

量子点敏化太阳能电池对电极材料的研究进展

孟祥东¹, 尹默¹, 舒婷², 胡悦¹, 孙萌¹, 于兆亮^{1,3}, 李海波^{1,3}

(1. 吉林师范大学 功能材料物理与化学教育部重点实验室, 长春 130015; 2. 湖北科技学院, 咸宁 437100; 3. 吉林大学 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

摘要: 量子点敏化太阳能电池(Quantum Dot-Sensitized Solar cells, QDSCs)制备工艺简单, 制造成本低廉, 是一种有希望的新型太阳能电池。QDSCs 利用量子点具有光谱吸收强、尺寸可调和多激子效应等优点, 能够提高其光电转换效率; 同时, 利用无机量子点替代染料作为敏化剂, 能够解决染料敏化太阳能电池(DSCs)的稳定性问题。但是, QDSCs 光电转换效率较低是制约其应用的主要问题。近年来, 通过改变和调控对电极的材料和电子特性提高 QDSCs 的光电效率的方法受到了广泛关注。本文综述了 QDSCs 对电极材料的制备方法、微观形貌和晶体结构; 重点分析了金属化合物、复合材料、杂化材料、多元金属硫化物、导电聚合物和碳材料对电极对量子点敏化太阳能电池的电荷转移阻抗、光电性能等参数的影响; 并分析影响其电催化活性和电子传输性能的主要因素。最后, 提出通过表面修饰、复合和杂化等方法构筑新型对电极材料, 进而改善和提高 QDSCs 转换效率和稳定性, 是今后的研究重点和研究方向。

关键词: 量子点; 敏化太阳能电池; 对电极; 电荷转移阻抗; 综述

中图分类号: O611 文献标识码: A

Research Progress on Counter Electrodes of Quantum Dot-sensitized Solar Cells

MENG Xiang-Dong¹, YIN Mo¹, SHU Ting², HU Yue¹, SUN Meng¹, YU Zhao-Liang^{1,3}, LI Hai-Bo^{1,3}

(1. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130015, China; 2. Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China; 3. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: Quantum dots sensitized solar cells (QDSCs) play a key role in the new generation photovoltaic devices due to their low cost and easy fabrication process. The absorption spectrum of quantum dots can be tailored by controlling grain size, and multi-exaction generation. QDSCs using inorganic compound QDs replaces the dye as a sensitizer, which is able to solve the stability of the dye sensitized solar cells. However, further improvement of the conversion efficiency of QDSCs is still a major issue for their application. Recently, tailoring electronic properties of the counter electrode(CE) in QDSCs using different materials has been considered as a promising way to improve photovoltaic performance of QDSCs. This article reviewed the quite recent progress of CE in QDSCs based on synthesis method, surface microtopography and crystal structure. This review gave a panorama of metal chalcogenides, composite materials, hybrid materials, muti-component metal chalcogenides, conductive polymers, and carbon CE materials for QDSCs, while the influence of CE materials on the charge transfer impedance, the electron transport process, catalytic properties, and $I-V$ characteristics was stressed in detail. Finally, an outlook on the future challenges and pros-

收稿日期: 2017-06-21; 收到修改稿日期: 2017-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(61275047, 21301055); 教育部科学技术研究项目(213009A); 湖北省自然科学基金(2018CFB740) National Natural Science Foundation of China(61275047, 21301055); The Project of Ministry of Education of China (213009A); Hubei Provincial Natural Science Foundation of China (2018CFB740)

作者简介: 孟祥东(1975-), 男, 教授. E-mail: xdmeng@jlnu.edu.cn

通讯作者: 李海波, 教授. E-mail: lihaibo@jlnu.edu.cn

pects of novel materials as the CE for QDSCs were also briefly put forward.

Key words: quantum dots; sensitized solar cells; counter electrode; charge transfer resistance; review

近年来, 半导体量子点如 $\text{CdS}^{[1-5]}$ 、 $\text{CdSe}^{[6-9]}$ 、 $\text{PbS}^{[10]}$ 、 $\text{PbSe}^{[11]}$ 、 $\text{InP}^{[12]}$ 、 $\text{ZnSe}^{[13]}$ 具有吸收带边可调 and 化学稳定性好等优点, 使量子点敏化太阳能电池(QDSCs)成为研究热点^[14-18]。QDSCs 是由吸附量子点的光阳极、氧化-还原电对电解质和对电极三部分组成。其工作原理是量子点吸收光子能量, 电子由价带跃迁至导带, 处于激发态的电子由导带跃迁到 TiO_2 导带中, 并经电子传输层传输到 FTO 导电基底, 通过外电路到达对电极。量子点价带中的空穴与稳定性较好的电解质($\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$)氧化还原电对中的 S^{2-} 离子发生氧化反应生成 S, S 与 S^{2-} 离子发生多次聚合生成 S_x^{2-} 离子, S_x^{2-} 离子扩散到对电极, 得到电子被还原成 $x\text{S}^{2-}$ 离子, 从而形成完整的电路循环(如图 1 所示)。影响 QDSCs 光电转换效率的主要原因是量子点的表面缺陷态和 TiO_2 光阳极表面的负载量较低, 进而导致光生电子注入和收集效率较低; 量子点/ TiO_2 光阳极与电解质之间严重的载流子复合, 聚硫氧化还原电对和对电极的界面效应, 以及量子点的类型及其在光阳极表面的敏化是影响电池效率的重要因素; 提高有效电子注入效率和减少复合的量子点表面修饰方法已有报道。QDSCs 的对电极起到催化还原电解质的作用, 应具有高催化活性和导电性。使用 Pt 为对电极的 QDSCs 电池效率较低, 这是由于 Pt 与多硫氧化还原电对有很强的化学键合、催化活性较差、进而导致出现较低的电池效率。因此, 在 QDSCs 中通过优化对电极的结构, 增大其比表面积, 加快电子的传输速率, 提高其导电性和电催化活性, 可以有效提高 QDSCs 光电转换效率。本文主要综述了对电极的最新研究进展, 重点介绍了金属化合物对电极的合成方法; 分类阐释了过渡金属化合物、复合材料、杂化材料、多元金

属硫族化合物、导电聚合物和碳材料等对电极的导电性和催化活性, 讨论了其对 QDSCs 光电性能的影响, 论述了 QDSCs 对电极研究中存在的问题和今后研究的方向。

1 金属硫族化合物对电极

在 QDSCs 中, 评价对电极催化性能的主要方法有电池光电性能测试和电化学阻抗谱。电池光电性能测试参数包括开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})、填充因子(FF)和光电转化效率(η)。利用电化学阻抗谱研究对电极-电解质界面的重要参数是电荷转移阻抗(R_{ct}), 能体现对电极材料的电子传输性能和电催化活性。

金属的硫化物和硒化物比表面积大、电催化活性高, 作为对电极可以调控 QDSCs 电池的开路电压和短路电流, 进而提高 QDSCs 的光电转换效率; 同时过渡金属元素的含量在自然界中较为丰富, 可以降低 QDSCs 成本^[19-22]。本文分别讨论了 Cu_2S 、 CuS 、 CuSe 、 PbS 、 CoSe 、 NiS 、 FeS_2 、 MoS_2 、 Bi_2S_3 作为对电极对 QDSCs 光电性能和电荷转移阻抗的影响。

