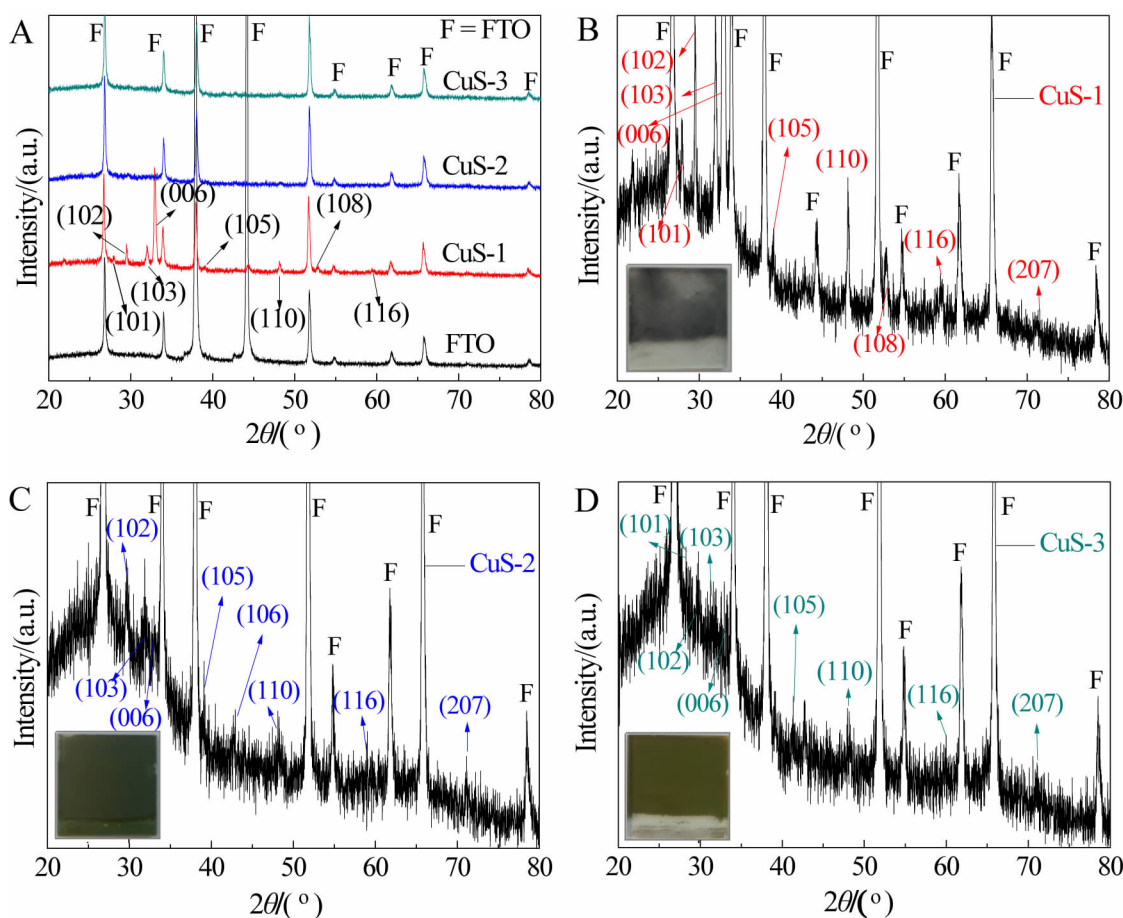


图 1 XRD 图谱: A. FTO, CuS-1, CuS-2, CuS-3; B. CuS-1; C. CuS-2 和 D. CuS-3(内部插入为对应样品的实物图)

Fig. 1 XRD patterns of A. FTO, CuS-1, CuS-2, CuS-3; B. CuS-1; C. CuS-2, and D. CuS-3(Insets are the photos for each sample)

