



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

新型柔性透明电极的制备及其应用研究

作者姓名: 张晓佳

指导教师: 潘曹峰 研究员

中国科学院国家纳米科学中心

学位类别: 理学博士

学科专业: 纳米科学与技术

培养单位: 中国科学院国家纳米科学中心

2018 年 5 月

Fabrication and Application of New kinds of Flexible
Transparent Conducting Electrode

A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Nanoscience and Nanotechnology

By

Zhang Xiaojia

Supervisor: Professor Pan Caofeng

National Center for Nanoscience and Technology

May 2018

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：张晓佳

日期：2018年5月

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：张晓佳

日期：2018年5月

导师签名：

日期：

2018.5

摘要

随着大数据时代的崛起,可穿戴便携式电子设备,如智能手机/手表、平板、电子书阅览器、以及薄膜太阳能电池等,需求量日益增加。柔性透明电极是上述所有的可穿戴便携式电子设备的重要组成部分。传统的透明电极 ITO 会有弯折性差、不稳定,成本高、无电化学催化活性等不足,影响其在柔性可穿戴电子器件中的大规模应用。如何实现具有良好弯折性、稳定性、成本低廉以及具备优异电化学催化性能的柔性透明电极,以提升和改善电子器件的性能,满足学术和工业界的需求,是一个值得深入探究并具有实际应用价值的课题。

本论文基于纳米槽金属网格这种结构,设计并合成出新型柔性透明电极,使其兼具可弯折性、稳定性、成本低廉以及电化学催化活性等性能,并将新型电极应用在染料敏化太阳能电池和四线电阻式触摸屏这两种器件中。首先,采用静电纺丝、磁控溅射以及水浴法等方法进行电极的制备,并运用扫描电镜、X 射线衍射、透射电镜以及拉曼光谱等测试方法,证明了所制备电极具有良好的结晶性和形貌特征。其次,对所设计的电极进行透光率、导电性、弯折性、不同物理和化学环境下的稳定性测试以及电化学催化活性的探究,为电极应用在不同的环境中提供了可行性论证。最后,将所制备的电极组装成器件,通过太阳能电池测试系统以及触摸屏软件测试系统,完成了对于所制备的器件的性能表征,主要得到如下结果。

1. 设计制备的新型 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极,获得 Au 金属网格状透明电极的面电阻值为 $10\ \Omega/\text{sq}$,透光率为 90 %。在 500 圈的弯折半径为 0.25 cm 的弯折测试后,CoS/Au 新型电极在电阻值和形貌上无明显变化。通过循环伏安以及 EIS 阻抗测试,CoS/Au 异质结构网格状对电极对 S_x^{2-} 以及 I_3^- 电解液具有很好的电化学催化性能。将该异质结构对电极组装成染料敏化太阳能电池以及量子点敏化太阳能电池,分别得到了 4.73 % 和 3.13 % 的效率。该电极提供了一种柔性透明渗流导电薄膜应用在光伏器件中的方法。

2. 在 Cu 纳米槽网格上使用化学浴沉积的方法硫化形成 CuS 纳米槽网格状透明电极,获得了良好的光电性能,面电阻值为 $20\ \Omega/\text{sq}$,透光率为 80 %。并通过对该电极在 85°C 、 160°C 、双氧水溶液以及不同 pH 值下的电阻值随时间变化的测试,表明相比于 Cu 极易氧化,CuS 具有良好的稳定性,测试过程中电极整体的电阻值并没有大幅度变化,颜色也没有变化。在弯折 500 后,CuS 电极的电阻值无明显变化,表明电

极机械稳定性良好；将所得的电极组装成四线电阻式触摸屏，在触摸屏测试软件的测试下，可以清晰完整地书写书“BINN”。CuS 纳米槽网格状透明电极是一种很有潜力的透明导电材料可以应用在可穿戴电子器件中。

3. 第一次探究 CuS 对 I_3^- 的电化学催化性能，通过循环伏安法以及 EIS 阻抗测试，得到与传统的 Pt/FTO 电极几乎相同的短路电流为 18.10 mA/cm^2 ，以及更小的电荷转移电阻为 $21.95 \Omega/\text{cm}^2$ 。将该 CuS 纳米片网格状透明电极作为对电极，组装成染料敏化太阳能电池，该电池的能量转化效率为 6.38%，相比于传统的 Pt/FTO 对电极的 5.6% 要高了 14%。最后，对于电池整体进行了弯折性测试，测试结果表明，经过 100 圈的弯折后，电池的效率仅仅变化了 10%，电池整体的弯折性能良好。

4. 通过磁控溅射，制备了钢筋混凝土结构的 CuS/ITO 复合电极。该电极在 550nm 下，透光率为 65%，面电阻值为 $27.4 \Omega/\text{sq}$ 。通过弯折半径从 0.4 cm 到 1.5 cm 的弯折测试以及在弯折半径为 0.5 cm 的 500 圈的弯折测试，表明这种新型的复合电极可以显著增强传统 ITO 电极的可弯折性。我们继续确定了溅射时间为 1 h 时，CuS/ITO 电极的电化学催化性能最好。最后，将 CuS/ITO 复合电极作为对电极，并组装成染料敏化太阳能电池，得到 6% 的能量转化效率。在 200 圈电池弯折性测试中，电池的能量转化效率和填充因子变化不大，展现了很好的可弯折性能，整个电池可以被用在柔性电子器件中作为供能装置。

关键词：柔性透明电极，纳米槽结构，柔性染料敏化太阳能电池，触摸屏

Abstract

The rapid development of the age of big data provokes higher demands of light-weight and foldable electronics, such as smart phones/watches, ipad touch, E-readers and thin solar cells. As a part of the aforementioned electronics, transparent conducting electrodes are very important to the performance of the electronics. ITO, a kind of traditional transparent conducting film, is widely used in the electronics, while its ceramic nature, sensitivity to mechanical deformation, unstability, high cost and poor electrochemical catalytic ability has limited the applications in flexible and wearable electronics. Accordingly, it is significant to find some new kinds of transparent conducting electrodes with good optoelectronic property, low cost, superior stability and electrochemical catalytic ability, to optimise the performance of flexible electronics and to fulfill all demands in academia and industry.

In this dissertation, based on the structure of metal nanotrough networks, some new kinds of transparent conducting electrodes have been designed with good optoelectronic property, high flexibility, low cost, superior stability and electrochemical catalytic ability. These electrodes have been fabricated into the flexible dye-sensitized solar cells and four-wire resistance touch panels. We use electrospinning, magnetron sputtering and chemical bath deposition to fabricate these electrodes. The crystal structure and morphology of the as-prepared nanomaterials were measured by X-ray diffraction, SEM, TEM and Raman spectrum. We measure the electrodes' transparency, conductivity, flexibility, and stability in different chemical and physical environments to make the conclusion that these electrodes can be used in different environments.

1. CoS NWs/Au hybridized networks electrodes have been designed. At a 90% transmittance, the sheet resistance of the hybridized networks electrodes is 10 Ω/sq . After 500 cycles bending test in 0.25 cm bending radius, the sheet resistance and morphology of the hybridized electrodes remain the same. Cyclic voltammetry and the EIS measurements were taken in the S_x^{2-} and I_3^- electrolyte. The hybridized electrodes show excellent electrocatalytic activity toward the reduction of both S_x^{2-} ions and I_3^- ions. The power conversion efficiency of 4.73 % and 3.13 % are obtained by the hybridized electrodes as CEs based dye-sensitized solar cells and quantum dot-sensitized solar cells. This electrode provides a new approach to fabricate and design transparent conducting percolating

electrodes for photovoltaics.

2. The CuS nanotrough-networks electrodes were synthesized on the Cu nanotroughs using sulphur deposition. The electrode, with 80 % transmittance, achieves the resistance of 20 Ω /sq. The CuS nanotrough-networks electrode shows good stability when exposed to various conditions, like thermal oxidation at 160 °C, humid air with 80 % relative humidity at 85 °C, H₂O₂ solution and different pH value solution, respectively. After 500 cycles bending test, the CuS electrode has almost no changes in the resistance and exhibits remarkable flexibility. The four-wire resistance touch panel is fabricated based on the CuS nanotrough-networks electrodes; it works well during writing the words “BINN” in the software testment. The CuS nanotrough-networks electrode provides a kind of promising transparent conducting materials for wearable electronic devices.

3. The electrochemical catalytic ability of CuS nanosheet networks toward the reduction of I₃⁻ ions is the first time to study. Cyclic voltammetry and the EIS measurements were performed in the triiodide electrolyte. We obtained the J_{sc} and the R_{ct} of the CuS nanosheet networks electrode are 18.10 mA/cm² and 21.95 Ω /cm², respectively, which indicates the CuS electrode has almost the same electrochemical catalytic performance compared to the traditional Pt/FTO electrodes. 6.38 % power conversion efficiency was achieved using the CuS-nanosheet networks as counter electrodes based DSSCs and was 14 % higher than the energy conversion efficiency of traditional Pt/FTO based DSSCs. After 100 cycles bending test, there is 10 % decrease in the power conversion efficiency, which illustrates the solar cells have good flexibility.

4. We use magnetron sputtering to fabricate the CuS/ITO composite electrode. The optoelectronic performance with an R_{sh} of 27.4 Ω /sq at 65 % T was obtained at 550 nm. Different bending radius ranging from 0.4 cm to 1.5 cm bending test and 500 cycles bending test at the radius of 5 mm, show that the composite electrode enhance obviously the flexibility of the traditional ITO electrode. We further find 1 h sputtering time is the best parameter for the composite electrode to get good electrochemical performance. Finally, we fabricate the composite electrodes into the flexible DSSCs and obtain 6 % power conversion efficiency. After 200 cycles bending test, the PCE and FF of the solar cells changes slightly, the solar cells have good flexibility and can be used in the wearable electronics as power resource.

Key Words: Flexible Transparent Conducting Electrodes, Nanotrough Structure, Flexible Dye-sensitized Solar Cells, Touch Panels

目 录

摘 要.....	I
Abstract	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 替代 ITO 电极的材料.....	3
1.2.1 导电聚合物.....	3
1.2.2 碳纳米管	4
1.2.3 石墨烯	8
1.2.4 金属纳米线或纳米槽	11
1.3 非透明导电氧化物基柔性染料敏化太阳能电池.....	19
1.3.1 研究进展	19
1.3.2 顶端照射型结构	20
1.3.3 底端照射型结构	21
1.4 透明电极基四线电阻式触摸屏.....	22
1.5 透明电极研究中存在的问题.....	24
1.6 本论文研究的内容与意义.....	24
第 2 章 实验原理和方法.....	26
2.1 纳米槽结构透明电极的设计原理.....	26
2.2 CoS/Au 异质结构、网格状、透明对电极的设计原理.....	27
2.3 CuS 纳米槽、网格状、透明电极的设计原理.....	28
2.4 钢筋混凝土结构的 CuS/ITO 对电极的设计原理	28
2.5 透明电极性能测试的表征仪器.....	29
2.5.1 四探针面电阻测试仪	29
2.5.2 3D 位移台和线性马达	29
2.5.3 Autolab 电化学工作站	30
2.5.4 UV-3600 紫外分光光度计	30
第 3 章 CuS 纳米槽、网格状、高稳定性透明电极.....	32
3.1 引言.....	32

3.2 电极的制备与表征.....	33
3.2.1 实验材料及设备	33
3.2.2 制备流程	33
3.3 电极的表征及过程分析.....	34
3.3.1 电极的表征	34
3.3.2 电极的过程分析	40
3.4 性能测试.....	43
3.4.1 基本性能测试	43
3.4.2 稳定性测试	46
3.4.3 弯折性测试	49
3.5 四线电阻式触摸屏的制备.....	53
3.5.1 电极的电阻值分布	53
3.5.2 四线电阻式触摸屏的制备及测试	54
3.6 本章小结.....	57
第 4 章 柔性 CoS/Au 异质结构、网格状、透明对电极在染料敏化太阳 能电池中的应用	59
4.1 引言.....	59
4.2 对电极的制备和表征.....	60
4.2.1 实验所需材料及设备	60
4.2.2 溶剂热法制备透明对电极	60
4.2.2.1 对电极制备的流程图	60
4.2.2.2 金属网格密度对于电极导电性的影响	61
4.2.3 对电极的形貌与物相分析	62
4.3 染料敏化和量子点敏化的 TiO ₂ 纳米管阵列/Ti 薄的光阳极的制备	65
4.4 对电极的性能测试和表征.....	66
4.4.1 透光率测试	66
4.4.2 导电性测试	67
4.4.3 弯折性测试	70
4.5 电化学催化性能的测试.....	71
4.5.1 在 S _x ²⁻ 电解液中的电化学催化性能测试	71
4.5.2 在 I ₃ ⁻ 电解液中的电化学催化性能测试.....	73
4.6 染料敏化及量子点敏化太阳能电池的组装和测试.....	75

4.6.1 电池组装	75
4.6.2 电池的测试	76
4.6.3 量子点敏化太阳能电池测试	76
4.6.4 染料敏化太阳能电池的测试及最优效率的探究	77
4.7 本章小结	81
第 5 章 CuS 纳米片、网格状透明对电极在非铂及非透明导电氧化物的 柔性染料敏化太阳能电池中的应用	83
5.1 引言	83
5.2 对电极的制备、表征及基本性能测试	84
5.2.1 实验所需材料及设备	84
5.2.2 制备流程	84
5.2.3 电极的性能表征	86
5.3 对于三价碘离子的电化学催化性能	87
5.3.1 循环伏安测试	87
5.3.2 阻抗测试	89
5.4 柔性染料敏化太阳能电池的组装及测试	91
5.4.1 电池结构	91
5.4.2 光阳极的制备	92
5.4.3 电池封装	92
5.4.3 效率测试	93
5.4.4 弯折效率测试	95
5.5 本章小结	98
第 6 章 钢筋混凝土结构的 CuS/ITO 透明对电极在柔性染料敏化太阳能 电池中的应用	99
6.1 引言	99
6.2 对电极的制备及表征	99
6.2.1 实验所需材料及设备	99
6.2.1 对电极的制备流程及表征	100
6.3 对电极的性能测试	102
6.3.1 对电极的透光率和电阻值的测试	102
6.3.2 对电极的弯折测试	103
6.4 对电极的电化学催化性能测试	105

6.4.1 循环伏安测试	105
6.4.2 阻抗测试	107
6.5 柔性染料敏化太阳能电池的效率以及弯折性测试.....	108
6.5.1 电池组装	108
6.5.2 电池效率测试	109
6.5.2 电池的弯折效率测试	111
6.6 本章小结.....	112
第 7 章 总结和展望	114
参考文献	115
发表文章目录	128
致 谢	129

第1章 绪论

1.1 研究背景

透明电极在许多现代电子器件，如触摸屏，有机发光二极管、液晶显示器以及太阳能电池中是必要的组成部分，并且随着电子设备的不断发展，其需求量在不断增加。图 1.1 是透明电极的相关应用。传统的透明电极是基于掺杂金属氧化物，最为常见的就是氧化铟锡（即 ITO）^[1]。ITO，是由一定比例的氧化铟（ In_2O_3 ）和氧化锡（ SnO_2 ）组成，根据最优的光电性能，确定其原子比为 90:10。ITO 已经被研究和改进了长达 50 多年，使 ITO 本身具备优良的光电性能，成为众多电子器件的首选。ITO 可以实现最低面电阻为 $10\ \Omega/\text{sq}$ ，透光率达到 90% 以上，这也是成为 ITO 广泛应用的主要原因。