1.1 Cu_2S 对电极

Cu_2S 中铜的化合价为+1 价, 硫为-2 价, 其直接带隙为 1.20 eV, 拥有极佳的导电性能。 Cu_2S 的二维纳米片状结构为 QDSCs 的对电极提供了较大的比表面积, 从而保证了多硫化物电解质在 QDSCs 中有较高电催化活性。Zhong 课题组^[23]在 70℃ 的盐酸溶液里预处理黄铜片, 然后在多硫化物溶液中充分浸润, 制备了六方晶系的 Cu_2S 对电极。 Cu_2S 的二维纳米片状结构为 S_x^{2-} 的催化还原反应提供了大比表面积, 有利于电子的快速传输。同时, 二维纳米片状结构产生的通道有利于氧化还原电对(S^{2-} 和 S_x^{2-}) 的扩散, 进而提高了电解质的电催化活性。电化学阻抗谱也表明 Cu_2S 有较高的电催化活性和导电性。 Cu_2S 作为对电极比 Pt 为对电极 QDSCs 的光电转换效率提高了 3.53%。而 Meng 等^[24]用相同的制备方法获得了网状结构的 Cu_2S 对电极。电化学阻抗谱表明 Cu_2S 片状结构的 R_{ct} 为 $0.50 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而网状结构 Cu_2S 的 R_{ct} 为 $0.65 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这表明了网状结构 Cu_2S 在多硫化物电解液中具有更高的电催化活性。因此, 以网状结构 Cu_2S 为对电极的电池效率达到 3.65%。

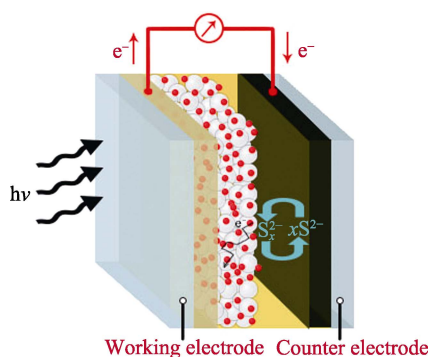


图 1 QDSCs 的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the QDSCs

Shelke 等^[25]利用一步电沉积法沉积出具有纳米椰子皮特殊形貌的 Cu_2S , 这种新异的结构使其具有更高的电催化活性, 获得了 4.68% 的效率。Ahn 等^[26]利用电沉积法沉积 20 min 后获得纳米颗粒的铜膜, 再经过硫化后, 形成了垂直站立的类花形状的 Cu_2S 纳米片; 这些纳米片促进了氧化还原电对的离子传输, 进而提高了光电转换效率, 达到了 4.58%。 Cu_2S 隧道结纳米线阵列为对电极可获得 4.06% 的效率^[27]。Zhong 课题组^[28]通过控制量子点和 TiO_2 界面复合过程, 获得了基于 Cu_2S 为对电极的 QDSCs 效率为 8.37%。本课题组用电沉积法辅助胶体晶体模板法在 FTO 玻璃上构筑出不同孔径的三维有序大孔结构的铜膜, 经硫化后, 形成了纳米花状的 Cu_2S , 以其为对电极的 QDSCs 的转换效率超过了 6.0%。

1.2 CuS 对电极

CuS 中铜的化合价为 +2 价, 硫为 -2 价, 禁带宽度为 2.0 eV。铜的硫化物可以加快电子的转移速率和大的比表面积等特性都有利于提高 QDSCs 的光电性能^[29]。

1.2.1 铜缺陷状态的 CuS 对电极

空穴数量的增加可以加快电子的传输速率, 进而提高其电池的效率。通过使用铜缺陷态的硫化物材料作为 QDSCs 的对电极已有研究报道^[30-34]。 CuS 虽然是 p 型半导体, 但是由于铜的缺陷态的出现, 产生大量空穴用来接受电子, 使其展示了良好的电催化活性。2014 年, Prabakar 等^[35]通过化学浴沉积法制备了六方晶系 CuS 薄膜。当沉积时间为 4 h, Cu 和 S 的比例为 41.27 : 58.73 时, CuS 薄膜有最好的电催化活性。其 J_{sc} 为 14.58 mA/cm^2 、 V_{oc} 为 0.566 V、填充因子为 0.55。同时 R_{ct} 仅为 $1.04 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 光电转换效率也达到了 4.53%。良好的电催化活性有如下解释: (1) 具有有序大孔的表面形貌; (2) 硫含量的增加伴随着铜缺陷态的增加; (3) 铜空缺态的混合 (Cu^+ 和 Cu^{2+})。

1.2.2 分层结构的 CuS 对电极

2014 年, Li 等^[36]采用电化学沉积法制备了分层结构的六方晶系 CuS 对电极。以分层结构的 CuS 为对电极的 QDSCs 的 J_{sc} (16.05 mA/cm^2) 比 CuS /黄铜的 J_{sc} (17.18 mA/cm^2) 略低, 但是其 V_{oc} 值和电催化活性较高, 光照的稳定性好, 从而使所组装的 QDSCs 的光电转换效率明显提高, 已达到了 4.32%。

1.2.3 纳米片状结构 CuS 对电极

对电极的表面形貌可以影响其电催化活性, 进而影响电池的性能。因此, 可以通过引入种子层来改变 CuS 的表面形貌, 进而提高 QDSCs 的光电性能。Prabakar 等^[37]用种子层协助化学浴沉积法制备

了 CuS 薄膜, 通过改变种子层的浸蘸时间, 得到六方晶系 CuS 的纳米片状结构对电极。由于种子层的引入, 使 CuS 薄膜在长波范围内实现了直接带隙的能带转换, 并形成了独特的表面形貌。因此, 以纳米片状结构 CuS 为对电极所组装的 QDSCs 的 R_{ct} 达到了 $2.694 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 明显低于铂的 R_{ct} $576.236 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。使其光电转换效率达到了 4.02%, 高于铂的光电转换效率 (铂的光电转换效率为 1.45%)。Rao 等^[38]采用化学浴沉积法制备了膜厚为 825 nm, 晶粒为 180~270 nm 的 CuS 纳米豌豆状结构薄膜的对电极。获得 QDSCs 的光电转换效率为 4.01%, 相比于铂的光电转换效率 (1.07%) 提高了 2.94%。但是在稳定测试中, CuS 的效率在 700 分钟下降了 16.66%, 然而铂的效率却几乎没有改变, 因此基于此结构的电池的稳定性需进一步解决。

1.3 Cu_{2-x}S 对电极

Lin 等^[39]采用刮片技术制备了 Cu_{2-x}S 的对电极 (Cu/S 原子比为 1.71)。基于 Cu_{2-x}S 对电极的 QDSCs 的转换效率相对于金对电极转换效率提高了 3.08%。同时, 在 6 个小时光辐照下, QDSCs 效率几乎没有改变, 表明其稳定性较好。Wang 等^[40]利用磁控溅射的方法, 以聚酯薄膜为掩膜, 沉积出柱状 Cu 膜, 再经过硫化后, 获得 Cu_xS 纳米带 (Cu_9S_5 和 Cu_9S_8 的混合物)。他们认为 Cu_xS 纳米带能够抑制对电极/电解质界面处电子的复合, 进而获得了 3.67% 的效率。

1.4 CuSe 对电极

Li 等^[41]采用刮片技术制备了 Cu_{2-x}Se 的对电极, 相对于金对电极的 QDSCs 的转换效率提高了 3.31%。而电化学阻抗谱表明 Cu_{2-x}Se 的 R_{ct} 为 $0.73 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 金的 R_{ct} 为 $37.97 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明 Cu_{2-x}Se 作为对电极有较高的电催化活性。Ahmadi 等^[42]采用连续离子层吸附的方法, 制备了密堆积结构 Cu_2Se 对电极; 其电荷转移阻抗值比 CuS 作为 QDSCs 对电极的数值小, 从而使 J_{sc} 相对于 CuS 的 6.02 mA/cm^2 提高到了 11.26 mA/cm^2 , 电催化活性增加, 效率达到了 2.28%。