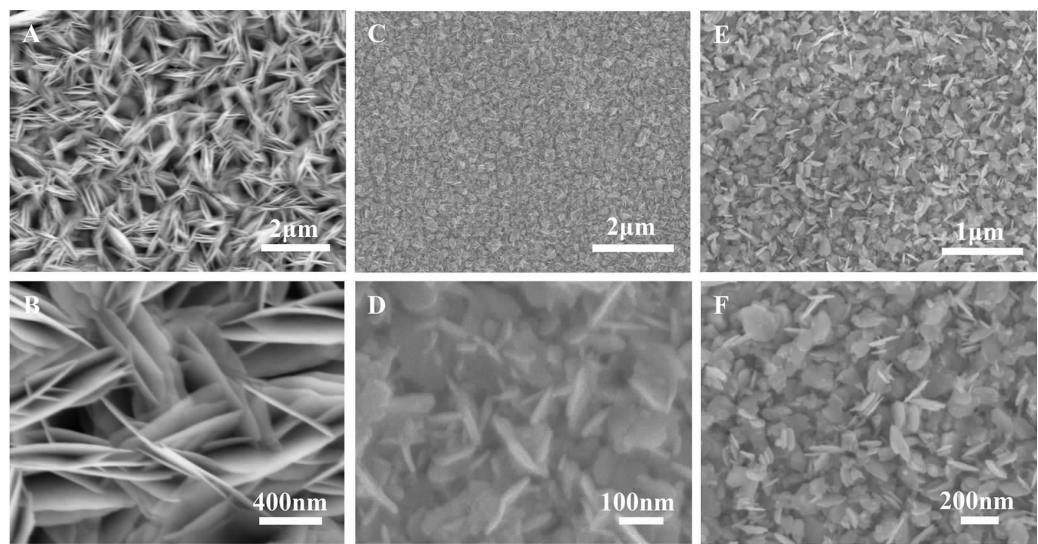


图 2 SEM 图:A,B. CuS-1 ,C,D. CuS-2 和 E,F. CuS-3
Fig. 2 SEM images of (A, B) CuS-1, (C, D) CuS-2 and (E, F) CuS-3

表 1 基于 Pt、CuS-1、CuS-2 和 CuS-3 对电极材料的 QDSSCs 的光伏参数结果以及图 4C 中
利用等效电路拟合的 EIS 阻抗值

Tab. 1 Performance parameters of the QDSSCs based on Pt, CuS-1, CuS-2, CuS-3 counter electrodes, and
the EIS results fitting using the electrical equivalent circuit model in Fig. 4C

Sample	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	PCE/%	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
Pt	13.83	0.42	0.27	1.56	9.93	1726
CuS-1	13.34	0.48	0.45	2.92	8.6	44.18
CuS-2	13.65	0.45	0.42	2.58	6.97	86.43
CuS-3	14.05	0.50	0.46	3.27	10.31	11.78

从图 2A 中可以看出,CuS-1 样品为直立的 CuS 纳米片阵列,且 CuS 纳米片随机交叉均匀地生长在 FTO 表面.从图 2B 中可以看出,CuS-1 纳米片表面光滑,厚度大约为 10 nm.从图 2C 可以看出 CuS-2 膜层平整均匀地分布在 FTO 表面,其微观形貌也呈现出纳米片结构.然而,从图 2D 中看来 CuS-2 的纳米片表面与 CuS-1 相比相对粗糙,而且厚度较大,约为 20 nm.从图 2E 可以看出,CuS-3 膜层表面非常均匀.图 2F 显示,CuS-3 的纳米片结构与 CuS-2 结构类似,纳米片厚度约为十几纳米.由此可见,制备方法对 CuS 材料形貌有非常大的影响.

通过 3 种方法在 FTO 表面制备的 CuS 纳米片阵列作为 CdS/CdSe QDSSCs 对电极材料组装成电池.表 1 总结了 QDSSCs 的光伏参数结果,图 3