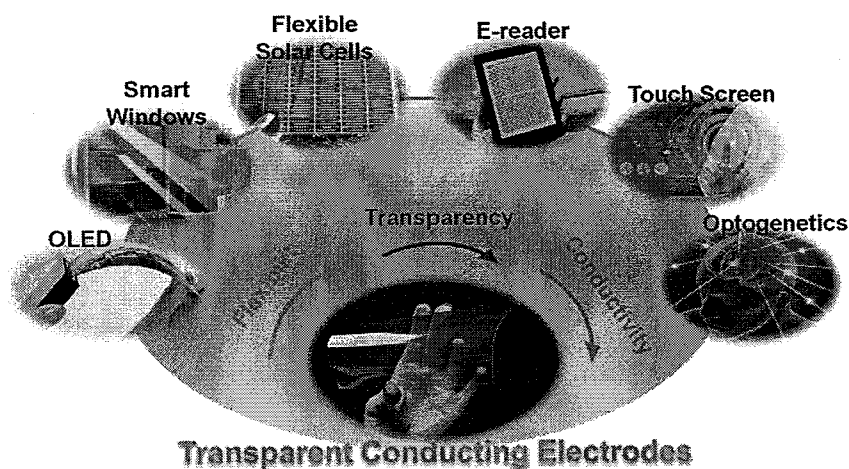


图 1.1 透明电极的相关应用^[1]

Fig. 1.1 The utilization of transparent conducting electrode.^[1]

但是 ITO 仍然有许多问题，主要集中在金属 In 的供应量比较稀缺，高质量薄膜的制备过程繁琐导致的成本昂贵，以及 ITO 薄膜整体的陶瓷属性，受到应力后，容易产生裂纹^[2]。地壳中铟的含量是低于 0.05 ppm，它的价格相当高，接近于 600 美元每千克。ITO 薄膜的消耗几乎占了全球铟产量的四分之三。随着苹果手机、亚马逊的 kindle、OLED、以及 LCD 需求的不断增长，据 Insight Media 报道，透明导电材料的市场在不断扩大，到 2019 年透明导电材料的市场规模将达到 46 亿美元，其中 ITO 占到了其市场规模的 60% 以上，如图 1.2 所示。

ITO 另一部分的成本来源于制备薄膜的气相沉积溅射过程, 其溅射速率为 0.01 m/s, 决定了每单位长度的 ITO 薄膜的成本是非常高的。溅射过程本身的不足在于薄膜的生产速率会随着薄膜的厚度的增加而下降, 这会使得越厚、导电性越好的 ITO 薄膜会比导电性差的薄膜昂贵许多。对于 ITO 薄膜的价格, 从 150 Ω/sq 的每平方米 5.5 美元到 10 Ω/sq 的每平方米 26 美元。对于有机发光二极管和太阳能电池来说, 需要 ITO 具有很好的导电性, 所以使用相对昂贵且导电性好 (10 Ω/sq) 薄膜, 而对于有机光伏器件来说, ITO/PET 几乎占了整个材料成本的 51% 以上^[3]。所以两个方面使得 ITO 薄膜的价格一直居高不下, 并且随着应用领域的扩大和电子产品需求的增多, 其价格还在不断上升^[4,5]。

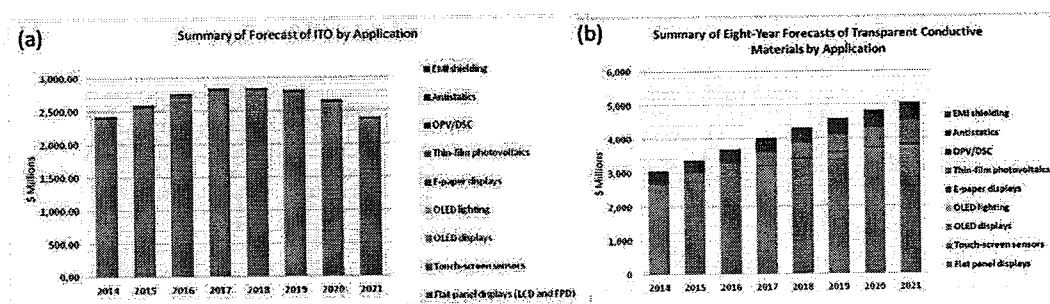


图 1.2 ITO 薄膜的应用领域以及透明导电材料的市场规模预测

Fig. 1.2 The application of ITO and the forecasts of transparent conductive materials by applications till 2021.

ITO 是一种具有陶瓷属性的透明导电金属氧化物, 在 2%-3% 的相对低应力的弯折性测试下, 会产生裂纹和断裂^[6,7]。这些裂纹会不断延伸, 最终导致整个薄膜导电性急剧下降。除此之外, 环境中痕量的盐和酸会对 ITO 薄膜进行腐蚀, 器件的黏合会直接减少电极的使用寿命^[8,9]。ITO 的陶瓷质地, 会造成柔性电子器件在使用过程中的稳定性以及器件的使用寿命等问题, 尤其是在触摸屏领域。改变铟和锡的比例会对 ITO 薄膜的机械性能有所提高, 但是同时也会影响薄膜的光电性能。

许多研究人员都在寻找, 可以替代传统透明电极 ITO 的材料, 用以弥补 ITO 抗弯折性能差, 制备过程复杂而且昂价格贵等不足。随着纳米材料研究的进展, 为寻找可以替代传统透明导电 ITO 电极提供了新的解决方案。这些材料主要包括到导电聚合物、碳纳米管, 石墨烯, 金属纳米线及纳米槽, 分别讨论如下。

1.2 替代 ITO 电极的材料

透明电极是平面显示器、电子书阅览器、智能手机、灵巧窗、触摸屏、有机发光二极管以及有机光伏器件等电子器件的重要组成部分。鉴于 ITO 的机械性能差、薄膜沉积成本高、金属 In 的稀缺性，所以研究人员在寻找新的材料来代替传统的透明电极。

1.2.1 导电聚合物

由于 ITO 薄膜的制备成本中有一部分是气相沉积溅射所带来的，所以采用溶液旋涂法制备薄膜会大幅减少制备成本，使得导电聚合物的制备成本低于 ITO 电极。相比较制备 ITO 薄膜的溅射沉积过程，溶液旋涂薄膜的制备速度并没有随着旋涂厚度的增加而减少。溶液旋涂法制备薄膜可以大幅减少制备成本，相比与气相沉积溅射制备薄膜。

除了成本优势外，导电聚合物由于具备良好的可拉伸性能以及可以进行溶液旋涂法制备，被广泛应用在柔性电子器件中，长期以来被认为是一种可以替代 ITO 的材料^[10-12]。

聚乙炔是首次被文献提及的经过 p 或 n 型参杂的高导电聚合物，但是由于其在空气中的不稳定性，使其无法进行商业应用。直到 1980 年，导电聚合物才作为一种可行的技术，由于被广泛使用的聚合物（聚吡咯，聚苯胺，聚噻吩等）被发现，通过简单的化学参杂机制可以获得优异的导电性能。在众多的聚合物类型中，有两种主要的结构被广泛关注，即聚噻吩和聚苯胺（PANI）以及其衍生物。导电聚合物的电子导电性，主要是由于在聚合物结构中存在参杂形成的带电的极化子和孤子，比如 PEDOT 和 PANI 就是很好的导电聚合物。PSS 会稳定 PEDOT 中的正电荷以及增加 PEDOT 低聚物的水溶性。PANI 亚胺盐具有很高的导电性是由于加入酸，比如 HCl，形成的质子传导，或通过过氧化参杂的方法来实现的。PEDOT 和 PANI 的参杂均是实现高导电性的路线。第一种参杂剂主要是酸，由于其可以在以极化子、双极化子和极化晶格为特征的低聚物主链上产生正极化电荷。主要的参杂过程可以被光电吸收所检测。第二种参杂剂是更为广泛的一些化学物质，比如山梨糖醇^[13]、乙醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、二甘醇^[14]、以及离子液体。第二种参杂剂仅仅加入到旋涂溶液中就可以提高聚合物 2-3 倍的导电性。第二种参杂虽然在极化吸收方面有所增加，但是主要还是通过电子导电性的改变来进行鉴定得。虽然导电性增加并没有明确的结论，但

是分析和机理推导表明低聚物微结构的重组是由于次要掺杂剂和低聚物骨架的相互作用所导致的。这样的聚合物可以溶解在普通溶剂里，并且掺杂体系可以提升其稳定性，所以具有极大的应用空间^[15,16]。

聚噻吩材料，比如聚 3,4-乙撑二氧噻吩：聚（对苯乙烯磺酸）根阴离子（PEDOT:PSS）其功函数为 5-5.2 eV，作为一种导电聚合物，被广泛使用应在透明电极中^[17]。PEDOT:PSS 在有机发光二极管中，非常适合作为一种空穴注入层。在透光率大于 90%，PEDOT:PSS 的面电阻一般大于 100 Ω/sq 。这样的性能，对于某些并不需要高载流子能力的器件来说是非常好的，比如，电容触摸传感器以及需要消散静电的薄膜。但是对于有机发光二极管和有机光伏器件中的 ITO 薄膜来说，并不有效的替代。因此，导电聚合物经常被旋涂在 ITO 薄膜上来增加电子的注入在许多器件中。由于 ITO 质地较脆，研究人员希望用导电聚合物来维持当 ITO 薄膜中有裂纹产生时的导电性。有时为了扩展一种新型的纳米材料的应用，导电聚合物薄膜旋涂在上面作为导电平覆层起到降低薄膜的粗糙度的作用。

对于到导电聚合物来说，当暴露在多种刺激的环境中，如化学试剂或热的环境，由于掺杂状态的不稳定，导电性会迅速减少^[18-21]。导电性稳定在电子器件中是最为主要的需求，因为这涉及到器件的使用寿命。虽然一些实验室已经给出了展示品，但是这种不稳定性无疑已经成为阻碍导电聚合物在显示器、触摸屏以及其他电子设备大规模的商业应用。另一个凸出的问题就是，需要较好的导电性，意味着需要增加薄膜的厚度。那么对于分别为蓝色调和绿色调的 PEDOT:PSS 和 PANI 薄膜来说，在显示器中的应用并不可取。

1.2.2 碳纳米管

在过去的 10 到 15 年间，新型纳米材料的可控合成、纯化、以及材料分析能力的不断加强已经推动了，对于材料本身以及其连续渗流薄膜的光学，电学，热学和机械性能的研究。通常情况下，这些薄膜具备了几乎达到其体材料导电性的最高水平，并且同时兼具可弯折性、稳定性、以及易加工性。这些相对尺寸小的、高导电的纳米线或者纳米片，可以通过低廉的技术被直接溶解，形成分散液。纳米级导电材料从溶液经过涂布变成薄膜的能力会推动薄膜器件在制备方法中的变化，即从高温、高真空、昂贵的制备过程转变为高产量，高产出，简单廉价的溶液旋涂法的制备过程。并且这种方法将结合现有的卷对卷涂布设备，来自油墨和油漆涂料行业的基础设备以及廉价

的原材料，制备性能良好、具备机械稳定些、以及优异光电性的薄膜。

其中几种比较典型的纳米材料，作为透明电极展现出优异的性能。它们包括，纳米形态的碳材料，比如碳纳米管和石墨烯；纳米结构的金属薄膜，比如金属纳米网格，超薄金属薄膜，以及金属纳米线或纳米槽。图 1.3 为这些材料的实物图以及电镜图^[22-24]。这些材料作为透明电极的可行性，在于其材料本身内在的高直流电导率，使得超薄、光学透明的薄膜在厚度为 1-100 nm，并且具有合适的电导率。通常这些材料高的性价比，以及网状拓扑结构，会使得所形成的薄膜具有低材料密度、低的面电阻值以及良好的机械性能。这些材料的性能结合廉价的材料成本、以及沉积技术，会使得这些新兴的纳米材料在印制透明电极中具有很强的吸引力。

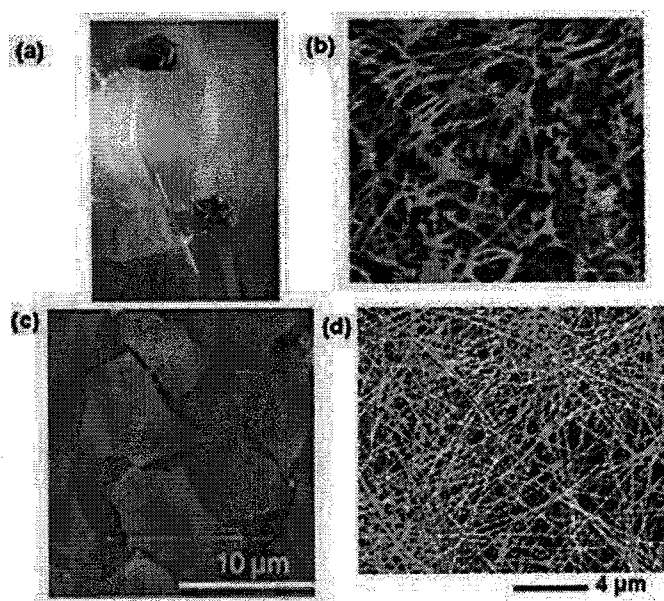


图 1.3 新型纳米材料透明电极碳纳米管、石墨烯、金属纳米线电极的实物图、AFM 以及 SEM 图^[22-24]

Fig. 1.3 (a) A photograph of highly flexible, transparent and conductive CNT film on plastic substrate. (b) AFM image of the randomly distributed CNTs film. (c) AFM image of a network of random graphene flakes. (d) SEM image of a network of randomly distributed AgNWs^[22-24].