1.5 PbS 对电极

Teng 等^[43]采用连续离子溶液包覆反应制备 PbS 薄膜, 其吸收光谱范围较大, 能够吸收长波范围的光子。当在一个太阳光模拟辐照下, PbS 薄膜在电解质中展示了 p 型光伏特性, 其准费米能级移动 0.25 eV。p 型 PbS 在有无光照条件下的能级图, 如图 2 所示。由于 PbS 能吸收长波光谱, 因此, 用 PbS 作为对电极可以促进电子注入到电解质中以获得较高的 J_{sc} 和 FF , 其值分别为 18.3 mA/cm^2 和 45%, 并且其效率

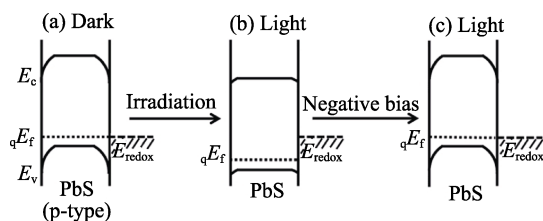


图 2 p 型半导体 PbS 在有无光照条件下的能级图^[43]

Fig. 2 Schematic energy-level diagrams of a p-type PbS semiconductor under sequentially varied conditions^[43]

达到了 4.7%。

Zaban 等^[44]在室温下把 Pb 放在硫酸溶液中浸泡 24 h, 然后用多硫化物溶液进行硫化, 制备了斜方晶系 PbS 对电极。PbS 作为 QDSCs 的对电极, 其电荷转移阻抗数值为 $130 \Omega \cdot \text{cm}^2$, J_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 分别达到了 $9.28 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 0.55 V 和 59%, 其光电转换效率达到了 3.01%, 表明 PbS 有较高的电催化活性和导电性。同时 PbS 材料作为对电极的 QDSCs 在 100 h 的持续光照下效率几乎没有衰减, 这表明 PbS 对电极稳定性好。

1.6 Co 化合物对电极

1.6.1 CoS₂ 对电极

由于 CoS₂ 具有较高的电催化活性, 因此 CoS₂ 作为 QDSCs 对电极展示了较好的光电性能^[45]。Jin 等^[46]通过热硫化方法制备了立方晶系 CoS₂ 电极。CoS₂ 作为 QDSCs 对电极的 J_{sc} 为 $14.44 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 FF 为 56%, 表明 CoS₂ 有较高的电催化活性。当光阳极和 CoS₂ 对电极组合成 QDSCs 时, J_{sc} 的值在 2 个小时连续光照下几乎保持不变, 表明 CoS₂ 对电极有较好的稳定性。同时当光照减弱时, V_{oc} 稳定在 0.51 V , 其效率也达到了 4.16%。

1.6.2 Co_xSe 对电极

2015 年, Yu 等^[47]首次将金属硒化物作为 QDSCs 的对电极, 能提高其 V_{oc} 和降低 R_{ct} 值。利用水热法合成不同 Co 和 Se 比例的片状结构对电极。合成的 Co_{0.85}Se 具有较高的结晶度, 较少的晶格畸变和缺陷态, 可以加快对 S_x^{2-} 的还原反应。同时, Co_{0.85}Se 具有较高的电催化活性, R_{ct} 为 $2.68 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 其转换效率达到了 2.11%。

1.7 NiS 对电极

球状结构的 NiS 为电子的快速传输提供了大比表面积^[48]。Prabakar 等^[49]通过化学浴沉积法合成出六方晶系 NiS 纳米球状结构膜, 作为 QDSCs 对电极, 其 R_{ct} 为 $3.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与铂作为对电极的 QDSCs 相比 R_{ct} 降低了 $59.41 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 R_{ct} 的降低表明电子在对电极和电解液之间的传输速率加快。同时, NiS 也展示了较高的 J_{sc} 为 $10.38 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 V_{oc} 为 0.50 V 和 FF

为 55%。NiS 为对电极的 QDSCs 效率达到了 2.97%, 相比于铂为对电极的电池效率提高了 1.52%。

1.8 FeS₂ 对电极

Li 等^[50]通过在室温下将碳钢浸泡在硫化钠溶液中超过 24 h, 制备了 FeS₂ 对电极。以 FeS₂ 为对电极的 QDSCs 电池的 FF 为 43%, 接近以 Cu₂S 作为 QDSCs 对电极的 FF , 比铂作为 QDSCs 对电极的 FF 提高了 23%。同时, 由于 FeS₂ 的碳钢元素在多硫化物中有很高的稳定性, 因此 FeS₂ 作为 QDSCs 对电极有较高的稳定性, 其光电转换效率为 1.76%。

1.9 MoS₂ 对电极

Mo 的电子结构使 MoS₂ 对电极有很高的电化学稳定性。Janet 等^[51]通过水热法合成出花瓣状的 MoS₂ 晶体结构。MoS₂ 分层六边形花瓣状晶体结构有利于为电子快速传输提供更大的比表面积。MoS₂ 作为 QDSCs 对电极的 J_{sc} 和光电转换效率分别为 $6.22 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 1.21%, 高于铂为对电极的 J_{sc} ($6.12 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 和光电转换效率 (0.75%)。

1.10 Bi₂S₃ 对电极

由于 Bi₂S₃ 膜含有二维相互连接的单晶纳米棒的网状结构, 有利于电子的快速传输。因此, 利用 Bi₂S₃ 材料为对电极的 QDSCs 可以提高光电转换效率。Zhong 等^[52]在 FTO 导电玻璃基底上由层状结构 Bi₂I₃ 通过化学气相沉积法和水热法形成斜方晶系 Bi₂S₃ 的网状结构。网状结构的 Bi₂S₃ 包含相互连接的纳米线、纳米棒或者纳米带, 拥有大比表面积和多孔的特性, 为电子的快速传输提供更大的反应空间。以 Bi₂S₃ 的网状结构为对电极的 QDSCs 电池光电转换效率为 2.2%, 相比于铂为对电极的光电转换效率提高了 0.84%。

对比分析使用金属硫化物、硒化物作为 QDSCs 对电极所组装的 QDSCs 的光电特性参数, 见表 1 所示。相比 Pt 对电极, QDSCs 电池的开路电压和电流都有明显提高。如表 1 的参数表明, 过渡金属硫化物中, Cu 元素硫化后的 R_{ct} 值最小。这说明六方晶系的二维片状和网状结构的 Cu₂S 具有最好的电催化活性, 可以加快催化还原电解质。发现特殊形貌的纳米结构 Cu₂S, 如纳米椰子皮和垂直站立的类花形状均可提高电池光电转换效率。由于 PbS 吸收长波段的太阳光能力较强, 有利于电子由导带直接传输到电解质; 因此, 以 PbS 对电极的 QDSCs 短路电流密度较大, 但是光电转化效率要低于以 Cu₂S 为对电极的电池效率。这说明, 硫化后的 Cu 和 Pb, 加快电子注入到电解质, 提高了其电流密度。但是由于使用量子点和光阳极吸附的方

表 1 不同过渡金属作为对电极所组装的 QDSCs 的光电参数

Table 1 Photoelectric properties of QDSCS with different transition metal electrode