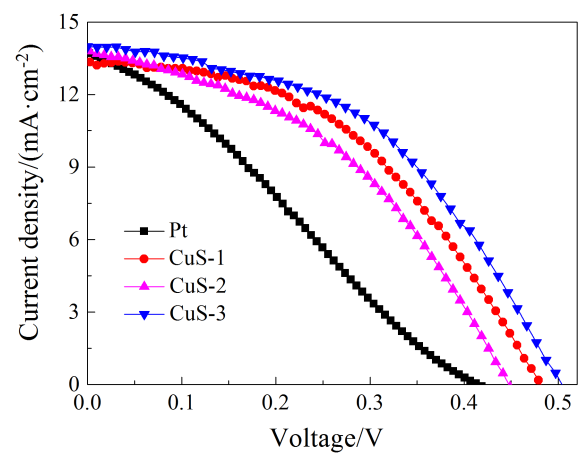


图 3 Pt、CuS-1、CuS-2 和 CuS-3 作为对电极材料的 QDSSCs 的电流密度-光电压(J-V)曲线
Fig. 3 J-V curves of the QDSSCs based on Pt, CuS-1, CuS-2, CuS-3 counter electrodes

是相应的 J - V 曲线. 以 Pt 电极作参照, 从表 1 的数据可看出, 3 种方法所制备的 CuS-1、CuS-2、CuS-3 都大大地提高了 QDSSCs 的效率. 与 Pt 电极相比, CuS-1、CuS-2、CuS-3 有较高的开路电压 (V_{oc} ; Pt: 0.42 V vs. CuS-1: 0.48 V, CuS-2: 0.45 V, CuS-3: 0.50 V) 和填充因子 (FF; Pt: 0.27 vs. CuS-1: 0.45, CuS-2: 0.42, CuS-3: 0.46), 因此最终提高了 QDSSCs 的光电转换效率 (PCE; Pt: 1.56% vs. CuS-1: 2.92%, CuS-2: 2.58%, CuS-3: 3.27%). 由此, 我们可以发现, CuS 纳米片阵列在聚硫化物电解液中有更好的电催化性能. 此外 CuS-3 与 CuS-1、CuS-2 相比得到了更高的 PCE, 这很可能是因为 CuS-3 样品缺陷少, 与 FTO 基底表面接触更好, 能够提高它

的电催化性能.

为探究 4 种电极材料的电化学催化特性, 本文对 4 种电极材料分别做了 CV 曲线分析. 一般而言, CV 曲线的负向电流代表将 S_x^{2-} 离子还原成 S^{2-} 的过程, 而正电流表示聚硫化物电解液中 S^{2-} 被氧化的过程. QDSSCs 中对电极材料的 CV 曲线中的还原峰峰值电流直接反映了该种材料还原 S_x^{2-} 离子的电催化性能. 因此, 从图 4A 中可以看出通过 3 种不同方法得到的 CuS-1、CuS-2 和 CuS-3, 其 CV 曲线上还原峰值电流与 Pt 相比都高出很多, 说明其还原 S_x^{2-} 离子的电催化性能优于 Pt; 此外, 3 种 CuS 电极材料的电催化性能略有差异, 其中 CuS-3 的性能最佳, CuS-1 和 CuS-2 较 CuS-3 的电催化性