在上述新出现的三种新型结构的纳米材料中，碳纳米管可能是最有前景和并且技术成熟。早在 1990 年，碳纳米管在实验中被发现，在后续的几十年其输运性能一直被研究。单个碳纳米管被发现电导率高达 $100\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[25]，载流能力达到 $10^9\text{ A}/\text{cm}^2$ ^[26]，电流的开关比高达 10^5 ^[27]。尽管碳纳米管具有良好的电学、光学和机械性能，但

是很难找到合适的商业应用。其中主要的阻碍因素之一就是，碳纳米管无法获得大批量的，纯度均一的碳纳米管。生产碳纳米管，通常需要各种材料的混合物，包括催化剂颗粒、催化剂载体、无定形及非管状碳、以及不同长度、直径和数量的碳纳米管混合物以及手性原材料。解决上述纯度的问题，同时实现以低廉的成本进行大规模生产，仍然是碳纳米管这种材料应用的主要挑战。

图 1.4 展示了各种技术的原理与比较，包括，旋涂、喷涂和印刷对于制备碳纳米管透明电极。通常，所有的技术可以被分为两类根据样品的条件：干法和湿法。Cheng 等首先引入一个干法过程，通过化学气相法沉积法生长碳纳米管，并且转移到一个透明柔性基底上^[28]。紧接着，xie 等制备了透明导电单壁碳纳米管薄膜，薄膜达到了 70% 的透光率，面电阻为 $50 \Omega/\text{sq}$ ；并且使用了浮动催化剂 CVD 技术^[29]。最近，他们又进一步增加了碳纳米管薄膜的透光率，通过重复减半的印刷过程使其超过 90%。和溶液法制备的碳纳米管薄膜相比，这些薄膜展现了超出一倍导电性和强度。此外，Baughman 组使用了一种阵列涂布的方法，使用垂直生长的多壁碳纳米管簇来提升碳纳米管透明导电薄膜的电阻。这种方法成本低廉，能够适用于大规模化的工业生产^[30]。但是已经生产出来的薄膜，性能并不优异，通常是在低透光率下具有高的电阻值，这并不是理想的透明电极的条件。Feng 等揭示了直接在干态下卷对卷生产柔性高度规整化的碳纳米管薄膜，并且获得两种不同性能的薄膜，其电阻值和透光率分别为： $208 \Omega/\text{sq}$ ，90% T 以及 $24 \Omega/\text{sq}$ ，84.3% T^[31]。值得注意的是，碳纳米管之间的管对管接触决定了碳纳米管薄膜的导电性，由于碳纳米管间的节电阻比碳纳米管本身的电阻值要大很多。为了减小接触电阻，Fukaya 等利用薄膜过滤器作为模版，沉积 CVD 生长的碳纳米管，并通过干法转移把他们转移到柔性基底上（图 3f）^[32]。所得薄膜的厚度超过 $10 \mu\text{m}$ ，并且使用微网结构能够提高薄膜的面电阻以及透光率（ $53 \Omega/\text{sq}$ ，80% T）。

虽然高质量碳纳米薄膜可以通过干法获得，但这种方法过于复杂，成本高并且产量低。相比而言，通过湿法制备碳纳米管薄膜也具有很多优势，比如溶液法制备具有简单、成本低、并且能够和低温的制备过程以及柔性衬底材料相兼容。因此，制备高质量、低成本、大规模、可印刷的碳纳米管墨水对于溶剂涂布法是非常必要的。共轭聚合物封装，由于其简单并且操作快速，对于制备单壁碳纳米管来说，已经被认为是一种很有希望、可以规模化的生产技术。但是在这个过程由于聚合物的残留使其具有较大的污染，并且共轭聚合物的成本比较高^[33]。为了制备成本廉价、高纯度的单壁碳

纳米管, Bao 组最近研究出了一种亚胺基的共轭聚合物适用于选择性分散单壁碳纳米管, 展现出 23.7% 的选择效率以及 99.7% 的选择成功性。更为主要的是, 这种方法是可回收、低污染、并且聚合物污染少, 可以应用在高性能的电子器件制备中^[34]。

除了制备高质量和低成本的碳纳米管外, 许多沉积技术已经被用来制备碳纳米管透明电极, 如图 1.4 所示。在早期的尝试阶段, 几个研究组已经制备了通过过滤单壁碳纳米管形成透明电极应用于有机太阳能电池^[35,36]。这些薄膜可以被转移到不同的柔性基底上, 并且通常具有不错的光电性能^[37]。Hecht 等通过剥离和转移的方法沉积碳纳米管从氯磺超级酸溶液中到柔性衬底上, 得到目前为止报道的最高的光电性能, $60 \Omega/\text{sq}$, 90.9% T, 如图中 1.4 e 所示^[38], 这一性能可以和商业 ITO 的性能媲美。但是该电极具有很大的粗糙度以及产生碳纳米管的中心聚集, 在太阳能电池制备过程中会造成短路^[39]。更重要的是, 这个过程并不适合大规模生产。目前为止, 许多技术, 包括旋涂、喷涂和毛刷涂布在大规模制备碳纳米管中已经被采用。

在 2012 年, Mirri 等利用浸涂这种内部固有的延展性而不是超声使用氯磺酸溶液, 制备了一种高性能的碳纳米管薄膜, 如图 1.4 b 所示^[40]。利用这种技术, 长约 $10 \mu\text{m}$ 的碳纳米管可以被制备在任意基底上形成碳纳米管薄膜, 该薄膜很好的光电性能。尽管浸涂是非常低廉和简单的操作, 其仍然需要平整和高亲水性的基底, 否则会形成大量的碳纳米管聚集形成厚度不一致的薄膜。

降杆涂层是另外一种可以大面积生产碳纳米管薄膜的方法。Dan 等报道了一种降杆涂布的方法来制备单壁碳纳米管薄膜。这种涂布过程通常由平面玻璃以及一根不锈钢杆组成。重型架被用来压制基底贴近玻璃基片; Mayer 棒来回滚动形成液态薄膜。如图 1.4 a 所示^[41]。选择优化表面活性剂可以 5 倍提升碳纳米管的导电性。品质因子 (FOM) 测试表明, 除了最近报道的空气喷涂外, 这项技术优于文献中所报道的其他电极的性能。Blackburn 及其合作者展示了一种超声喷涂技术用来制备单壁碳纳米管薄膜, 该薄膜具有良好的光电性能和较低的表面粗糙度, 可以制备在任意柔性基底上, 如图 1.4 c 所示^[39]。这样的技术能够和光伏器件中卷对卷制备单壁碳纳米管兼容。该电极组装成有机太阳能电池, 其能量转化效率为 3.1%, 相比于在 ITO 上制备相同的器件其效率损失更少。这样大规模化的制备过程适合于制备柔性、大面积的碳纳米管透明电极, 也可以被应用在不同的柔性电子器件中。

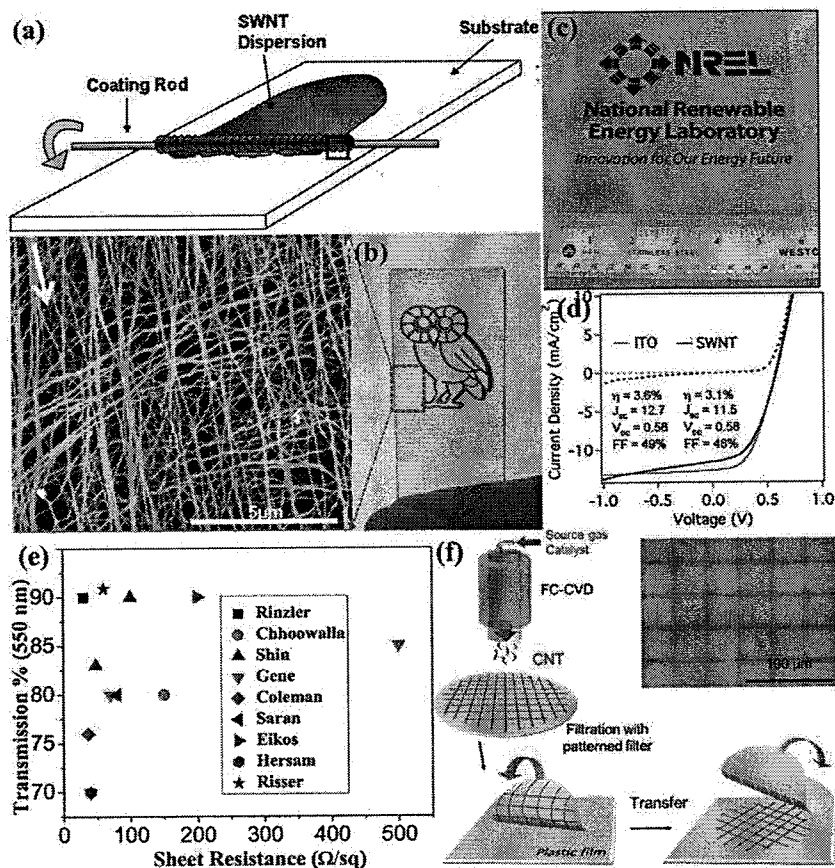

 图 1.4 制备碳纳米管的典型工作以及碳纳米管性能的比较^[32,38-41]

Fig. 1.4 (a) the schematic illustration of a draw-down rod coater. (b) A dip-coating fabricated CNT-TCFs. (c) the photograph of a 6 × 6 inches SWNT film produced by ultrasonic spraying. (d) the J-V curves for identical OSCs. (e) the comparison of the optoelectronic performances among different CNT-TCFs in the literatures. (f) Schematic diagram of the micropatterning process for fabricating CNT-TCFs^[32,38-41].

1.2.3 石墨烯

石墨烯是一种二维的 sp^2 杂化的碳原子网格, 作为一种透明电极的新兴材料, 由于其良好的透光性(透光率高达 97%), 电学性能(载流子迁移率高达 $200\,000\text{cm}^2/\text{Vs}$), 并且机械性能(杨氏干涉模量为 1100TPa)^[42]。作为一种透明电极, 单层石墨烯未掺杂的理论光电子极限是透光率为 97.7%, 面电阻为 $6\text{ k}\Omega/\text{sq}$ ^[43,44]。在 2010 年, Bae 等采用 CVD 和湿化学掺杂的卷对卷加工过程制备了 30 英寸的石墨烯薄膜^[45]。获得了面电阻低至 $30\text{ }\Omega/\text{sq}$, 透光率在 90% 的薄膜。此外, 还说明了石墨烯, 相比于 ITO 而言, 具有很高的化学稳定性、良好的机械性能、优异的载流子迁移率, 高的载流子能力 ($3 \times 10^8\text{ A/cm}^2$), 以及和有机材料接触具有较低的接触电阻^[46]。近几年来, 许多成

果已经促进了石墨烯薄膜在电子器件中的应用,比如薄膜太阳能电池^[47-50], 电池^[51-55], 储氢^[56-58], 场效应晶体管^[59-62], 和传感器^[63]。由于石墨烯透明电极的发展仍处于早期阶段, 在有机薄膜太阳能电池中, 所使用的不多, 整理如表格 1.1 所示^[64-68]。

表 1.1 石墨烯或还原石墨烯作为透明电极的性能以及有机太阳能电池的光伏特性

Table 1.1 Photovoltaic characteristics of selective OSCs with graphene/rGO films as TCFs.

石墨烯	透光率 (%)	面电阻 (Ω/sq)	PCE (%)	弯折性测试	引用 文献
CVD 石墨烯	72	230	1.18	弯折角度 138°	48
还原石墨烯	55	1600	0.78	弯折半径为 5 mm 弯折 1600 次	47
CVD 石墨烯	90	450	2.54	弯折半径为 5.2 mm	49
旋涂氧化石墨烯	44	700	1.10	弯折角度 135°	64
CVD 石墨烯	83	36.6	4.33		65
Ag 网格/石墨烯	73	12	2.90	弯折半径为 4 mm	66
CVD 石墨烯	92	300	7.10	弯折半径为 5 mm 弯折 100 次	67
还原石墨烯网格	59	565	3.05	弯折角度 135°	68

石墨烯透明电极的发展仍然处于比较早的阶段。迄今为止, 有很多技术, 包括机械剥离^[69], CVD^[45,70,48,71], 还原石墨烯^[72,73], 液态剥离^[74-76], 热解 SiC^[77]已经被应用在制备石墨烯透明电极中。在当前的这些技术中, 还原石墨烯和 CVD 生长石墨烯的技术在卷对卷大规模制备柔性透明电极中展现出巨大的潜力^[78]。

通常来说, CVD 生长的石墨烯透明电极需要很复杂的工程和昂贵的设备, 由于石墨烯生长在金属薄膜上需要通过多次过程转移到柔性基底上。相比于此, 使用适当的化学试剂还原剥离石墨烯氧化物是一种非常廉价的方法适用于有机太阳能电池^[78,79]。在 2010 年, Yin 展示了一个还原石墨烯/PET 基底作为底部透明电极^[47]。将该电极制作成器件, 其器件的性能主要依赖于从活性层到还原石墨烯电极的电子的传输效率, 当电极的透光率高于 65% 时, 其器件性能受透光率影响并不大。虽然他们通过增加薄膜厚度来减小电极的面电阻, 但是这种最优化的还原石墨烯的方法获得的电极

性能仍然很差 ($1600\ \Omega/\text{sq}$, 55% T), 相应的电池的能量转换效率为 0.78%。机械弯折性测试表明, 通过施加 2.9 % 拉伸应变在有机太阳能电池器件中, 在 1000 次的弯折测试后仍然保持良好的性能。虽然很多研究仍在致力于提升基于还原石墨烯作为透明电极的有机太阳能电池的效率, 但是还原石墨烯的较差的光电性能 ($1000\ \Omega/\text{sq}$, 70% T) 以及相对的 PCE 低至 1% 仍然有待解决。为了解决这个问题, 最近 Konios 等提升了还原石墨烯薄膜光电性能, 使用了激光的图案化技术。制备的还原石墨烯薄膜可以很大程度上权衡电极的导电性和透光率^[68]。在激光直写的过程后, 透光率会从 22.5 % 增加到 59.1 %, 然而电极的面电阻会从 $281\ \Omega/\text{sq}$ 下降到 $565\ \Omega/\text{sq}$, 从而电池的 PCE 的值直接从 1.78 % 增加到 3.05 %。

尽管还原石墨烯的液态裂解提供了一种廉价的方法来制备石墨烯, 当其应用在柔性有机太阳能电池中, 其电极较差的光电性能仍然是一个主要问题。虽然制备过程复杂并且昂贵, 对于大批量制备高透光性和低电阻值的石墨烯电极来说, CVD 仍然是最成功的技术。Zhou 和其合作者引入了一种 CVD 技术制备大面积、平整、层数少的石墨烯薄膜在柔性 PET 基底上, 其电阻值和透光率在 $230\ \Omega/\text{sq}$, 72% T 和 $8300\ \Omega/\text{sq}$, 91% T 之间变化。相比于传统的 ITO 薄膜, 石墨烯/PET 薄膜展示了良好的机械性能, 在 100 次弯折测试后, 其面电阻值仅仅增加了 7.9%, 然而 ITO/PET 的电阻值增加了将近 3 倍, 其 PCE 为 1.18 %, 填充因子 FF 为 0.52。为了加强电极的光电性能, Lee 等利用化学掺杂方法提升了 CVD 生长多层石墨烯的质量^[49]。这项技术包括 CVD 生长, Ni 薄膜刻蚀, 转移, 和 HNO_3 及 SOCl_2 的掺杂过程。如图 1.5 a 所示, 掺杂的石墨烯透明电极的面电阻, 相比于原始的薄膜减小了 2 倍。应用在有机薄膜太阳能电池中, 其 PCE 为 2.54 %, 填充因子 FF 为 55.9%。在弯折性测试下, 当弯折半径从 27 mm 到 5.2 mm 时, 其 FF 的值基本保持不变。Park 等制备了有机薄膜太阳能电池用 CVD 生长的石墨烯薄膜作为阳极和阴极, MoO_3 作为电子阻挡层, ZnO 薄膜作为电子传输层^[67]。他们发现 MoO_3 薄膜的热退火后再旋涂 PTB7:PC₇₁BM 能够显著增加 PCE 的值。J-V 曲线分别展示了 6.1 % 和 7.1 % 的 PCE 基于柔性的石墨烯阳极和阴极的有机太阳能电池, 如图 1.5 b 以及 1.5 c 所示。

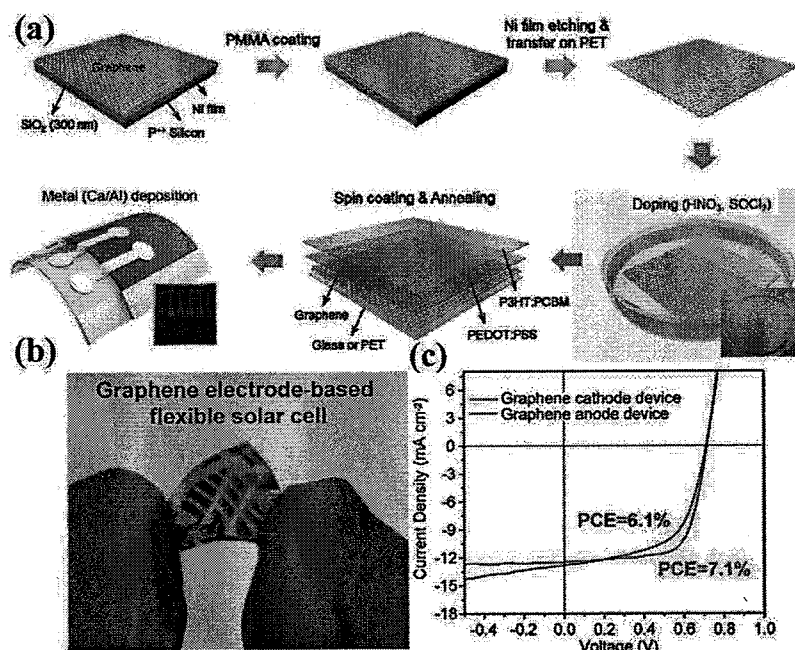


图 1.5 (a) 制备石墨烯电极的柔性有机太阳能电池的过程; (b) 石墨烯透明电极的柔性太阳能电池; (c) 石墨烯为阳极和阴极的电池的 J-V 曲线

Fig. 1.5 (a) the schematic diagram of the fabrication processes of the flexible OSCs. (b) the photograph of a flexible graphene OSC; (c) the J-V characteristics of graphene anode (blue) and cathode (red)-based flexible OSCs.