CE	QDs	Synthesis method	Electrolyte	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$FF/\%$	$\eta/\%$
$\text{Cu}_2\text{S}^{[24]}$	CdSe	Dipping immersion	Polysulfide	2.72	590	16.04	56	5.21
$\text{PbS}^{[43]}$	CdS/ZnS	SILAR	Polysulfide	30.00	580	18.30	45	4.70
$\text{CuS}^{[35]}$	CdS	CBD	Polysulfide	1.04	570	14.58	55	4.53
$\text{CuS}^{[26]}$	CdS/CdSe	Heat-sealed method	Polysulfide	47.20	550	16.05	49	4.32
$\text{CoS}_2^{[46]}$	CdS/CdSe	Thermal sulfidation	Polysulfide	40.60	510	14.44	56	4.16
$\text{CuS}^{[37]}$	CdS/CdSe	CBD	Polysulfide	2.70	600	12.51	53	4.02
$\text{CuS}^{[38]}$	CdS, CdSe, ZnS	CBD	Polysulfide	4.40	550	13.87	51	4.01
$\text{Cu}_2\text{S}^{[25]}$	CdS&CdSe	Dipping immersion	Polysulfide	0.65	450	13.45	60	3.65
$\text{PbS}^{[44]}$	CdSe	Dipping immersion	Polysulfide	130.00	550	9.28	59	3.01
$\text{NiS}^{[49]}$	CdS, CdSe, ZnS	CBD	Polysulfide	3.16	510	10.38	55	2.97
$\text{Co}_x\text{Se}^{[47]}$	CdS	Hydrothermal	Polysulfide	2.68	650	9.29	35	2.11
$\text{FeS}^{[50]}$	CdS	Dipping immersion	Polysulfide	13.60	430	9.60	43	1.76
$\text{Mo}_2\text{S}^{[51]}$	CdS, ZnS	Hydrothermal	Polysulfide	/	480	6.22	41	1.21

法, 以及 R_{ct} 不同, 电池的最终光电转换效率有所差异。

2 复合材料对电极

由于复合材料之间的协同效应, 对电极使用复合材料可以一定程度上避免单一材料作为对电极带来的不利影响。目前用作对电极的复合材料主要有还原的石墨烯氧化物 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Reduced Graphene Oxide(RGO)}$ 、 $\text{CuInS}_2/\text{Carbon}$ 、 $\text{PbS}/\text{Carbon Black}$ 、 CuS/Carbon 、 CoS/NiS 、 ZnO/PbS 等复合材料。

2.1 RGO/Cu 硫化物对电极

铂作为 QDSCs 的对电极抑制了电荷与电荷之间的转移, 导致了低 FF 和 J_{sc} 等光电性能。因此, Kamat 等^[53]提出通过铜离子与 $\text{GO(Graphene Oxide)}$ 的络合反应形成对电极, 利用旋涂法在 FTO 导电玻璃表面合成了 $\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 对电极。以 $\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{S}$ 作为 QDSCs 的对电极, 由于电荷传输速率的提高, 电流密度增加, 电池的效率为 4.40%, 相比于铂作为对电极的 QDSCs 的效率提高了 2.8%。Zhu 等^[54]利用原位水热法制备了 CuS 负载到石墨烯框架的对电极(见图 3 所示)。三维石墨烯网络框架结构导电性能好, 有利于电子传输和离子扩散, 加快了对电极和电解质离子之间的氧化还原反应, 因此获得了 5.04% 的效率。Mahmoud 等^[55]利用连续离子层吸附法制备了 $\text{Graphene}/\text{CuS}/\text{PbS}$ 纳米复合对电极。石墨烯吸附 CuS 和 PbS 纳米晶后, 可以解决其催化活性差的问题, 获得了 3.21% 的效率。

2.2 $\text{CuInS}_2/\text{Carbon}$ 对电极

$\text{CuInS}_2/\text{Carbon}$ 复合材料相比于单独的 CuInS_2

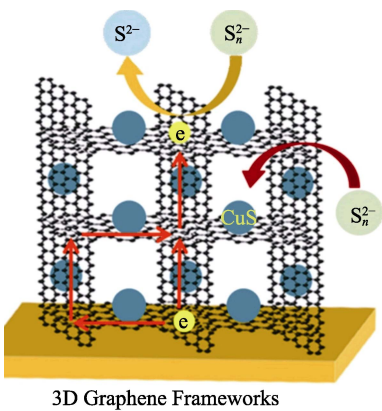


图 3 GFs-CuS 复合对电极的示意图^[54]

Fig. 3 Schematic diagram of GFs-CuS composite counter electrode^[54]

和 Carbon 材料不仅有均匀的纳米孔状结构, 也拥有较大的活性炭比表面积, 有利于电子的快速传输。Meng 等^[56]在 FTO 导电玻璃上通过刮板涂覆法和电沉积法制备 $\text{CuInS}_2/\text{Carbon}$ 复合对电极。 $\text{CuInS}_2/\text{Carbon}$ 复合材料作为 QDSCs 对电极使其光电性能提高的主要原因是其导电性能提高, 同时在电极与电解质的界面之间的 R_{ct} 降低, 加快了电子的转移速率, 进而提高 QDSCs 的转换效率。 $\text{CuInS}_2/\text{Carbon}$ 复合材料作为 QDSCs 对电极的转换效率达到 4.32%, 明显高于 CuInS_2 为对电极的 QDSCs 转换效率 3.63% 和碳材料为对电极的 QDSCs 转换效率 1.96%。

2.3 CuS 复合对电极

在 $\text{CuS}/\text{Electrospun Carbon(EC)}$ 复合材料中, CuS 纳米粒子是对电极及其界面之间的催化剂, EC 纳米纤维以三维垫状桥结构连接所有 CuS 纳米粒

子。正是 CuS/EC 复合材料所特有的结构和性质,有利于电子之间的快速传输(如图 4 所示)。

Li 等^[57]采用水热法合成了六方晶系的 CuS/EC 复合材料作为 QDSCs 的对电极。CuS/EC 复合材料降低了 R_{ct} 的值,阻止界面电荷之间的复合,从而加快电子之间的传输速率,进而提高 QDSCs 的转换效率。而 Pt 为对电极,其电子从外部电路流向电极表面的速率减慢,延缓了氧化还原过程中的聚硫化化合物的生成,导致了 Pt 具有较低的电催化活性。因此,以 CuS/EC 为对电极所组装 QDSCs 的转换效率达到了 3.86%,相比 Pt 作为对电极所组装电池的转换效率提高了 1.76%。Durga 等^[58]利用化学浴法沉积出呈现茉莉花微观形貌的 CuS/NiS 复合对电极,此复合电极可以极大地降低电荷的转移阻抗,获得 4.19% 的效率。Kim 等^[59]利用化学浴沉积法在泡沫 Ni 的纳米墙网格中原位合成出 CuS 纳米片的复合对电极,此结构具有较高的电催化活性,获得了 4.93% 的效率。

2.4 CoS/NiS 对电极

CoS 和 NiS 在多硫化物电解液中有相似的电催化活性,并且 CoS 和 NiS 的催化活性都要比铂电极高。因此,Chandu 等^[60]通过化学浴沉积法,在 FTO 导电玻璃表面制备了六方晶系 CoS/NiS 对电极。CoS/NiS 薄膜的形貌有利于电子在多硫化物中的快速传输。在 100 mW/cm^2 光照下,以 CoS/NiS 为对电极所组装 QDSCs 的 J_{sc} 和光电转换效率分别达到 11.15 mA/cm^2 和 3.40%,明显高于铂电极所组装 QDSCs 的 J_{sc} 和光电转换效率(9.16 mA/cm^2 和 1.47%)。同时 CoS/NiS 复合材料的 R_{ct} 值很低 ($2.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$),表明其有很高的电化学稳定性和电催化活性。

2.5 PbS 复合对电极

以 PbS 复合材料作为对电极的材料有 PbS/Carbon Black(CB)、PbS/ZnO 和 PbS/TiO₂。PbS/CB

复合材料可以增强膜内部的粘结性。PbS 粒子在 PbS/CB 复合材料中为电子的传输提供了较大的比表面积,CB 结构则为电子从外部电路传输到内部电路提供了很好的电子传输隧道(如图 5 所示),有利于提高 QDSCs 的光电性能。Meng 等^[61]采用刮板涂覆法制备了立方晶系的 PbS/CB 复合材料,并将这种复合材料应用于 QDSCs 对电极。由于 PbS/CB 复合材料还具有电催化活性高和在硫化物电解液中稳定性较好等优点,使 PbS/CB 复合材料作为对电极的 QDSCs 的 J_{sc} 为 13.09 mA/cm^2 ,相对于纯 CB 的 9.87 mA/cm^2 有所提高。PbS/CB 复合材料为对电极所组装 QDSCs 的光电转换效率达到了 3.91%,并且在室温下 1 000 h 内效率几乎没有衰减。