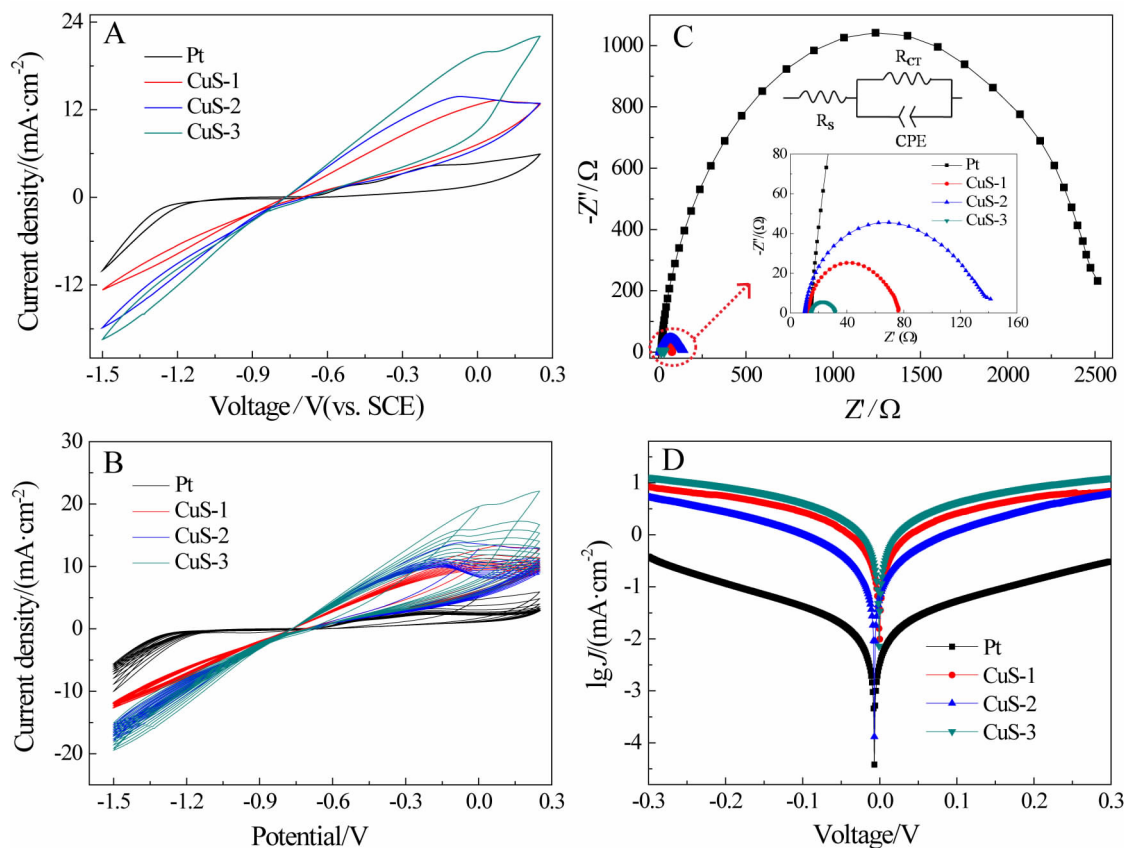


图 4 利用饱和甘汞电极(SCE)三电极系统对四种对电极材料的电化学表征: A. Pt、CuS-1、CuS-2 和 CuS-3 在含有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 、 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ S 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 的去离子水和甲醇混合液(两者体积比为 7/3)的电解液中的 CV 曲线; B. 是 A 的 20 圈 CV 曲线. Pt、CuS-1、CuS-2 和 CuS-3 作为电极材料组成的对称电池; C. EIS 谱图 (上插图图为等效电路模型, 下插图图为红色圆圈标记的 Nyquist 图的放大图); D. Tafel 曲线

Fig. 4 Electrochemical characterizations of the four counter electrodes in a three-electrode system with the SCE used as a reference: A. cyclic voltammograms of Pt, CuS-1, CuS-2 and CuS-3 electrodes in a mixture of methanol and DI water (3/7, V/V) containing $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S , $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ S and $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl; B. 20 cycles of A; C. EIS plots, the top inset is the electrical equivalent circuit model and the bottom inset is the enlarged Nyquist plot of the part marked by a red circle; D. Tafel curves of the symmetric cells based on Pt, CuS-1, CuS-2 and CuS-3 counter electrodes

能弱些.由图 4B 可以看出,虽然 CuS-1 和 CuS-2 的峰值电流差异不大,但是在经过 20 周循环伏安测试后,CuS-1 的图像比 CuS-2 的图像变化较小,说明其稳定性优于 CuS-2.因此,CuS-1 较 CuS-2 有更优的电催化性能.

此外,图 4C 分别表示了 4 种对电极材料的 EIS 能谱图,通过等效电路(插图)拟合实验数据,得到一个半圆形的 Nyquist 图,能够表示出对电极材料的电荷转移电阻(R_{CT})和对电极界面的界面电容.从图 4C 和表 1 中可以看出,Pt 电极的 R_{CT} 非常大,与 Pt 电极在聚硫化物电解液中的催化性能较弱相匹配,CuS-3 有最小的电荷转移电阻(R_{CT}),因此其光电转换效率也相对较高.