1.2.4 金属纳米线或纳米槽

很多金属具有良好的电学性能, 却具有很差的透光性, 所以限制了其在透明电极中的应用。对于连续的金属薄膜来说, 其透光率通常低于 56 %, 电阻值却可以与商业的 ITO 媲美^[80]。一种有效的制备高性能的金属透明电极的方法是将金属薄膜网格化, 提升其透光率。目前为止, 许多金属透明电极的研究主要集中在铜纳米线或银纳米线, 因为它们可以通过简单的溶液法合成, 并且可以沉积在大面积的柔性基底上通过成熟的涂布技术, 包括旋涂^[81,82]、喷涂^[83-85]、Mayer 棒涂布^[86]、油墨印刷^[87]、卷对卷^[88]、油漆涂刷^[89]。

许多的研究工作已经展示了用溶液法制备的柔性金属纳米线透明电极具有良好的光电性能, 可以和 ITO 电极媲美^[86,90]。许多成果已经被用来替代 ITO 作为透明电极在薄膜太阳能电池的应用中^[91]。之前的研究成果表明, 基于 Cu/Ag 纳米线作为透明电极的有机薄膜太阳能电池以及染料敏化太阳能电池的 PCE 低于 2 %。其主要的原因在于高电阻, 高粗糙度 (与 ITO 薄膜相似)、以及金属纳米线网格状电极的较差

的化学稳定性。

在制备超长的纳米线（通常报道的长度在 1-50 μm ）的过程中，在薄膜表面许多的线与线之间的节点的存在将不可避免地增大面电阻，这样的问题仍然在制备金属纳米线透明电极中存在。为了增加线与线的接触，研究人员采用了很多的方法，比如热退火^[92-94]、机压成型^[95,24,96]、激光烧结^[97-100]和辅助融合^[101]等。

Tokuno 等在玻璃基底上通过多羟基化合物合成了银纳米线并利用其制备了透明电极应用于有机薄膜电池^[96]。为了进一步提高它们的导电性，25 MP 机械压制施加在 Ag 纳米线表面 5 秒，最终得到透光率在 80%，面电阻为 8.6 Ω 的透明电极，其电极的性能可以与在 200 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 Ag 纳米线透明电极相媲美。在机械压制后，得到了 1.98% 的能量转化效率，其很接近于 ITO 作为电极时所获得的效率（2.27%）。

热退火又是一种有效的方式，通过移除在节区的有机残留物来降低纳米线的接触电阻。Lee 等退火银纳米线网格在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下，在 20 分钟后，面电阻从大于 1000 降到几乎为 100 Ω/sq ^[102]。减小的面电阻主要由于纳米线间部分 PVP 分解，使得纳米线相互接触得更紧密，在节点处熔合。该透明电极应用在有机薄膜电池中，获得的开路电流为 1.83 mA/cm^2 ，比一般的 ITO 薄膜电极高出了 19%，这主要是由于 Ag 纳米线网格具有很高的透光率。最近，Langley 等深入研究了热退火效应对于金属纳米线网格电极面电阻的影响。他们把热退火过程分为四步：首先，残留有机物的吸附；其次，降解 PVP；之后，纳米线间局部烧结；最后，纳米线的瑞利不稳定性。前三步都在降低纳米线透明电极的面电阻值，第四步会极大增加电极的面电阻。透明电极的热退火过程在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下 2 个小时，会使得面电阻值在 90% 的透光率下从 $10^7 \Omega/\text{sq}$ 减小到 9.5 Ω/sq 。尽管热退火过程可以有效减少面电阻值，但并不适合用于制备活性的在热敏性基底上、暴露在空气中易氧化的金属纳米线电极，如图 1.6 中所示。

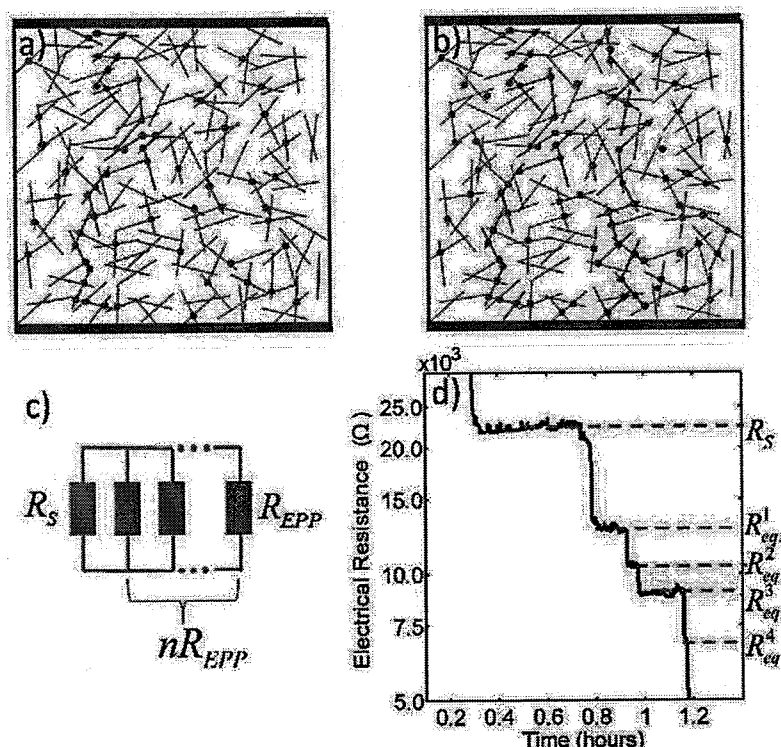


图 1.6 (a、b) 为金属纳米线网格在热退火之后的有效渗流路径，红点代表有效的节区，黑点代表没有效果的节区；(c) 代表金属纳米网格的模拟路径；(d) 相应的实验数据展示的不同退火阶段的电阻值

Fig. 1.6 (a, b) the schematic illustration of an efficient percolating pathway of metallic NW network under thermal annealing, red dots represent efficient junctions while black dots represent noneffective junctions. (c) Corresponding simulated pathways for metallic NW network. (d) Corresponding experimental data exhibits plateaus in resistance.

为了提升纳米线间的接触，同时不损坏低热敏性的基底，激光烧结技术被用来减少金属纳米线网格的面电阻。Brongersma 等引入了光诱导等离子焊接技术来组装 Ag 纳米线形成相互连接的网格状结构^[97]。存在于纳米线之间的空白会导致大量的欧姆损耗并且能够增加光的聚集，可以作为光驱动的热源并且被光源有选择性地加热。因此，这个过程是由于等离子体光聚集受到纳米线间的距离影响而且有较大的自我限制，如图 1.7 b 所示。虽然这个工作引入了一个新颖的方法来提高金属纳米线间的连接，但是这项技术需要一个很高密度的光源，考虑到能耗和安全问题，从而限制其在大规模生产中的应用。最近，Lu 等提出了在室温下等离子体诱导的化学生长技术来，在银纳米线节区选择性生长 Ag 纳米颗粒^[98,99]。仅仅是 5 mW/cm^2 的光强和简单的仪器就可以进行制备。在选择性生长之后，电极的面电阻从 $2787.3 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 减小到 $13.4 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 。

将其应用在有机薄膜太阳能电池中作为透明电极,与之前的电池相比较可以获得相同的开路电压和填充因子,表明在银纳米线间有良好的电学接触,如图 1.7 c, d 所示。

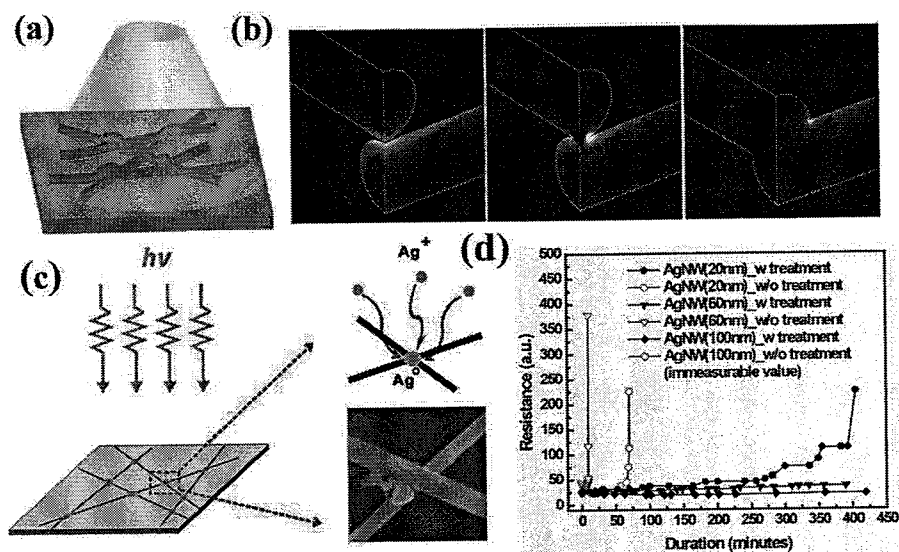


图 1.7 (a、b) 分别为通过光源选择性加热纳米线的示意图以及加热过程中用有限元分析 Ag 纳米线的节区; (c) 在节区选择性生长银纳米颗粒; (d) 不同的银纳米线电极在经过和未经过化学处理前后的电阻值变化

Fig. 1.7 (a) Schematic of the selectively heated by light sources at Ag NW junctions. (b) Simulation the nanowelding process at Ag NW junctions due to light heat generation by finite element method. (c) the schematic illustration of selective growth and integration of silver nanoparticles on Ag NWs. (d) The resistance variation versus different Ag NW TCFs with and without chemical treatment.

对于商业化大规模应用金属纳米线的柔性透明电极的最大阻碍就是不稳定性,特别是对于 Cu 和 Ag 纳米线。近些年,许多技术已经被用来保护金属纳米线免于被腐蚀,如表 1.2 所示^[103-114]。

表 1.2 保护金属纳米线的技术总结

Table 1.2 Summarized techniques for protecting the metallic NWs.

薄膜	年份	技术	面电阻 (R_{sh}) 和透 光率 (T) 的变化	稳定性测试	引用 文献
----	----	----	-----------------------------------	-------	----------

Cu/AZO/ Al ₂ O ₃	2012	原子层沉积	T 增加 1%; R _{sh} 减小 10%	高温 160 °C; 80%湿 度; pH 值为 3-11;	103
Cu@ZnO; Cu@SnO ₂	2014	电化学沉积	T: 从 85%到 76%; R _{sh} 从 32 到 25 Ω/sq	增强抗氧化	106
Cu/CuO	2015	用痕量氧气 氧化		增强抗氧化	116
Cu/Ni	2012	溶液法	T: 从 94.4%到 84.3%	增强抗氧化和柔性	104
Cu/Cu ₄ Ni	2014	溶液法	R _{sh} 从 26.2 到 62.4 Ω/sq 在 T 为 80%;	1200 天电阻变化率 为 1	108
Cu/Ag; Cu/Au; Cu/Pt	2015	溶液法		增强抗氧化	87
Ag/Pd	2015	滚动喷涂	R _{sh} 从 14 到 16 Ω/sq	增强抗氧化	119
Cu/还原 石墨烯	2013	湿法		阻止硫蒸气侵蚀	105

Cu/还原 石墨烯	2016	溶液法	R_{sh} 从 51 到 41 Ω/sq 在 T 为 90%;	增加光电性能	115
Ag/石墨 烯	2013	CVD		在环境刺激、机械压 力以及弯折性测试 下保持稳定	113
Cu/Ni/石 墨烯	2014	包覆石墨烯	T: 从 80%到 90%; R_{sh} 从 0.58 到 5 Ω/sq	增强抗氧化	109
Cu/石墨 烯	2015	PECVD	良好的导电性和的、 导热性		110
Cu/石墨 烯	2015	低压 CVD		强大的抗氧化能力	111
Cu 纳米 线	2014	表面镶嵌	变化均在 1%内	增强抗氧化和柔性	107
Cu 纳米 线	2016	乙二醇增强		增强抗氧化	112

Hsu 等尝试保护静电纺丝的 Cu 纳米纤维防止环境腐蚀, 用原子层沉积一层 Al 掺杂的 ZnO 和三氧化铝作为钝化层。如图 1.8 c 所示^[103]在 ALD 后, 面电阻值仅增加 10%并获得壳层结构的网格, 与此同时透光率仅有 1%减少。稳定性测试表明, 有钝

化层的 Cu 纤维可以在温度为 160 °C 的干燥环境, 以及在湿度为 80%, 温度为 80°C 的环境中保持稳定。在 pH 值从 3 到 11 的溶液中, 有钝化层的 Cu 纤维具有很好的抗氧化的性能。

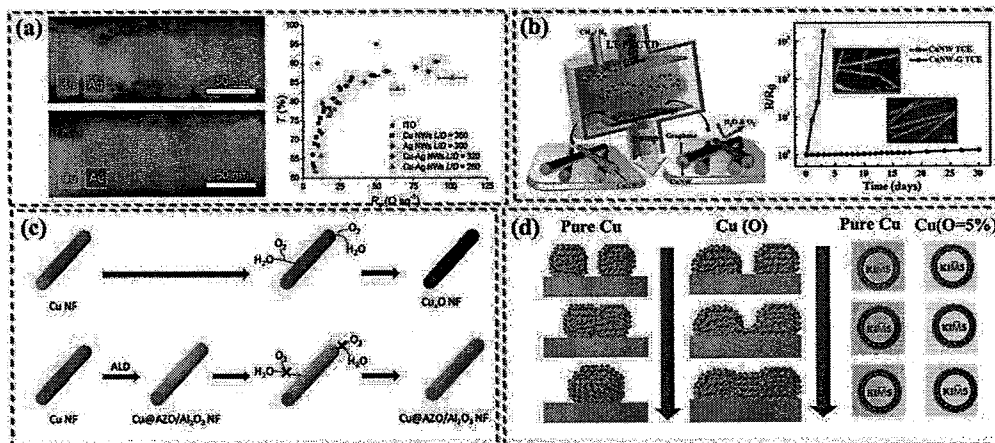


图 1.8 (a) 为 Cu-贵金属壳层保护法; (b) 分别为 LT-PECVD 方法合成的 Cu-石墨烯核壳结构保护法; (c) 制备氧化锌和 Cu 的纳米纤维; (d) 超薄氧化层的 Cu 薄膜

Fig. 1.8 Fabricating Cu hybrid TCFs in four different techniques: (a) solution-phased synthesized Cu-Ag, Cu-Au, and Cu-Pt core-shell NWs at room-temperature. (b) the CuNW-graphene core-shell nanostructure was fabricated by the LT-PECVD. (c) Schematic illustration of AZO-Cu nanofiber synthesis. (d) Schematic diagram showing the process of the stable ultrathin partially oxidized copper film.