PbS/ZnO 的纳米阵列一方面有利于为电子提供更大的反应空间,另一方面能够加快电荷的传输速率,从而提高电催化活性,其结构图如图 6 所示。Wang 等^[62]通过连续离子层吸附反应方法制备了 PbS/

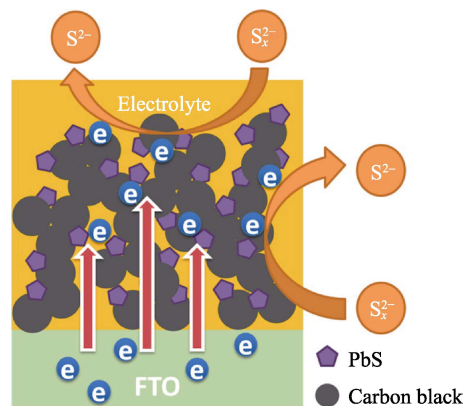


图 5 PbS/CB 复合材料作为对电极的结构示意图^[61]

Fig. 5 Scheme of the structure of PbS/CB composite counter electrode^[61]

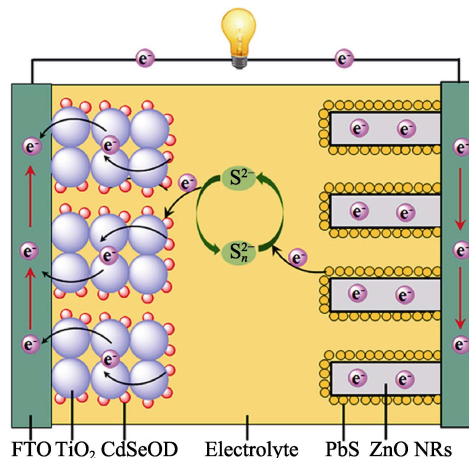


图 6 QDSCs 中电子传输结构示意图^[62]

Fig. 6 Schematic diagram showing the electron transport from QDs into TiO₂ and reduction reaction at CE/electrolyte interface^[62]

图 4 CuS/EC 与铂分别作为 QDSCs 对电极的对比图^[57]

Fig. 4 Depiction of superiority of the QDSCs with CuS/EC compared with Pt as counter electrode^[57]

ZnO 复合对电极, 获得了 QDSCs 转换效率为 3.06%, 高于铂电极所组装电池的转换效率(1.40%)。

以上综述的复合对电极材料是由过渡金属的硫化物与其它材料复合而成, 通过控制制备过程, 合成出形貌可控的微纳米孔道结构复合材料。此复合材料可以提高其电催化活性和电子传输性能, 进而提高 QDSCs 的光电性能。电池性能提高的主要原因是利用其形貌变化的微纳米孔道特性, 提供了巨大的比表面积。既加快了电荷的传输速率、提高电催化活性位点, 又减少界面载流子复合, 有利于电子传输, 降低了 R_{ct} 。同时也发现复合的对电极材料也可以有效提高 QDSCs 的稳定性, 实验结果见表 2 所示。

3 杂化对电极

3.1 TiN/CNT-石墨烯杂化对电极

2013 年, Lee 等^[63]将 TiN/CNT(Titanium Nitride Nanoparticles/Carbon Nanotube)-石墨烯的杂化材料应用于 QDSCs 的对电极; 利用 TiN/CNT-石墨烯杂化材料作为 QDSCs 的对电极, 电池的 J_{sc} 达到了 14.0 mA/cm^2 , R_{ct} 降低到 $14.4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Lee 等采用连续离子层吸附反应制备 TiN/CNT-石墨烯的杂化对电极, 由于其表面粗糙和拥有金属支架的相互作用

(如图 7 所示), 减少了 TiN 材料聚合, 有利于提高 QDSCs 中电子的收集效率。此外, 电化学阻抗谱表明效率提高的另一个原因是由于 TiN/CNT-石墨烯杂化的协同效应, 分别为聚硫化物的还原反应和电子传输到 TiN 纳米粒子上提供了活性位。因此, TiN/CNT-石墨烯杂化材料作为对电极所组装的 QDSCs 的光电转换效率达到 4.13%, 比金作为对电极的电池效率提高 0.78%。

3.2 CuS/Pt 对电极

2013 年, Prabakar 等^[64]将铂与硫化铜复合制备了六方晶系 CuS/Pt 杂化对电极, 采用 CdS 作为量子点敏化剂。阻抗谱表明, CuS/Pt 杂化 R_{ct} 比铂低了 $504\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 说明 CuS/Pt 杂化材料具有较高的电催化活性。因此, 硫化铜与铂的杂化材料作为对电极, 使 QDSCs 的效率达到了 2.27%。

3.3 AuPtNP/RGO 对电极

AuPtNP/RGO 杂化材料可以明显提高对电极的导电性, 进而提高 QDSCs 的光电转换效率(如图 8 所示)。Choi 等^[65]通过干燥等离子体还原反应法实现了金属离子与石墨烯氧化物的共还原合成。合成的 AuPtNP/RGO 杂化材料对电极导电性的增加与石墨烯二维结构被破坏程度的减小相关; 同时, 杂交层导电性的增加是石墨烯和双金属纳米粒子协同的结果。

表 2 不同复合材料分别作为对电极所组装的 QDSCS 的光电参数

Table 2 Different composite materials as the electrode assembly QDSCS photoelectric parameters

CE	QDs	Synthetic method	Electrolyte	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/(\text{V}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	$\eta/\%$
RGO/Cu ₂ S ^[53]	CdSe	Spin-coating	Polysulfide	1.61	18.40	520.00	46	4.40
CuInS ₂ /C ^[56]	CdS/CdSe	Dotor-blading	Polysulfide	18.79	14.16	512.00	60	4.32
PbS/CB ^[61]	CdS/CdSe	Dotor-blading	Polysulfide	10.28	13.32	509.58	58	3.91
CuS/EC ^[57]	CdS	Hydrothermal	Polysulfide	/	14.60	521.00	51	3.86
CoS/NiS ^[60]	CdS/CdSe	CBD	Polysulfide	1.97	11.15	579.00	53	3.40
ZnO/PbS ^[62]	CdSe	SILAR	Polysulfide	5.20	11.17	520.00	53	3.06

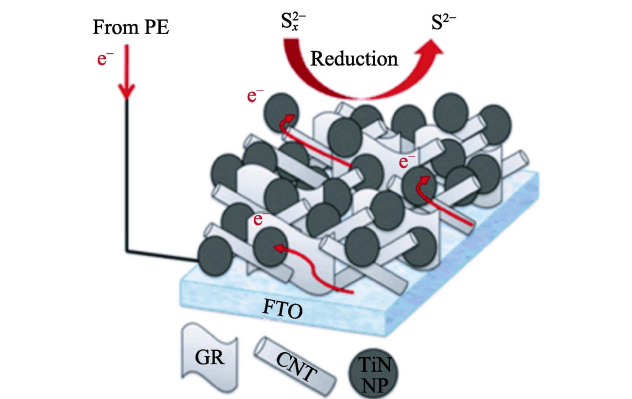


图 7 TiN/CNT-GR 对电极在 QDSCs 中的示意图^[63]
Fig. 7 Scheme of QDSCs with a TiN/CNT-GR CE^[63]