作者对上述 EIS 能谱测试的样品进行 Tafel 极化分析.Tafel 极化曲线是电流密度的对数($\lg J$)随电压变化的图像.样品的转换电流密度 J_0 可以通过在电压为零时,阳极和阴极的分支曲线外推的截距估算.样品的转换电流密度(J_0)还可以用以下的等式进行计算: $J_0 = \frac{RT}{nFR_{CT}}$.因此, J_0 值越大, R_{CT} 值越小.从图 4D 中可以看出,CuS-3 有最小的 R_{CT} 值,所以其电化学性能最好,与 CV 和 EIS 能谱的数据吻合.

3 结 论

本文采用 3 种不同的方法在 FTO 表面制备 CuS 纳米片阵列,并通过对 CuS-1、CuS-2 和 CuS-3 样品进行晶相分析、表面形貌分析、循环伏安测试以及电化学阻抗测试来探究样品的电化学性能.将样品作为对电极材料组装成 QDSSCs 并进行光电转换效率的测试,我们得出,CuS-1、CuS-2、CuS-3 将 PCE 分别提高到 2.92%、2.58%、3.27%,与 Pt 对电极相比分别提高了 87%、65%、109%.其中,CuS-3 样品合成方法简单,光电性能最佳,具有最高的转换效率,这一结果主要是由于制备方法的不同对硫化铜纳米片阵列的形貌影响很大.与 CuS-1 和 CuS-2 相比,CuS-3 更加平整致密,能够为催化反应提供更多的活性区域,从而提高了其电催化性能.

参考文献(References):

[1] Zhang Q X, Zhang Y D, Huang S Q, et al. Application of carbon counterelectrode on CdS quantum dot-sensitized solar cells(QDSSCs)[J]. *Electrochemistry Communications*,

2010, 12(2): 327-330.

- [2] Jun H K, Careem M A, Arof A K. Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 22: 148-167.
- [3] Cui J B, Li Y J, Liu L, et al. Near-infrared plasmonic-enhanced solar energy harvest for highly efficient photocatalytic reactions[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6295-6301.
- [4] Sudhagar P, Song T, Lee D H, et al. High open circuit voltage quantum dot sensitized solar cells manufactured with ZnO nanowire arrays and Si/ZnO branched hierarchical structures[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(16): 1984-1990.
- [5] Rühle S, Shalom M, Zaban A. Quantum-dot-sensitized solar cells[J]. *Chemphyschem*, 2010, 11(11): 2290-2304.
- [6] Guo W X, Chen C, Ye M D, et al. Carbon fiber/Co9S8 nanotube arrays hybrid structures for flexible quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(7): 3656-3663.
- [7] Ye M D, Chen C, Lv M Q, et al. Facile and effective synthesis of hierarchical TiO₂ spheres for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(14): 6577-6583.
- [8] Li L L, Zhu P N, Peng S J, et al. Controlled growth of CuS on electrospun carbon nanofibers as an efficient counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(30): 16526-16535.
- [9] Tian J J, Zhang Q F, Zhang L L, et al. ZnO/TiO₂ nanocable structured photoelectrodes for CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(3): 936-943.
- [10] Wang H B, Kubo T, Nakazaki J, et al. PbS-quantum-dot-based heterojunction solar cells utilizing ZnO nanowires for high external quantum efficiency in the near-infrared region [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(15): 2455-2460.
- [11] Wu M X, Lin X, Wang Y D, et al. Counter electrode materials combined with redox couples in dye- and quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19638-19656.
- [12] Jiang Y, Yu B B, Liu J, et al. Boosting the open circuit voltage and fill factor of QDSSCs using hierarchically assembled ITO@Cu₂S nanowire array counter electrodes [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3088-3095.
- [13] Ye M D, Chen C, Zhang N, et al. Quantum-dot sensitized solar cells employing hierarchical Cu₂S microspheres wrapped by reduced graphene oxide nanosheets as effective counter electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, Article number: 201301564.