除了构建氧化物抗氧化层外, 稳定金属也可以作为钝化层。Rathmell 等报道了溶液法在 Cu 纳米线上合成 Ni 层来提高化学稳定性^[104]。在沉积完 Ni 之后, 透光率从 94.4%减少到 84.3%, 然而纳米线从约 75 nm 增加到约 116 nm。Song 等展示了一步法溶液合成新型的 Cu@Cu₄Ni 纳米线导电弹性复合物具有良好的机械弯折性和化学稳定性^[108]。相比于纯 Cu 纳米线网格电极, 在透光率为 80%的条件下, 复合电极的面电阻从 26.2 到 62.4 Ω/sq 不等。在自然条件下, 稳定性测试 30 天, 面电阻, 仍然保持在 20 Ω/sq, 并且上下浮动仅 2 Ω/sq 左右。实际的电极寿命多于 1200 天, 是所报道的 Cu 纳米线网格电极中最长的。

除了 Ni, Chen 等沉积 Zn、Sn 和 In 薄层在 Cu 纳米线上, 之后用双氧水测试抗氧化性。透光率的减少主要是由于沉积金属层所致。更为重要的是, 沉积的金属层可以有效保护 Cu 不被氧化在湿度为 85%, 温度为 85°C 的环境中^[106]。贵金属也经常被用在保护 Cu 或 Ag 纳米线。Wiley 组在室温下用溶液合成法合成了 Cu-Ag、Cu-Au、

Cu-Pt 等核壳结构的纳米线, 如图 1.8 a 所示^[104]。结果表明所有的核壳结构的纳米线能够保护 Cu 纳米线在 160°C 下不被氧化。

最近, 在 Cu 纳米线上包裹石墨烯片已经被推荐为保护金属纳米线的方法。研究已经被证实, 石墨烯层可以大幅提高稳定性, 并且不会减少电极的透光率和面电阻^[109-112]。Lee 等首先报道了合成几层石墨烯包覆在 Cu 纳米线上通过 PECVD 在 400°C 的温度下。合成的 Cu-石墨烯复合电极展现了很好的透光性和面电阻, 可以媲美商业 ITO 电极, 如图 1.8 b 所示^[110]。由于仅仅镶嵌的石墨烯, 这样的核壳结构展现了很好的化学稳定性, 可以被用于体异质结聚合物太阳能电池, 获得效率为 4.04%, 这个效率比 Cu 纳米线电极获得的效率高出了 113%。虽然石墨烯是一种有效的保护层, PECVD 在 400°C -700°C 合成条件并不满足成本低廉以及大规模生产的要求, 特别是对于柔性透明电极。最近, Yang 组展示了一种溶液合成法在 Cu 纳米线表面制备还原石墨烯层, 其面电阻从 51 Ω/sq 降低到 41 Ω/sq 在透光率为 90 % 的情况下, 优化核壳结构的纳米线在许多极端的环境中很稳定^[115]。

除了覆盖保护层之外, 其他技术, 比如表面嵌入、缓释剂的添加和部分氧化被用来保护金属薄膜。Zhao 等使用微量的氧气合成了超薄的部分氧化层 Cu 薄膜, 如图 1.8 d 所示^[116]。这种在 Cu 表面嵌入 ZnO 薄膜的方法展示了很好的光电性能 (9 Ω/sq , 83% T) 以及良好的化学稳定性。此外, 基于该电极的有机薄膜太阳能电池获得了 PCE 为 7.5% 的效率, 表明部分氧化的 Cu 基的柔性透明电极在电子器件中, 展现了潜在的应用价值。

金属纳米线薄膜的粗糙度是另一个重要的因素在制备柔性有机太阳能电池, 这是因为非平整的表面会导致漏电流以及短路^[102]。在平面基底上金属纳米线网格状电极的表面粗糙度通常最少是 2 倍纳米线直径, 这是因为最小为两个纳米线交叉在节区。因此, 金属纳米线的粗糙度 (约 200-300 nm) 远大于 ITO (约 2.5-3 nm) 的粗糙度^[117,118]。许多方法, 包括机压成型^[87,119]、聚合物涂覆^[120]以及表面嵌入^[121] 在最近几年中已经被应用。机压成型是一种简单有效的方法来减少金属纳米线网格的表面粗糙度。Wiley 等使用机压成型有效减少 Cu-Ni 纳米线网格状结构的表面粗糙度从 52 到 18 nm^[87]。虽然机压成型是简单和有效的, 面电阻以及薄膜的透光率通常会在机压后减少。在这一点上, Pei 等引入了紫外加工以及剥离的方法来制备表面平整的 Ag 纳米线薄膜, 其表面粗糙度为 5 nm^[120]。在这个过程中, 一个双功能的丙烯酸单体包含了一个光敏

引发剂旋涂在 Ag 纳米线薄膜上，后在紫外光照射下，在 Ag 纳米线上形成了横纵连接的固态保护层，之后转移到交联型聚丙烯酸酯涂层，在其从玻璃层下被剥离之后。此外，Gaynor 等整合了“机压成型”和转移过程，转移 Ag 纳米线网格在一个 PEDOT:PSS 薄膜表面形成了表面粗糙度只有 12 nm 的电极。

1.3 非透明导电氧化物基柔性染料敏化太阳能电池

1.3.1 研究进展

最近，随着智能、轻便、轻质电子产品，例如手机、谷歌眼镜、和苹果 iPad 已经成为我们日常生活中不可或缺的部分^[122-124]。现代电子设备的快速发展出现了对于柔性和可穿戴能源的需求的增长。作为一种环境友好的能源，薄膜太阳能电池受到了世界范围内越来越多的关注，由于它们具有良好的机械柔韧性以及能量转换效率^[125-128]。最近几年，许多研究成果已经将硬质基底的太阳能电池转变成柔性太阳能电池，并且可以进行卷对卷加工以减少生产成本和大规模生产^[129-131]。在制备柔性薄膜太阳能电池中，ITO/聚合物高分子基底是目前被广泛应用的透明导电薄膜，占据着 93% 的市场规模^[117]。尽管柔性 ITO/聚合物薄膜具有良好的导电性和透光率（约 50-60 Ω/sq ，大于 90% T），但是当其应用在柔性甚至是可穿戴器件中时，仍然存在很多问题。首先，In 的稀缺性^[132]；其次是 ITO 是陶瓷质地，其导电性对于机械应力非常敏感，从而限制了其在柔性薄膜电池中的表现；再次，薄膜太阳能电池的效率是在导电性和透光率之间的权衡，传统在玻璃基底上的 ITO 薄膜具有很高的面电阻，而塑料基底却不是这样，从而限制了制备大规模柔性薄膜电池。为了获得高导电的薄膜，在高真空下沉积厚的 ITO 薄膜，展现了很好的导电性，但是大大增加了制备成本。所以，在有机光伏器件制备工业，ITO 占了器件成本的 24%^[133]。最后，ITO 薄膜在红外趋于很低的透光率，阻碍了其在红外太阳能电池领域以及传感器领域中的应用。这几年，许多材料包括金属纳米线或纳米槽、金属网格和导电聚合物已经被研究，用来替代 ITO 作为透明电极，应用在有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池、量子点敏化太阳能电池以及钙钛矿太阳能电池中。有很多综述已经讨论了 ITO 的替代材料及其在能源转换和存储中的应用^[134-136]。但是，随着研究的深入，更多的观念和概念被提出。

为了总结和概括不同的非透明导电氧化物的透明电极以及其在薄膜电池中的应

用，这里将其分为三种，如下图 1.9 所示：

第一种是光从光阳极/透明电极照射进来，简称顶端照射型结构；

第二种是光阳极是不透光的，光从透明电极/对电极照射进来，简称底端照射型结构；

第三种是活性层和对电极都被制成圆柱形结构，称为柔性纤维状太阳能电池。

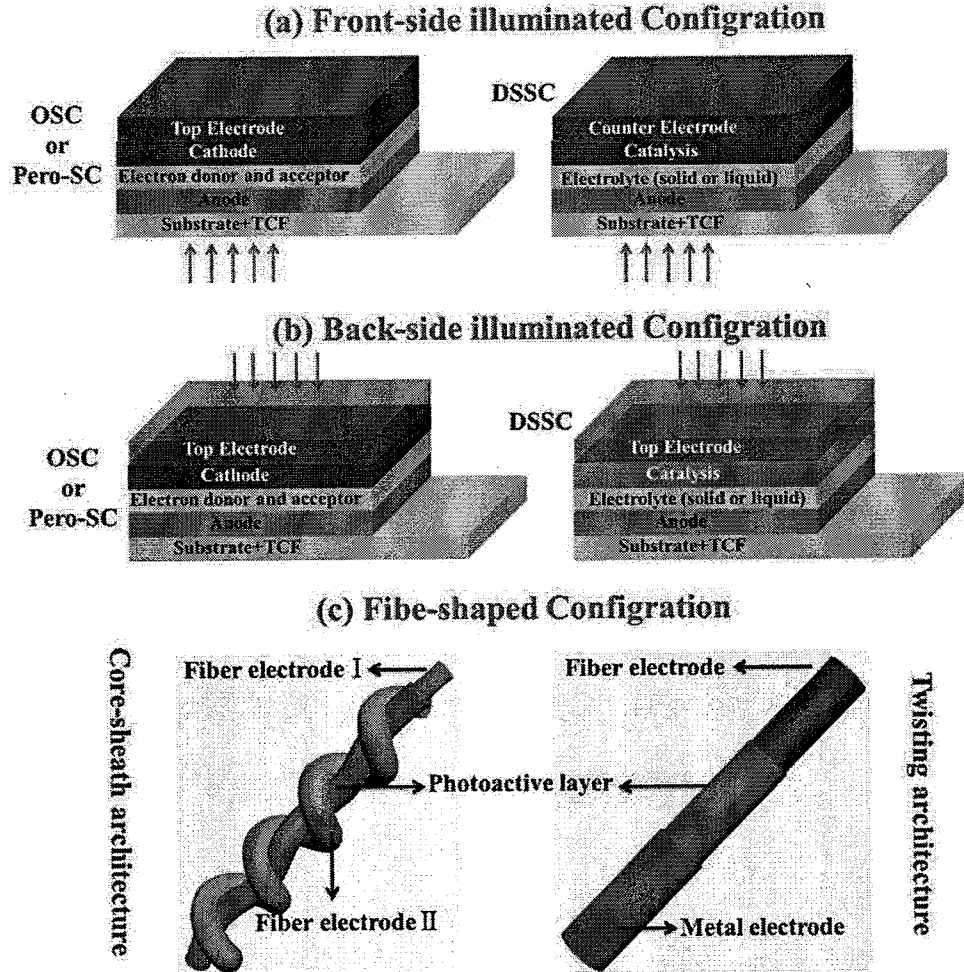


图 1.9 三种不同类型的柔性非 ITO 薄膜太阳能电池，(a) 正面照射；(b) 背面照射；(c) 纤维状太阳能电池；

Fig. 1.9 Three different kinds of the flexible ITO-free thin film SCs: (a) the front-side illuminated TCO-free flexible thin film SCs; (b) the back-side illuminated TCO-free flexible thin film SCs; (c) the fiber-shaped SCs including core-sheath architecture and twisting architecture. The brown arrows represent the light illumination.

1.3.2 顶端照射型结构

近几年许多研究成果都集中在设计和制备非透明导电氧化的顶端照射型结构的

薄膜太阳能电池。在制备这样的电池中，最重要的问题是寻找高柔性、透明、和导电薄膜来代替 ITO/高分子聚合物电极。在这些替代 ITO 电极的导电材料中，可以被分为三类：第一类是碳纳米管；第二类是金属纳米材料；第三类是透明导电聚合物及其复合电极。

1.3.3 底端照射型结构

根据光照射的不同，柔性染料敏化太阳能电池可以分为两种不同的结构：第一种是光阳极在透明聚合物基底上（顶端照射型结构）；第二种是光阳极在不透明的基底上，需要一个透明电极（底端照射型结构），在制备柔性光阳极的过程中，高温退火是通常被用来获得高质量半导体纳米材料（如二氧化钛纳米颗粒以及二氧化钛纳米管阵列等），那么其主要的阻碍染料敏化太阳能电池朝柔性方向发展的一个主要阻碍就是柔性塑料基底的温度限制。

为了解决这个问题，一种方法是采用底端照射型器件结构，在电池中是使用高温基底（Ti、W 和不锈钢等）可以被用来准许光阳极的高温退火过程。但是为了制备非透明导电氧化物的底端透光型柔性染料敏化太阳能电池，需要三种条件同时满足：

第一种是需要工作电极和对电极都具有柔性并且均不含有透明导电氧化物；

第二种是对电极应该具备高导电性和高透光率；

第三种是对电极对于电解液要展现良好的电催化性能；

在目前所报道的 DSSCs 中很少有电池满足上述所有条件。在早期的研究中，金属薄膜以及 Pt 金属薄膜分别被用作工作电极和对电极。由于具有金属网格结构，电极展现了不错的透光性。如图 1.10 所示。

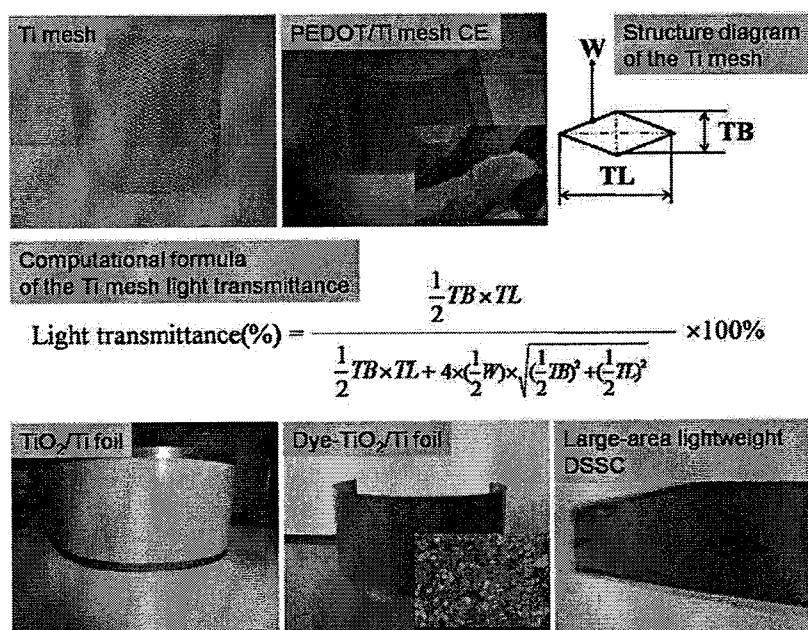


图 1.10 照片、电镜图以及电脑等式模拟一个 Ti 网格状的非透明导电氧化的柔性染料敏化太阳能电池。

Fig. 1.10 The digital photographs, SEM images, and computational formula of light transmittance of a Ti mesh based ITO-free flexible DSSC.