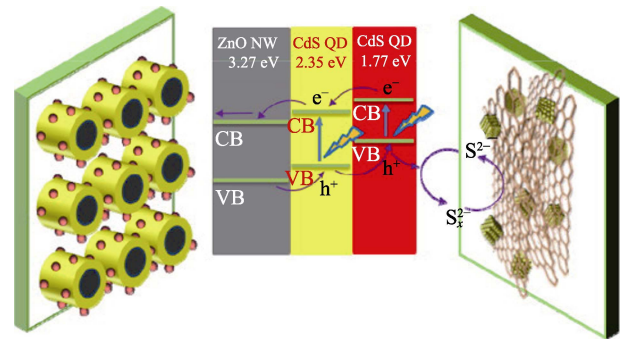


图 8 QDSCs 的光阳极和对电极的杂化材料^[65]
Fig. 8 QDSCs with a CdSe/CdS/ZnO-NW photoelectrode and a graphene-based hybrid material CE (a color version of this figure can be viewed online)^[65]

因此,这种结构的对电极具有较高的电催化活性。在 100 mW/cm^2 光照下,用 AuPtNP/RGO 杂化材料作为对电极组装的 QDSCs 的 R_{ct} 值为 $34.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$,比用石墨烯为对电极所组装的 QDSCs 的 R_{ct} 值 ($148.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 低了 $114.45 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。同时用 AuPtNP/RGC 对电极所组装 QDSCs 的光电转换效率达到 4.5%,相对于石墨烯为对电极 QDSCs 转换效率提高了 3%。

利用不同的合成方法制备的 TiN/CNT-石墨烯、CuS/Pt、AuPtNP/RGC 杂化电极,由于杂化层的协同作用,可以提高电子的传输速率,并提高其电催化活性,进而提高 QDSCs 的光电转换效率。表 3 比较了不同材料杂化后分别作为对电极所组装的 QDSCs 的光电特性参数。如表 3 所示,新型的 AuPtNP/RGC 杂化材料的对电极可以有效的提高电池的光电效率。

4 多元金属硫族化合物对电极

2012 年, Lee 等^[66]提出了用于 QDSCs 的多元结构对电极,他们在 400°C 条件下采用了氮气退火的方法制备了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)多元结构的材料。CZTS 的分层微球结构不仅有一定的粗糙系数,而且其对于多硫化物电解液也具有较高的电催化活性。CZTS 作为对电极明显提高了 J_{sc} (11.06 mA/cm^2) 和转换效率 (3.73%)。Bang 等^[67]采用了滴涂法在 FTO 导电玻璃上沉积出前驱体膜,然后在 350°C 的氩气环境下退火,合成了正交晶系 $\text{CuZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe) 多元结构材料,晶面分别为 (112)、(220/204) 和 (312/116) 的对电极。在退火时 Se 元素含量增加,提高了 CZTSSe 薄膜的多孔性,有利于提高电催化活性。当 $\text{CuZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ 多元结构材料中 $x=0.5$ 时展示了较高的光电转换效率和较好的电化学稳定性,其效率达到 3.01%。Li 等^[68]提出以三元钴尖晶石 (CuCo_2S_4 , NiCo_2S_4) 材料为对电极,其光电转化效率为 3.3%;这是由于 Ni 进入尖晶石晶格中,有利于加快对电极和电解质界面的电子传输。

5 导电聚合物对电极

PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) 导电聚合物薄膜作为对电极可用于 QDSCs 中,可以明显提高 J_{sc} 值^[69]。Ho 等^[70]通过电聚合在 ITO 导电玻璃表面加载不同电压,制备导电聚合物对电极。由于 PEDOT 对电极在电解液中有较高的电催化活性,使 PEDOT 电极与另一个电极表面之间的 R_{ct} 值降低。另一方面, PEDOT 薄膜的结构形态在聚合物中有多孔性和表面粗糙的特性,有利于电子的快速传输。因此, PEDOT 薄膜能促使电解液渗透进薄膜表面,进而提高多硫化物电催化活性。用导电聚合物 PEDOT 作为对电极所组装的 QDSCs 的光电转换效率达到了 1.35%。其它导电聚合物聚噻吩(PT)和聚吡啶(PPy)作为对电极, R_{ct} 分别为 1267 和 $377 \Omega \cdot \text{cm}^2$,光电效率仅为 0.09 和 0.41%。因此,导电聚合物可作为 QDSCs 的对电极,但是光电效率较低,需要合成出新型导电聚合物电极材料。

6 碳对电极

碳材料具有储量丰富、成本低廉、环境友好、抗腐蚀性强和催化活性高等优点,是量子点敏化太阳能电池理想的对电极材料。碳对电极材料主要包括炭黑、介孔碳、碳纳米管、石墨烯、富勒烯及其复合材料。2006 年, Meng 等^[71]使用无序硬碳球作为 QDSCs 的对电极。随后, Meng 等^[72]首次使用 75% 的活性炭和 25% 导电炭黑混合后,作为 QDSCs 的对电极;由于其 R_{ct} 值仅为 $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$,使其具有较高的交换电流密度,加快了碳电极和 S_x^{2-} 离子间的氧化还原反应,进而提高了短路电流值。虽然电池的转换效率仅为 1.47%,但是相对于铂为对电极的电池转换效率 (0.17%) 有近 10 倍的提高。其它新型的碳对电极材料相继报道,如多层纳米结构的空核介孔壳的碳^[73-74]、有序介孔泡沫碳^[75]、氮掺杂中空纳米颗粒碳^[76]、碳纳米管^[77]和碳复合材料^[78]。Zhong

表 3 不同杂化材料分别作为对电极所组装的 QDSCS 的光电参数^[63-65]

Table 3 Different hybrid materials as the electrode assembly QDSCS photoelectric parameters^[63-65]

CE	QDs	Synthetic method	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	$\eta/\%$
AuPtNP/RGO	CdSe	Co-reduction	34.25	720	15.2	41	4.50
TiN/CNT-GR	CdSe/CdS		14.40	642	14.0	46	4.13
TiN/CNT	CdSe/CdS		23.60	645	13.7	44	3.89
TiN-GR	CdSe/CdS	SILAR	36.60	636	12.7	43	3.47
TiN	CdSe/CdS		123.00	609	6.6	20	0.80
CuS/Pt	CdS	Coated reaction method	424.00	567	8.0	50	2.27

等^[79]最新报道利用氮掺杂介孔碳材料为对电极的 QDSCs 的最高认证效率已经达到 12.07%。这是由于氮掺入碳的晶格中形成了石墨氮、吡啶氮和吡咯氮, 使其具有了优异的电催化活性。通过对碳材料的掺杂, 复合和形成空间骨架结构是提高其导电性、电催化活性和降低界面阻抗的有效方法, 有望进一步提高 QDSCs 的转换效率。

7 结束语

通过对比分析金属化合物、复合材料、杂化材料、多元金属材料、导电聚合物和碳材料等对电极材料, 由于其电子传输特性的差异, 导致 QDSCs 的光电性能的变化。综合文献报道结果, 可以总结对电极影响 QDSCs 光电性能的主要原因如下: (1) 电催化活性的高低; (2) 电子的传输速率的快慢; (3) 比表面积的大小; (4) 导电性的优劣; (5) 在多硫化物电解质中的耐腐蚀性。综合对比了基于各种对电极的 QDSCs 的 R_{ct} 、 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 和转换效率等参数, 发现铜硫化物和碳材料对电极具有较好的光电性能。铜和碳材料由于其价格低廉、容易制备、性能稳定及环境友好的优点而具有极好的应用前景。要提高 QDSCs 的光电性能, 应首先考虑制备出禁带宽度适合、表面缺陷少、消光系数高的环境友好的量子点; 通过修饰其表面的官能团, 有效解决量子点在 TiO_2 中渗透和吸附, 提高其负载量; 通过减少载流子复合, 进而提高 QDSCs 光电转换效率; 其次要考虑进一步提高对电极的电催化活性和电子的传输速率, 进而提升 QDSCs 的转换效率。但是, 碳对电极存在与基底层接触性差和制备温度高等问题; 铜对电极存在机械和电化学稳定性差等问题。因此, 将来对电极材料研究方向是寻找新异材料, 通过表面修饰、复合和杂化等方法改善和提高其导电性和稳定性; 进而, 开发出各种新型对电极以提高 QDSCs 光电转换效率和稳定性, 将是有意义的研究课题。相信随着 QDSCs 研究的深入, 在量子点、光阳极、对电极和电解质等领域的新突破将会使 QDSCs 的转化效率有更大的提升空间和应用前景。