- [14] Jiao S H, Xu L F, Jiang K, et al. Well-defined non-spherical copper sulfide mesocages with single-crystalline shells by shape-controlled Cu_2O crystal templating [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(9): 1174-1177.
- [15] Nan Z D, Wang X Y, Zhao Z B. Formation of various morphologies of copper sulfides by a solvothermal method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 295(1): 92-96.
- [16] Basu M, Sinha A K, Pradhan M, et al. Evolution of hierarchical hexagonal stacked plates of CuS from liquid-liquid interface and its photocatalytic application for oxidative degradation of different dyes under indoor lighting [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6313-6318.
- [17] Luther J M, Gao J, Lloyd M T, et al. Stability assessment on a 3% bilayer PbS/ZnO quantum dot heterojunction solar cell [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(33): 3704-3707.
- [18] Yu X L, Cao C B, Zhu H S, et al. Nanometer-sized copper sulfide hollow spheres with strong optical-limiting properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(8): 1397-1401.
- [19] Gao J N, Li Q S, Zhao H B, et al. One-pot synthesis of uniform Cu_2O and CuS hollow spheres and their optical limiting properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(19): 6263-6269.
- [20] Ye M D, Xin X K, Lin C J, et al. High efficiency dye-sensitized solar cells based on hierarchically structured nanotubes[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3214-3220.
- [21] 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 & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5315-5324.
- [22] Yang Z, Chen C Y, Liu C W, et al. Electrocatalytic sulfur electrodes for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(30): 5485-5487.
- [23] Grozdanov I, Najdoski M. Optical and electrical properties of copper sulfide films of variable composition [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 114(2): 469-475.
- [24] Chen C, Ye M D, Zhang N, et al. Preparation of hollow Co_9S_8 nanoneedle arrays as effective counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(12): 6311-6314.
- [25] Guo W X, Chen C, Ye M D, et al. Carbon fiber/ Co_9S_8 nanotube arrays hybrid structures for flexible quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(7): 3656-3663.
- [26] Chen C, Ye M D, Lv M Q, et al. Ultralong rutile TiO_2 nanorod arrays with large surface area for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 121: 175-182.
- [27] Kumar P, Gusain M, Nagarajan R. Synthesis of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ and CuS from copper-thiourea containing precursors; an ionic (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) influence on the product stoichiometry[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(7): 3065-3070.
- [28] Ye M D, Wen X R, Zhang N, et al. In situ growth of CuS and $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ nanosheet arrays as efficient counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9595-9600.
- [29] Guan X F, Huang S Q, Zhang Q X, et al. Front-side illuminated CdS/CdSe quantum dots co-sensitized solar cells based on TiO_2 nanotube arrays[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(46): 465402.

Fabrications of Three Copper Sulfide Counter Electrodes and Their Influences on Photovoltaic Properties in QDSSCs

HONG Xiao-dan¹, XU Zi-jie¹, ZHANG Fa-yin^{1,3}, LI Yu-peng¹, YE Mei-dan^{1*},
LIN Chang-jian^{1,2}, GUO Wen-xi¹

(1. *Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, Fujian Provincial Key Lab for Soft Functional Materials Research, Department of Physics, College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 2. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemistry Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 3. *The State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

Abstract: Quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs) have attracted intensive attention in scientific and industrial fields due to their high molar extinction coefficient, spectral tunability by particle size, ease of fabrication, and low cost. In the past years, semiconductor metal sulfides have attracted extensive attention because of their attractive physical and chemical properties for potential applications in many fields, such as PbS, CuS, CoS and CdS. In particular, copper sulfides have become a promising candidate for counter electrode materials in QDSSCs for their outstanding electrochemical and catalytic properties. In order to explore more stable and efficient copper sulfide counter electrode materials, in this work, we used three different methods to synthesize copper sulfide nanosheet arrays (marked as CuS-1, CuS-2, CuS-3), which were then characterized by XRD, SEM and electrochemical workstation. XRD patterns showed that all the three samples were copper sulfide (Cu:S = 1:1). And SEM images revealed that the fabrication methods of CuS significantly affected their morphologies. The obtained CuS-1, CuS-2 and CuS-3 nanosheet arrays exhibited enhanced PCEs up to 2.92%, 2.58% and 3.27%, respectively, when used as CEs in QDSSCs, implying increases of 87%, 65% and 109% as compared to Pt-based QDSSCs, respectively. Through all the characterizations, we found that the CuS-3 showed the best catalytic activity in the reduction of polysulfide electrolyte among the three samples.

Key words: copper sulfide; counter electrode; Quantum Dots Sensitized Solar Cells