相比于传统的 ITO/PEN 薄膜，金属网格的导电性比传统的 ITO 要高出 2-3 倍适用于制备大面积的染料敏化太阳能电。早在 2007 年，Zou 等引入了二氧化钛纳米颗粒旋涂在金属网格中作为工作电极，以及 Pt 电极作为对电极，并且实现 PCE 为 1.49 %^[137-140]。

1.4 透明电极基四线电阻式触摸屏

大多数的触摸屏器件是电阻式或是电容式的，这两种形式都需要透明电极。图 1.11 是一个四线电阻式触摸屏的器件结构以及透明电极的位置^[141]。电阻式触摸屏是由两个连续的导电薄膜组成，中间由聚合物隔点将来两个电极分开。隔点的大小在 10-100 μm ，隔点的间距是 1-2.5 mm，仅仅在边缘将两个电极封装。表面电容式器件也是相同的导电电极，但是投射式电容器使用的是带有图案的电极以感知触觉。电阻式触摸屏通过电流驱动测试，而电容型器件通过电容和内部的器件连接。这两种触摸屏都利用了控制器来确定 X、Y、Z 的位置。器件可以处理多种手势的输入，在信号过程点能量会增加。通常来讲，触摸屏各部分组件需要的透明电极的参数在表 1.3 中。

表 1.3 电阻式和电容式触摸屏对电极的要求（透光率和电阻值）

Table 1.3 various device electrode requirements (T% and R_{sh})

透明电极的种类	器件类型	透光率范围 (%)	电阻值范围 (Ω/sq)
触摸端	电阻式触摸屏	86-90	300-500
器件端	电阻式触摸屏	88-90	200-500
顶端/底端	投射式电容式触摸屏	88-92	100-300
主要端	表面电容式触摸屏	88-90	900-1500

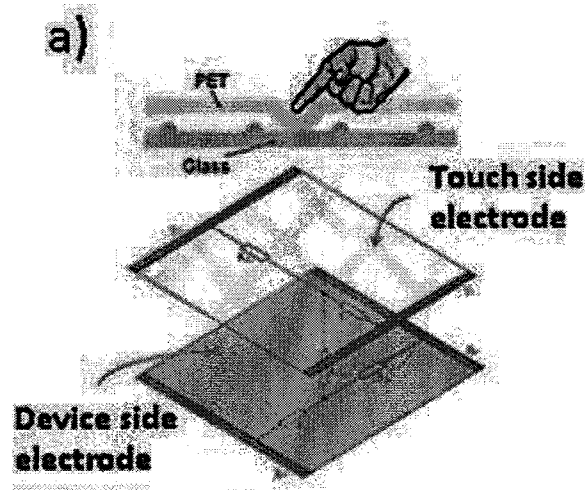


图 1.11 四线电阻式触摸屏的结构以及组成部分

Fig. 1.11 the schematic illustration of four-wire resistive touch panel operation and functional layers.

电极的面电阻值对于整体的电路设计非常重要，会影响器件的响应时间、触摸定位的准确性以及活化应力等。

这里主要讨论一下透明电极的机械稳定性对于电阻式触摸屏的影响。压力、剪切力以及拉伸力会使得触摸屏器件产生信号输入。有以下几种形式：第一种，压力以及拉伸力会造成触摸屏触摸端的电极产生形变；第二种，剪切力会使触摸端和器件底端接触；第三种，压力和剪切力会使触摸端电极和隔点接触；第四种，触摸端电极接近封口造成极度变形。

所以鉴于以上几种情况，传统的 ITO 电极应用在电阻式触摸屏中，效果不加，使用寿命较短。主要是由于 ITO 受到稍微大一些的应力形变，就会产生裂纹，影响

导电性，进而影响触摸屏的信号定位，使得器件失效。金属纳米线透明电极可以解决这个问题，由于其具有良好的弯折性能^[142]。

1.5 透明电极研究中存在的问题

目前为止，透明电极已经应用在我们生活中的各个方面，比如电脑、手机、平板、显示器、太阳能电池、光伏器件等等。随着人工智能的普及、物联网的构建、人机交互的高度发展以及生命科学的不断探索，透明电极的需求将不断增加。传统的 ITO 电极以及其替代电极还存在一些不足，阻碍了其在柔性电子领域商业化更大规模的应用。具体如下：

1. 传统 ITO 虽然可以满足不同的工业需求，但其陶瓷质地以及对于化学和热的不稳定性，使其不适用于柔性可穿戴设备以及可穿戴电源；
2. 对于替代 ITO 的材料而言，石墨烯虽然能够达到 ITO 的性能，弥补 ITO 的不足，但是制造成本昂贵；碳纳米管经过长时间发展，技术成熟，但是无法达到 ITO 的性能，无法应用在对于性能要求高的器件中；金属纳米线可以达到 ITO 的性能，也能满足制造成本低廉，但是一些常用的纳米线，如 Cu 纳米线极易被氧化。弥补上述不足的新型结构的透明电极有待进一步研究。
3. 相比于单一的替代材料的不完整性，能否考虑结合两种电极的优势的复合电极来提高整个电极的应用范围弥补每种电极的不足。

1.6 本论文研究的内容与意义

伴随着大数据时代的到来以及物联网的构建，人们对于可穿戴电子设备的需求达到了空前的热潮；在 21 世纪高度文明发达的时代，对于生命奥秘的研究以及大脑奥秘的探索也是在人类历史文明中从未出现的。作为构建电子器件最为基本的透明电极需要满足柔性、廉价、易制备、性能优异且稳定。但是传统的 ITO 电极材料以及替代材料仍有许多地方不满足应用需求，因此需要探索新型结构的柔性透明电极来满足不同的需求。本文将以新型的纳米槽结构为主线，通过设计不同的电极，探究其可弯折性、透光率、导电性以及稳定性，应用于不同的器件中。希望探究出能够满足柔性电子需求的电极。本主要在以下 4 个方面开展工作：

1. 为了探究新型结构的透明对电极，我们设计制备设计新型结构的 CoS/Au 异

质结构网格状透明对电极。首先，探究该电极的透光率、导电性、可弯折性稳定性、以及电化学催化性能等；其次，组装成染料敏化太阳能电池和量子点敏化太阳能电池；最后，测试电池的效率以及电池弯折性能。

2. 为了制备更为廉价的电极，我们设计制备了新型的 CuS 纳米槽网格状透明电极。首先，探究了相比于传统 ITO 电极的性能、相比较 Cu 纳米槽电极在环境中的稳定性；其次，硫化过程是否有助于 Cu 的抗氧化；最后，将该电极组装成四线电阻式触摸屏，使用触控软件对触摸屏的性能进行测试。
3. 在之前研究基础上，我们进一步探究新型的 CuS 纳米片网格状透明电极的电催化活性。首先，第一次探究了 CuS 对于三价碘离子的电化学催化性能；其次，测试了新型的 CuS 纳米片网格状透明电极的基本性能，透光率、导电性以及可弯折性；最后，将该对电极组装成柔性染料敏化太阳能电池，并测试电池的效率以及弯折性能。
4. 结合每种电极的优势，我们设计制备了新型的 CuS/ITO 网格状复合电极。首先，探究了该电极最基本的性能；其次，将该电极组装成柔性染料敏化太阳能电池；最后，进行了电池的效率以及弯折性的测试。

第2章 实验原理和方法

2.1 纳米槽结构透明电极的设计原理

根据图 2.1 中所示, 当纳米级导电薄膜(石墨烯、碳纳米管、金属纳米线等)的透光率小于 60 % 时, 其电极整体的导电行为属于块体材料的导电行为, 即电阻值和材料本身的特性相关, 导电路径无关; 所以在透光率小于 60 % 的部分, 电极的透光率和面电阻值呈现线性关系。但当透光率大于 60 % 时, 随着电极厚度的减少, 电极平面内会出现不同的导电路径, 来传导电子; 相比于传统的块体材料, 这些纳米级高透光率的薄膜的导电性可以用渗流理论来解释, 即电极的导电性除了取决于材料本身的特性, 还与导电路径有关。从图 2.1 中可以看出, 电极的透光率大于 60 % 时, 其电阻值与透光率成非线性关系, 如图中虚线所示。

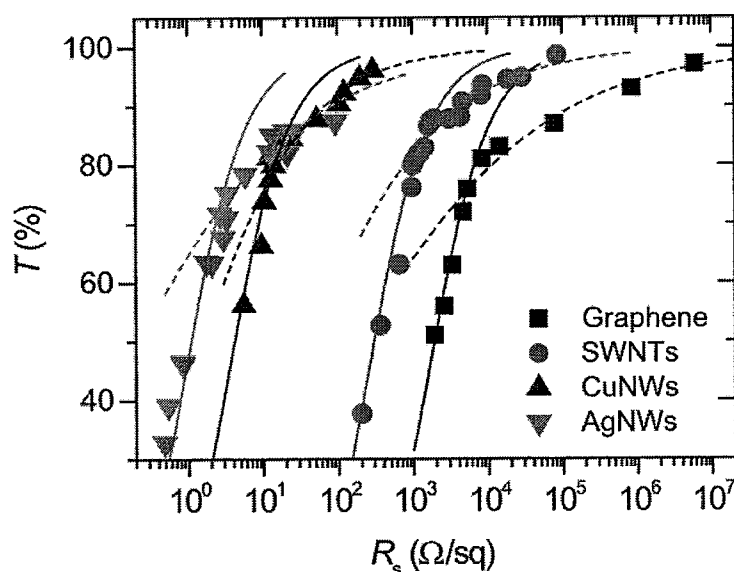


图 2.1 在波长为 550 nm 下的透光率和电阻值的关系, 图中所示的四种物质分别为石墨烯、单壁碳纳米管、Ag 纳米线以及 Cu 纳米线^[143-146]

Fig. 2.1 Sheet resistance versus transmittance (550 nm) of the percolating thin films of graphene, single-walled carbon nanotubes (SWNTs), Ag nanowires (AgNWs) and Ag flakes^[143-146].

在几种新型的纳米级透明电极中, 金属纳米线的性能最好, 即兼具透光率和导电性。但是由于其单位长度有限, 会在电极内部形成很多节区电阻以及线与线之间的接触电阻, 从而限制导电路径。而用静电纺丝制备的纳米槽结构, 能够控制纤维的长度,

大大减小电极的接触电阻,从而获得更好的导电性;其次,静电纺丝制备的纳米纤维可以控制纤维的直径,从而实现更高的透光性;此外,静电纺丝工艺很多已经进行了产业化,投入到了商业生产中,为大规模制备创造了有利条件。

Cui 等在 2013 年报道了金属纳米槽结构的透明电极,并获得了很好的光电性能,其电极的性能超过了 Ag 纳米线的电极性能,如图 2.2 所示^[147]。这种纳米槽结构的电极的导电原理也是渗流理论,要根据实验所得的数值进行模拟,来获得电极的品质因子。所以我们也在光电性能良好的纳米槽电极的基础上设计新型的透明电极。

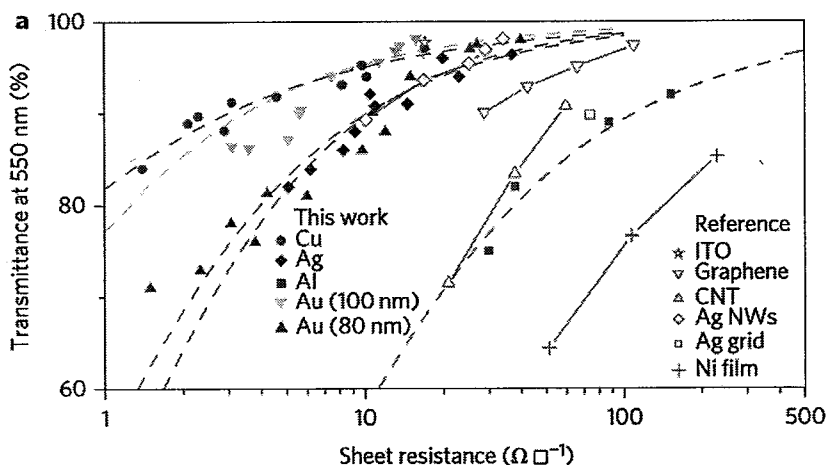


图 2.2 在波长为 550 nm 下的透光率和电阻值的关系图,对于传统电极、新型纳米级电极以及金属纳米槽电极进行了比较^[147]

Fig. 2.2 Transmittance (at 550 nm) plotted as a function of sheet resistance for copper, gold, silver and aluminium nanotrough networks^[147]

2.2 CoS/Au 异质结构、网格状、透明对电极的设计原理

CoS 纳米棒本身具备良好的电催化性能,并且材料廉价易制备,之前也有很多报道。所以我们想利用 CoS 纳米棒来代替传统的 Pt 电极来获得更好的电池能量转化效率。

作为导电金属里面性能最为良好的 Au,性能稳定,即使在电解液中也不容易腐蚀。加上所设计的纳米槽结构,我们想使用 Au 网格状结构来替传统的 ITO 电极,使得对电极的导电性有所提升。

结合上述两点考虑,我们结合了 CoS 材料本身的特点,选择了与 CoS 晶格匹配的 ZnO 作为种子层,在 Au 纳米槽上选择性生长 CoS 纳米棒。如果直接在 Au 上生长

CoS 纳米棒的话,是没有选择性的,很容易将整片基底都生长上 CoS 纳米棒,从而使电极变得不透明,直接影响电池的效率。

除了上述的思考外,作为柔性透明对电极的需求是希望透光率大,同时雾度值也要大,这是为了保证电极在全波普范围内透光的情况下,保证电极可以提供尽可能多的活性位点供氧化还原反应发生。所以,我们在制备的过程中也会探究纳米线的长度对电极的透光率和雾度的影响,寻找最为合适的浓度,使得电池的效率达到最大。

2.3 CuS 纳米槽、网格状、透明电极的设计原理

金属纳米线透明电极具有良好的光电性能,比如 Cu、Ag 纳米线等。但是 Cu 纳米线在空气中很容易发生氧化。虽然之前的研究成果也给出了许多有效的保护 Cu 不被氧化的方法,但是这些方法都会有些不足之处,无法实现廉价简单的保护措施。我们通过硫化这种简单易操作的方式,在 Cu 纳米槽上制备 CuS,探究其带电极的稳定性。