参考文献:

- [1] BAKER D R, KAMAT P V. Photosensitization of TiO_2 nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(5): 805–811.
- [2] LEE H, LEVENTIS H C, MOON S J, *et al.* PbS and CdS quantum dot sensitized solid state solar cells: “old concepts, new results”. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(17): 2735–2742.
- [3] LEE W, MIN S, DHAS V, *et al.* Chemical bath deposition of CdS quantum dots on vertically aligned ZnO nanorods for quantum dots-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(1): 103–106.
- [4] SHALOM M, DOR S, RÜHLE S, *et al.* Core/CdS quantum dot/shell mesoporous solar cells with improved stability and efficiency using an amorphous TiO_2 coating. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(9): 3895–3898.
- [5] LEE Y L, CHANG C H. Efficient polysulfide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **185**(1): 584–588.
- [6] ROBEL I, SUBRAMANIAN V, KUNO M, *et al.* Quantum dot solar cells. harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO_2 films. *Journal of The American Chemical Society*, 2006, **128**(7): 2385–2393.
- [7] DIGUNA L J, SHEN Q, KOBAYASHI J, *et al.* High efficiency of CdSe quantum-dot-sensitized TiO_2 inverse opal solar cells. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(2): 023116–1–3.
- [8] GIMÉNEZ S, MORA I, MACOR L, *et al.* Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 2009, **20**(29): 295204–1–6.
- [9] CHONG L W, CHIEN H T, LEE Y L. Assembly of CdSe onto mesoporous TiO_2 films induced by a self-assembled monolayer for quantum dot-sensitized solar cell applications. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(15): 5109–5113.
- [10] PLASS R, PELET S, KRUEGER J, *et al.* Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(31): 7578–7580.
- [11] SCHALLER R, KLIMOV V. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: implications for solar energy conversion. *Physical Review Letters*, 2004, **92**(18): 186601–1–4.
- [12] ZABAN A, MICIC O I, GREGG B A, *et al.* Photosensitization of nanoporous TiO_2 electrodes with InP quantum dots. *Langmuir*, 1998, **14**(12): 3153–3156.
- [13] LAN G Y, LIN Y W, HUANG Y F, *et al.* Photo-assisted synthesis of highly fluorescent ZnSe (S) quantum dots in aqueous solution. *Journal of Chemistry Materials*, 2007, **17**(25): 2661–2666.
- [14] SHEN C, SUN L D, KOH Z Y, *et al.* Cuprous sulfide counter electrodes prepared by ion exchange for high-efficiency quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(48): 2807–2813.
- [15] KAMAT P V. Quantum dot solar cells. semiconductor nanocrystals as light harvesters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(48): 18737–18753.
- [16] IVAN M S, JUAN B. Breakthroughs in the development of semiconductor-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Letters*, 2010, **1**(20): 3046–3052.
- [17] ASKHAT N J. Lead sulfide quantum dot-based nanostructured solar cells. München Ludwig Maximilians Universität: Ph.D. dissertation 2014: 81–110.
- [18] KAMAT P V. Quantum dot solar cells. the next big thing in photovoltaics. *Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**(6): 908–918.
- [19] FAN S Q, FANG B Z, JUNG H K, *et al.* Ordered multimodal porous carbon as highly efficient counter electrodes in dye-sensitized and quantum-dot solar cells. *Langmuir*, 2010, **26**(16): 13644–13649.
- [20] YANG Z, CHEN C Y, LIU C W, *et al.* Electrocatalytic sulfur electrodes for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 2010, **46**(30): 5485–5487.
- [21] MENG K, CHEN G, THAMPI K R, *et al.* Metal chalcogenides as counter electrode materials in quantum dot sensitized solar cells: a perspective. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**: 23074–

- 23089.
- [22] IVÁN M S, SIXTO G, FRANCISCO F S, *et al.* Recombination in quantum dot sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 2009, **42**(11): 1848–1857.
 - [23] ZHAO K, YU H J, ZHANG H, *et al.* Electroplating cuprous sulfide counter electrode for high efficiency long-term stability quantum dot sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(11): 5683–5690.
 - [24] YANG Y Y, ZHANG Q X, WANG T Z, *et al.* Novel tandem structure employing mesh-structured Cu₂S counter electrode for enhanced performance of quantum dot-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2013, **88**(2): 44–50.
 - [25] CHAITANYA K K, RAMI R D, YASHA D, *et al.* Synthesis of novel Cu₂S nanohusks as high performance counter electrode for CdS/CdSe sensitized solar cell. *Journal of Power Sources*, 2016, **315**: 277–283.
 - [26] QUY V H, KIM J H, KANG S H, *et al.* Enhanced electrocatalytic activity of F-doped SnO₂/Cu₂S electrodes for quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2016, **316**: 53–59.
 - [27] JIANG Y, ZHANG X, GE Q Q, *et al.* ITO@Cu₂S tunnel junction nanowire arrays as efficient counter electrode for quantum-dot-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 2014, **14**(1): 365–372.
 - [28] ZHAO K, PAN Z X, IVAN M S, *et al.* Boosting power conversion efficiencies of quantum-dot-sensitized solar cells beyond 8% by recombination control. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(16): 5602–5609.
 - [29] HODES G, MANASSEN J, CAHEN D. Electrocatalytic electrodes for the polysulfide redox system. *The Electrochemical Society*, 1980, **11**(29): 544–549.
 - [30] VICTORIA G P, XU X Q, JAUN B. Modeling high-efficiency quantum dot sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, **4**(10): 5783–5790.
 - [31] YANG Z, CHEN C Y, LIU C W, *et al.* Quantum dot-sensitized solar cells featuring CuS/CoS electrodes provide 4.1% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**(2): 259–264.
 - [32] KIM H J, KO B H, CHANDU V V M G, *et al.* Facile synthesis of morphology dependent CuS nanoparticle thin film as a highly efficient counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, **791**: 95–102.
 - [33] KUNDU M, HASEGAWA T, TERABE K. Effect of sulfurization conditions on structural and electrical properties of copper sulfide films. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**: 073523–1–7.
 - [34] KALANUR S S, CHAE S Y, JOO O S. Transparent Cu_{1.8}S and CuS thin films on FTO as efficient counter electrode for quantum dot solar cells. *Electrochimica Acta*, 2013, **103**(8): 91–95.
 - [35] SAVARIRAJ A D, VISWANATHAN K K, PRABAKAR K. Influence of Cu vacancy on knit coir mat structured CuS as counter electrode for quantum dot sensitized solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(22): 19702–19709.
 - [36] WANG F F, DONG H, PAN J L, *et al.* One-step electrochemical deposition of hierarchical CuS nanostructures on conductive substrates as robust, high-performance counter electrodes for quantum dot sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(34): 19589–19598.
 - [37] SAVARIRAJ A D, VISWANATHAN K K, PRABAKAR K. CuS nano flakes and nano platelets as counter electrode for quantum dots sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2014, **149**: 364–369.
 - [38] KIM H J, KIM J H, KUMAR C P, *et al.* Facile chemical bath deposition of CuS nano peas like structure as a high efficient counter electrode for quantum-dot sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, **739**: 20–27.
 - [39] LIN Y B, LIN Y, WU J H, *et al.* Facile synthesis of porous CuS film as a high efficient counter electrode for quantum-dot-sensitized solar cells. *Applied Physics A*, 2016, **122**: 609–1–6.
 - [40] WANG Y Q, ZHANG Q H, LI Y G, *et al.* Cu₂S counter electrodes in-situ prepared via the sulfidation of magnetron sputtering Cu film for quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2016, **318**: 128–135.
 - [41] CHEN X Q, LI Z, YANG B, *et al.* Room temperature synthesis of Cu_{2-x}E (E= S, Se) nanotubes with hierarchical architecture as a counter electrodes of quantum dot sensitized solar cells. *Chemistry - A European Journal*, 2015, **21**(3): 1055–1063.
 - [42] ESKANDARI M, AHMADI V. Copper selenide as a new counter electrode for zinc oxide nanorod based quantum dot solar cells. *Materials Letters*, 2015, **142**: 308–311.
 - [43] 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. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(4): 1155–1162.
 - [44] TACHAN Z, SHALOM M, HOD I, *et al.* PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(13): 6162–6166.
 - [45] FABER M S, DZIEDZIC R, LUKOWSKI M A, *et al.* High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS₂) micro-and nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(28): 10053–10061.
 - [46] FABER M S, PARK K, CABAN A M, *et al.* Earth-abundant cobalt pyrite (CoS₂) thin film on glass as a robust, high-performance counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**(11): 1843–1849.
 - [47] MA C Q, TANG Q W, ZHAO Z Y, *et al.* Bifacial quantum dot-sensitized solar cells with transparent cobalt selenide counter electrodes. *Journal of Power Sources*, 2015, **278**: 183–189.
 - [48] YANG J Q, GUO W, LI D, *et al.* Synthesis and electrochemical performances of novel hierarchical flower-like nickel sulfide with tunable number of composed nanoplates. *Journal of Power Sources*, 2014, **268**: 113–120.
 - [49] KIM H J, KIM D J, RAO S S, *et al.* Highly efficient solution processed nanorice structured NiS counter electrode for quantum dot sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2014, **127**: 427–432.
 - [50] CHEN H N, ZHU L Q, LIU H C, *et al.* Efficient iron sulfide counter electrode for quantum dots-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **245**(1): 406–410.
 - [51] SHANE T F, JANET E M. Petaled molybdenum disulfide surfaces: facile synthesis of a superior cathode for QDSSCs. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**: 1400495–1–6.
 - [52] YU H J, BAO H L, ZHAO K, *et al.* Topotactically grown bismuth sulfide network film on substrate as low-cost counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(30): 16602–16610.
 - [53] RADICH J G, DWYER R, KAMAT P V, *et al.* Cu₂S reduced graphene oxide composite for high-efficiency quantum dot solar cells. overcoming the redox limitations of S₂/S_n²⁻ at the counter electrode. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, **2**(19): 2453–2460.
 - [54] ZHU Y Y, CUI H J, JIA S P, *et al.* 3D graphene frameworks with uniformly dispersed CuS as an efficient catalytic electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2016, **208**: 288–295.
 - [55] MAHMOUD S, SHAGHAYEGH A. Graphene/CuS/PbS nanocomposite as an effective counter electrode for quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **696**: 369–375.
 - [56] ZHANG X L, HUANG X M, YANG Y Y, *et al.* Investigation on new CuInS₂/carbon composite counter electrodes for CdS/CdSe

- cosensitized solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(13): 5954–5960.
- [57] 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. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(30): 16526–16535.
- [58] KIM H J, SUH S M, S. RAO S, *et al.* Investigation on novel CuS/NiS composite counter electrode for hindering charge recombination in quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, **777**: 123–132.
- [59] PUNNOOSE D, KUMAR C P, RAO S S, *et al.* *In situ* synthesis of CuS nano platelets on nano wall networks of Ni foam and its application as an efficient counter electrode for quantum dot sensitized solar cells. *Organic Electronics*, 2017, **42**: 115–122.
- [60] KIM H J, KIM S W, CHANDU V V M, *et al.* Improved performance of quantum dot-sensitized solar cells adopting a highly efficient cobalt sulfide/nickel sulfide composite thin film counter electrode. *Journal of Power Sources*, 2014, **268**: 163–170.
- [61] YANG Y Y, ZHU L F, SUN H C, *et al.* Composite counter electrode based on nanoparticulate PbS and carbon black: towards quantum dot-sensitized solar cells with both high efficiency and stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(11): 6162–6168.
- [62] SONG X H, WANG M Q, DENG J P, *et al.* ZnO/PbS core/shell nanorod arrays as efficient counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **269**: 661–670.
- [63] YOUN D H, SEOL M, KIM J Y, *et al.* TiN nanoparticles on CNT-graphene hybrid support as noble-metal-free counter electrode for quantum-dot-sensitized solar cells. *ChemSusChem*, 2013, **6**: 261–267.
- [64] RAJ C J, PRABAKAR K, SAVARIRAJ A D, *et al.* Surface reinforced platinum counter electrode for quantum dots sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2013, **103**: 231–236.
- [65] DAO V D, CHOI Y, YONG K, *et al.* Graphene-based nanohybrid materials as the counter electrode for highly efficient quantum-dot-sensitized solar cells. *Carbon*, 2015, **84**: 383–389.
- [66] JUN X U, XIA Y, YANG Q D, *et al.* Cu₂ZnSnS₄ hierarchical microspheres as an effective counter electrode material for quantum dot sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(37): 19718–19723.
- [67] CAO Y B, XIAO Y J, JUNG J Y, *et al.* Highly electrocatalytic Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells. *ACS & Interfaces Applied Materials*, 2013, **5**(3): 479–484.
- [68] LUO Q, GU Y C, LI J B, *et al.* Efficient ternary cobalt spinel counter electrodes for quantum-dot sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2016, **312**: 93–100.
- [69] HUANG Z, LIU X Z, LI K X, *et al.* Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(4): 596–598.
- [70] ZHAO Q, JAMAL, ZHANG LI, *et al.* The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method. *Nanoscale Research Letters*, 2014, **9**: 557–1–9.
- [71] YEH M H, LEE C P, CHOU C Y, *et al.* Conducting polymer-based counter electrode for a quantum-dot-sensitized solar cell (QDSSC) with a polysulfide electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2011, **57**: 277–284.
- [72] ZHANG Q X, ZHANG Y D, HUANG S Q, *et al.* Application of carbon counterelectrode on CdS quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs). *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**(2): 327–330.
- [73] FAN S Q, FANG B Z, JUNG H K, *et al.* Hierarchical nanostructured spherical carbon with hollow core/mesoporous shell as a highly efficient counter electrode in CdSe quantum-dot-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(6): 063501–1–3.
- [74] GOURI S P, JUNG H K, KIM M S, *et al.* Different hierarchical nanostructured carbons as counter electrodes for CdS quantum dot solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(1): 375–381.
- [75] SUDHAGAR P, RAMASAM E Y, CHO W H, *et al.* Robust meso-cellular carbon foam counter electrode for quantum-dot sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**(1): 34–37.
- [76] DONG J H, JIA S P, CHEN J Z, *et al.* Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles as efficient counter electrodes in quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(19): 9745–9750.
- [77] HAO F, DONG P, ZHANG J, *et al.* High electrocatalytic activity of vertically aligned single-walled carbon nanotubes towards sulfide redox shuttles. *Scientific Reports*, 2012, **2**(368): 1–6.
- [78] 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. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(4): 1300775–1–7.
- [79] JIAO S, DU J, DU Z L, *et al.* Nitrogen-doped mesoporous carbons as counter electrodes in quantum dot sensitized solar cells with a conversion efficiency exceeding 12%. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **8**(3): 559–564.