CuS 是一种非常常见的 P 型半导体材料,当结晶良好时,可以形成良好的电子传输路径进行导电。我们希望利用这一点,将 Cu 纳米槽结构电极转化为 CuS 电极,使其兼具导电性和稳定性的特征。另外,考虑到 CuS 纳米片在不同的形成阶段,由于结晶情况的不同,会有不同的导电性;对于透明电极,我们也会考虑所生长的 CuS 纳米片的大小对电极的透光率以及导电性的影响。

CuS 除了是一种 P 型半导体外,它还是一种硫化物,在电化学催化反应中具有良好的电催化活性。我们想把这种电极用来探究其氧化还原的电催化活性。考虑到作为透明对电极的透光率以及雾度的影响,我们也会考虑 CuS 纳米片的大小与电极电催化活性的相互作用,找到一个时间使得电极的性能最佳。

2.4 钢筋混凝土结构的 CuS/ITO 对电极的设计原理

金属纳米槽网格状电极虽然具有良好的透光率和导电性,但由于其网格状的结构,使得整个电极的电阻分布会有不均匀的现象。此外,CuS 纳米槽网格状电极由于生长有 CuS 纳米片,整个电极的表面粗糙度会比较大。另外,由于 ITO 的陶瓷质地,对于机械应变比较敏感,所以其在弯折性测试中得到的结果不是很好。我们结合了这种电极各自的优缺点,制备出了 CuS/ITO 这种钢筋混凝土结构的复合型电极,在弥补

了 ITO 质地脆，不耐弯折的基础上，也增加了电极电阻的均匀性，平滑了电极表面的粗糙度，使得整个电极具备了更多的优势。

2.5 透明电极性能测试的表征仪器

2.5.1 四探针面电阻测试仪

四探针电阻测试仪具有测量精确度高、无需校准、灵敏度好、稳定性好以及测试范围广，测试探针结构紧凑、使用方便等特点，测试结果直接由数字显示器现实，可以直接读取。

为了更加标准以及规范的测试面电阻值，也使得整个电极的研究具有量化可比性，我们使用 Keithley 2100 四探针电阻测试仪进行测试，图 2.3 所示，并在每个点测试五次，取平均值。

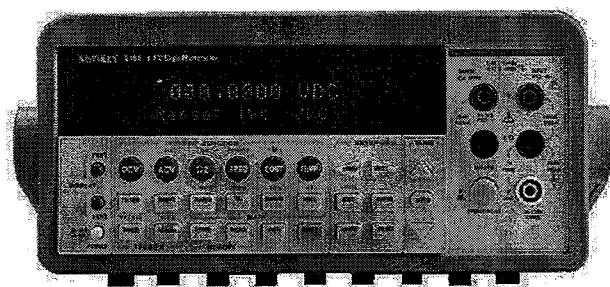


图 2.3 Keithley 2100 四探针电阻测试仪

Fig. 2.3 the photograph of a digital multimeter (Keithley 2100) with a four-point probe.

2.5.2 3D 位移台和线性马达

我们使用 3D 位移台和线性马达进行弯折性测试，由于其可以进行软件的编程控制，使得电极的形变可以被精确测量，避免人为操作引进误差，如图 2.4 所示的部分组件结构。

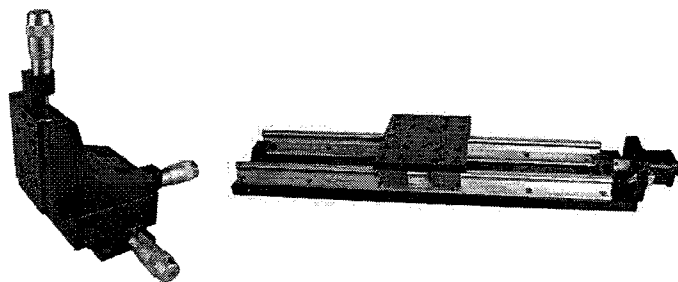


图 2.4 3D 位移台和线性马达部分组件示意图

Fig. 2.4 Part of linear motor and 3D motorized positioning systems.

2.5.3 Autolab 电化学工作站

我们使用传统的 3 电极体系对于所设计的电极进行循环伏安测试,使用 2 电极体系对于所设计的电极进行电化学阻抗测试,我们使用的测试仪器是 Autolab 电化学工作站,图 2.5 所示。

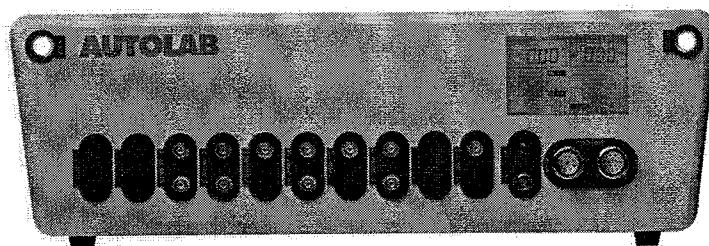


图 2.5 Autolab 电化学工作站

Fig. 2.5 Autolab electrochemical workstation.

2.5.4 UV-3600 紫外分光光度计

由于我们所设计的电极不具有漫反射的特性,所以我们直接采用全光谱波长即从紫外、可见光、及红外的波段范围进行透光率的测试。由于没有漫反射的干扰,可以直接采用仪器所带夹具进行透光率的测试。测试电极的透光率我们使用的是 UV-3600 紫外分光光度计,如图 2.6 所示。

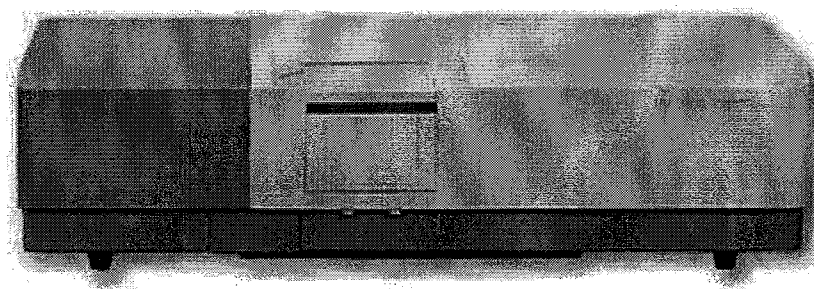


图 2.6 UV-3600 紫外分光光度计

Fig. 2.6 UV-3600 UV-vis spectroscopy.

第3章 CuS 纳米槽、网格状、高稳定性透明电极

3.1 引言

基于 ITO 的高度透明电极已经引起越来越多的关注，由于他们可以应用在光电器件，比如电子书阅读器、触摸屏、灵巧窗、太阳能电池、显示器和有机发光二极管中。但是，金属铟稀缺、薄膜的机械性能差、较低的红外透过率以及高温沉积过程都阻碍了 ITO 在可拉伸电子器件中的应用。

可以用于替代 ITO 的材料，主要有石墨烯、碳纳米管、导电聚合物以及金属纳米线及纳米槽。石墨烯电极具有很好的导电性以及透光率，可以通过化学气相沉积的方法生产高质量的石墨烯薄膜，并且实现卷对卷的加工工艺。但是高温的沉积过程并不适用于大规模廉价的生产。碳纳米管具有很好的可拉伸性能和机械稳定性，但是由于制备纯度的原因，使得碳纳米管导电性得不到保证，从而只能满足部分光电器件的要求。导电聚合物，比如 PEDOT:PSS，并不能达到 ITO 的高性能，而且稳定性很差。金属纳米线或纳米槽，比如 Au、Ag、Cu，具有良好的透光性和导电率，被认为是有望取代 ITO 最好的选择。

Cu 在地壳中的含量是 Ag 或 In 的 1000 倍，价格是 Ag 或 In 的 100 倍，所以 Cu 纳米线或纳米槽透明电极已经成功吸引了许多研究人员的注意力，并且其优异的性能，可以和 Ag 纳米线透明电极相媲美，并在成本及储量上有很大的优势，所以，Cu 纳米线或纳米槽透明电极具有很大的应用价值。但是 Cu 纳米线或纳米槽很容易发生氧化，并且稳定性差，甚至在空气中或者是在室温下就很容易发生氧化。

研究人员尝试了很多方法来解决 Cu 在空气中的稳定性的问题，比如聚合物保护层、ZnO 沉积的氧化物保护层、镍壳保护层以及石墨烯保护层等。但是整个的保护层制备过程异常繁琐，并且使用了很多昂贵的设备，比如 ALD、PECVD 等。因此，找到一种廉价、容易制备的保护层的方法是值得探究的。

本章我们研究了一种高透明导电的 CuS 纳米槽网格状电极，并且这种电极的基底可以是不同的柔性基底；这种新型的 CuS 电极可以实现方阻值为 $20\ \Omega/\text{sq}$ ，透光率达到 80% 的性能，相比于之前报道的 CuS 电极。此外，我们进一步研究表明这种新型的 CuS 电极具有极高的稳定性，即使在高温、双氧水处理以及不同 pH 值下，也仍然具有很高的稳定性。并且这种新型的电极还具有很好的机械稳定性，在弯折性测试

中, 性能变化不大。最后, 我们成功用在这种新型的电极制备了四线电阻式触摸屏。我们认为这种新型的电极可以用在光电器件, 比如柔性太阳能电池、触摸屏、有机发光二极管中。

3.2 电极的制备与表征

3.2.1 实验材料及设备

本章实验制备过程中使用化学试剂及纯度如表 3.1 所示。

表 3.1 实验使用的化学试剂及纯度 (统计参数)

Table 3.1 the chemical reactants for the fabrication and purity level.

试剂名称	厂家	纯度
聚乙烯醇 (PVA)	NaBond Tech	10 %wt
Cu 靶	中诺靶材	99.99%
S	西陇化工厂	AR
乙醇	北京化工厂	AR

3.2.2 制备流程

我们仍然选择使用溶剂热制备纳米材料, 因为其具备形貌均一, 条件容易控制且廉价易操作的特点; 此外, 静电纺丝也为纳米材料的工业化应用提供了便利的条件。

图 3.1 为 CuS 纳米槽网格状透明电极的制备流程图。图 3.2 是静电纺丝的装置示意图。制备工艺如下:

1. 在已经设计好的 Al 模具上, 静电纺丝制备超细的 PVA 纤维, 作为牺牲层; 静电纺丝的工艺参数为滑台运动速度 2.7 mm/s, 最低电压-3.6 kV, 最高电压为 17.0 kV; 在制备工程中, 要时刻注意静电纺丝的针头端的泰勒锥是否正常。
2. 将得到的在 Al 支架上的 PVA 纤维膜进行磁控溅射, 镀 Cu, 溅射时间为 10 min, 功率为 100 w, N₂ 流量为 25 sccm。
3. 将得到的 Cu 膜层转移到 PET 基底上, 并浸泡在去离子水中 10 min, 之后放在 70℃ 的烘箱中烘干。重复浸泡两次, 以保证去除 PVA 牺牲层。
4. 将已经得到的制备好的 Cu 纳米槽网格状透明电极浸泡在含有 S 粉的过饱和乙醇溶液中, 在 60℃ 的烘箱中, 反应 12 小时。将反应后的黑色 CuS 电极用乙醇冲洗, 放入 70℃ 的烘箱中, 烘干 3 min, 取出即可。

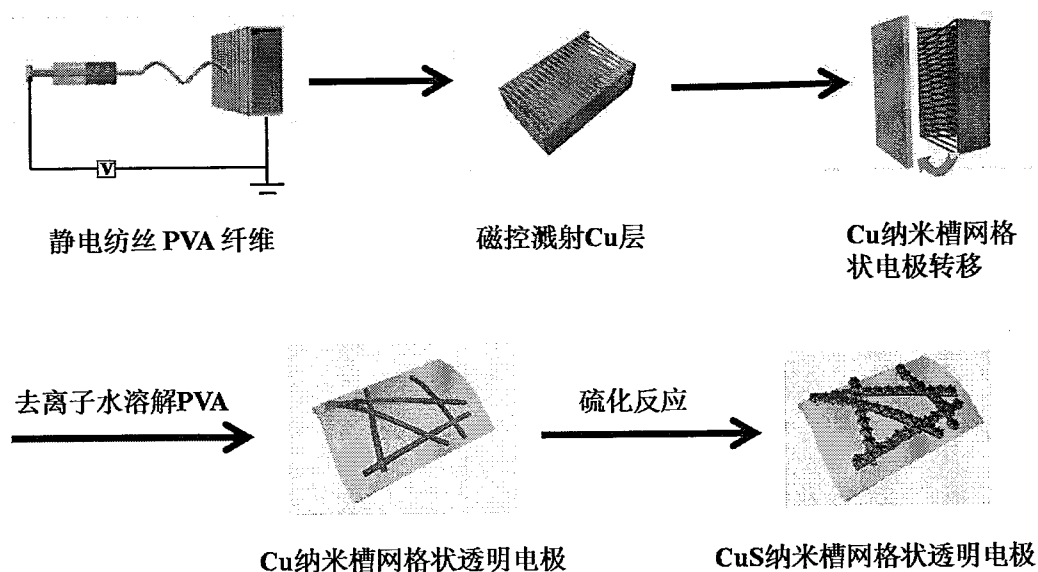


图 3.1 CuS 纳米槽网格状透明电极的制备流程图

Fig. 3.1 (a) Schematic diagram of the fabrication of the CuS nanotrough networks electrode.

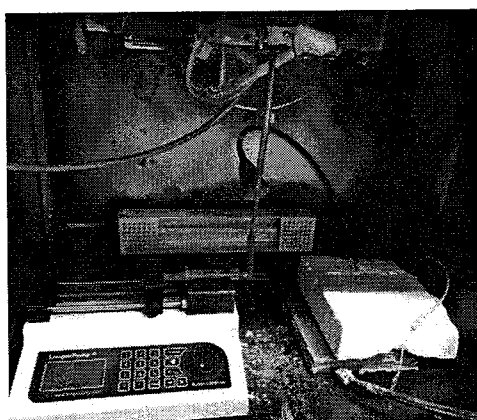


图 3.2 静电纺丝装置示意图

Fig. 3.2 (a) photograph of the electrospinning machine

本节我们主要讨论了 CuS 纳米槽网格状透明电极的制备流程。主要使用溶剂热方法制备纳米材料，结合静电纺丝 PVA 纤维作为牺牲层，通过磁控溅射，制备设计好的新型 CuS 纳米槽透明电极。

3.3 电极的表征及过程分析

3.3.1 电极的表征

本节将表征所合成的 CuS 纳米槽网格状透明电极。形貌和物质结构表征主要用

到冷场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU8020)、XRD (PANalytical X'Pert PRO)、Raman、TEM (F20) 以及 EDX。

PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行分析 CuS 纳米晶体材料, 仪器的光源为 Cu-K α , 其扫描模式为 θ - 2θ 联动, 其管压为 40 kV, 其管流为 40 mA; 测试时的扫描速率为 2~4°/min, 2θ 扫描的范围为 10~80°。利用冷场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU8020) 来观察 CuS 纳米晶体材料的形貌特征, CuS 元素分析主要利用其能量分散 X 射线分析仪 (IXRF SDD2830-300D)。选区衍射和高分辨成像利用透射电子显微镜 (TEM, F20) 进行表征。

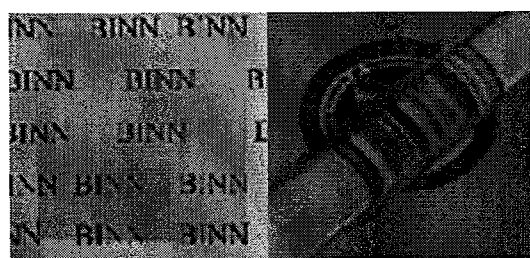


图 3.3 Cu 纳米槽网格状透明电极实物照片

Fig. 3.3 Photographs of Cu nanotrough networks electrodes in different magnification.

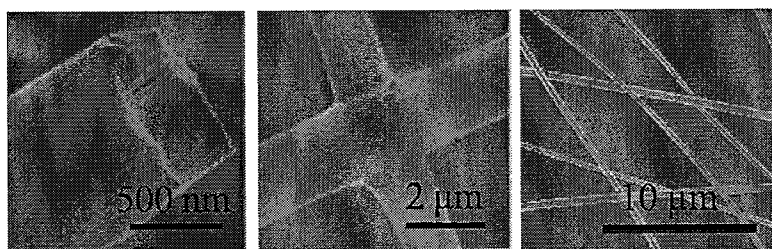


图 3.4 Cu 纳米槽网格状透明电极的不同放大倍率 SEM 图

Fig. 3.4 SEM images of Cu nanotrough networks electrodes in different magnification.

我们先来研究一下制备电极的形貌, 这里主要讨论 Cu 纳米槽网格状透明电极以及 CuS 纳米槽网格状透明电极, 这两类电极。

图 3.3 是 Cu 纳米槽网格状透明电极的实物照片; 图 3.4 是 Cu 纳米槽网格状透明电极的 SEM 图, 可以看出, 在高的放大倍率下, Cu 壳层纳米槽结构很明显; 随着放大倍率的提高, 我们可以看到由纳米槽相互连接的状态, 也就是电子运输的路径; 继续放大倍率, 可以明显观察到整个电极的形貌。可以看到整个电极是网格状的, 网

格中间的空隙用来透光，所以空隙越多，透光率也就越大。



图 3.5 CuS 纳米槽网格状透明电极实物照片

Fig. 3.5 Photographs of CuS nanotrough networks electrodes in different magnification.

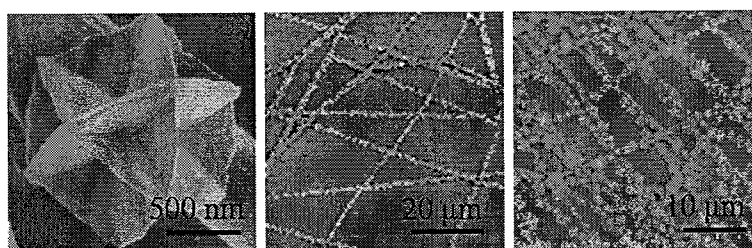


图 3.6 CuS 纳米槽网格状透明电极的不同放大倍率 SEM 图

Fig. 3.6 SEM images of CuS nanotrough networks electrodes in different magnification.

图 3.5 是 CuS 纳米槽网格状透明电极实物照片；图 3.6 是 CuS 纳米槽网格状透明电极的 SEM 图，可以看出，在高的放大倍率下，CuS 微米花由 CuS 纳米片组成，纳米片的多少取决于合成温度和反应时间，而纳米片的多少直接决定了纳米线或纳米槽结构透明电极的雾度，雾度的大小会影响透明电极的透光性。所以控制好纳米片的生长对于获得性能优异的 CuS 纳米槽透明电极是非常重要的。随着放大倍率的提高，我们可以看到生长有 CuS 纳米片的纳米槽组成电极；继续放大倍率，可以观察到整个电极的形貌。除了 CuS 纳米片会影响雾度进而影响电极的透光率外，纳米槽间的空隙也会影响电极整体的透光率。

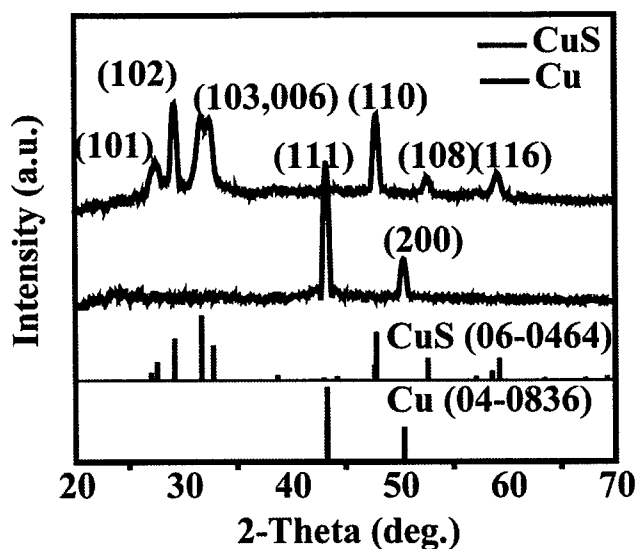


图 3.7 Cu 纳米槽结构和 CuS 纳米片的 XRD 谱图

Fig. 3.7 XRD spectra of the Cu and CuS nanotrough networks.

图 3.7 给出了 Cu 纳米槽和 CuS 纳米片的 XRD 谱图,在红色谱图中,位于 27.6、29.3、31.8、48.1 和 59.2 度的峰位,分别对应 CuS 的晶面指数 (101)、(102)、(103)、(110) 和 (116)。从图谱中可以看出合成的 CuS 的结晶性很好,并且 XRD 的半峰宽较细,也同样说明 CuS 的结晶性很好。

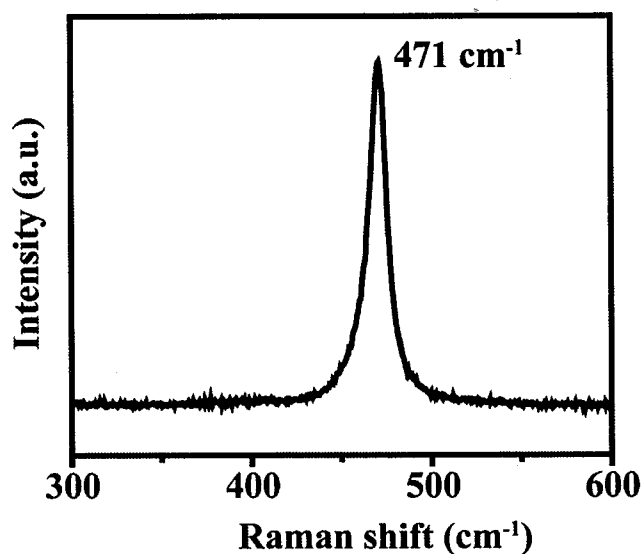


图 3.8 CuS 纳米片的 Raman 谱图

Fig. 3.8 Raman spectra of CuS nanotrough networks electrodes.

图 3.8 为 CuS 纳米片的 Raman 谱图，由于 CuS 的晶格振动，S-S 键的伸缩，所以在 471 cm^{-1} 处会有 CuS 的特征峰。因此可以判断所合成出来的晶体为 CuS 纳米晶体。

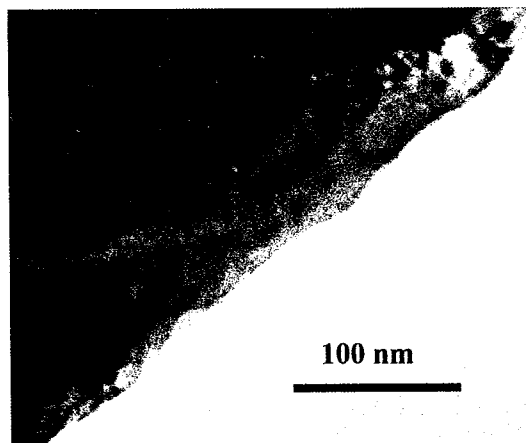


图 3.9 CuS 纳米片的 TEM 图

Fig. 3.9 TEM image of CuS nanotrough networks electrodes.



图 3.10 CuS 纳米片的选区电子衍射图谱

Fig. 3.10 the image of SAED pattern of CuS nanotrough networks.

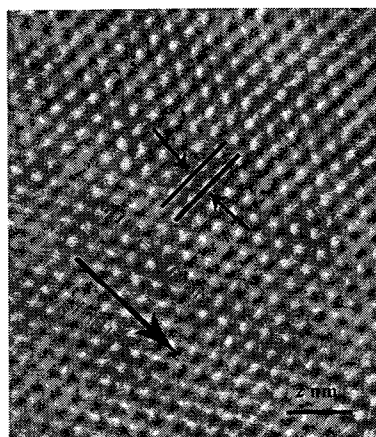


图 3.11 CuS 纳米片的 HRTEM 图

Fig. 3.11 the HRTEM image of CuS nanotrough networks electrodes.

图 3.9-3.11 分别为 CuS 纳米晶的 TEM、HRTEM 以及 SAED 图谱，从以上图中分析所得，晶格间距为 0.314 nm 间距与 (101) 晶面间距匹配，表明该 CuS 沿着 [101] 晶向生长。从选区电子衍射图谱，为 (101) 和 (011) 上的晶面符合六角相的 CuS [101] 的晶向。图 3.12 是 CuS 纳米片的 X 射线散射谱图，从中我们可以看出 CuS 纳米片的元素含量，以及纳米片中的元素分析，符合 CuS 纳米晶体的特征。从元素分析中，可以看出，CuS 纳米片中 Cu 和 S 元素分布均匀，说明在 12 小时硫化之后，Cu 完全转化成 CuS，反应完全。

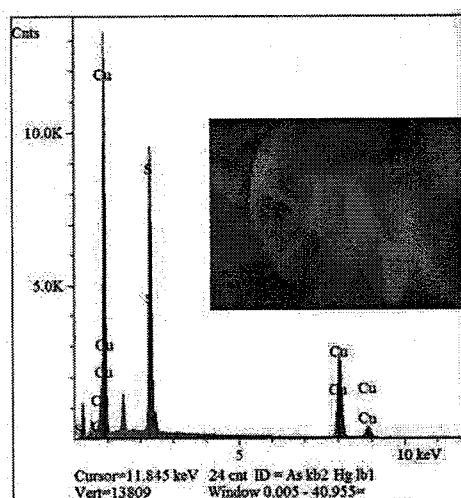


图 3.12 CuS 纳米片的 X 射线散射谱

Fig. 3.12 elemental analysis via EDX of CuS nanotrough networks electrodes.

3.3.2 电极的过程分析

我们在研究中发现,随着硫化时间的不同,CuS 电极的导电性会发生变化,因为结构决定性质,所以接下来需要探究在 Cu 转变为 CuS 的过程中,相应的物质形貌结构的变化,以及在不同的形貌下,CuS 电极的导电性如何变化。

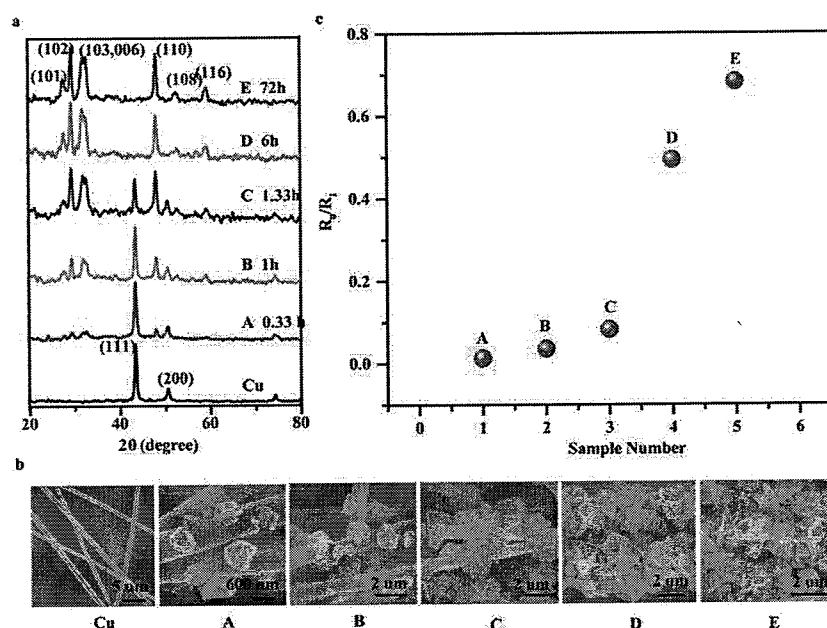


图 3.13 Cu 不同的硫化时间下, XRD 以及导电性和形貌的变化图

Fig. 3.13 The variation tendency of Cu NNs during sulphur treatment. (a) XRD patterns, (b) the corresponding SEM images and (c) the sheet resistance variation of the Cu NN in different reaction time for 20 min, 60 min, 80 min, 6 h and 3 days, respectively.

图 3.13 是 Cu 在不同的硫化时间下, XRD、导电性以及硫化铜纳米片生长的过程图。在 XRD 图谱中,随着 20 分钟、60 分钟、80 分钟、6 小时和 3 天, CuS 的特征峰逐渐显现, Cu 随着反应时间变长,逐渐变成 CuS。在 (b) 图中,对应的 (a) 图中的各个样品,不同阶段的 SEM 图片,对应各个不同阶段的 CuS 生长过程的形貌变化,从表面光滑的 Cu 到逐渐生长 CuS 纳米片,再到纳米片自主装成微米花,最后在 Cu 上生长密集的 CuS 微米花,整个电极的空隙也在逐渐减小,电极的雾度值在不断增加,虽然电极仍透光,但是其可见度会降低。整个过程符合 Ostwald 熟化过程。在 (c) 图中,测试了对应 (a) 的各个不同阶段的样品的电阻值,从图中得出结论,随着硫化时间加长, CuS 电极的电阻值起初不断增大,而后开始逐渐减小,这是因为在刚开始的阶段, Cu 表层开始转化为 CuS, 这个阶段的 CuS 没有形成良好的晶体,

而 Cu 表面被硫化，内部的 Cu 其晶格也不完整，所以电子运动的路径中存在很多由 CuS 和 Cu 组成的晶界，阻碍电子运动，导电率下降；随着反应时间加长，Cu 全部转化为 CuS，并且已经形成的 CuS 也开始按照 Gibbs 自由能最低的原则，进行 Ostwald 熟化，最终形成结晶度高的 CuS 纳米片，而此时电子在晶体中的传播遇到的晶界只会是 CuS 本身，不会有 Cu 的参与。

为了更加清晰解释这个硫化过程，我们下面用 TEM、HTRTEM 以及 EDX 进行了处于半硫化状态的 CuS 的物相分析。

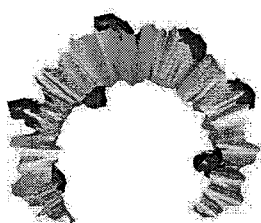


图 3.14 Cu 纳米槽刚开始硫化的断面示意图

Fig. 3.14 the schematic diagram of the beginning of sulphur deposition of Cu nanotrough networks

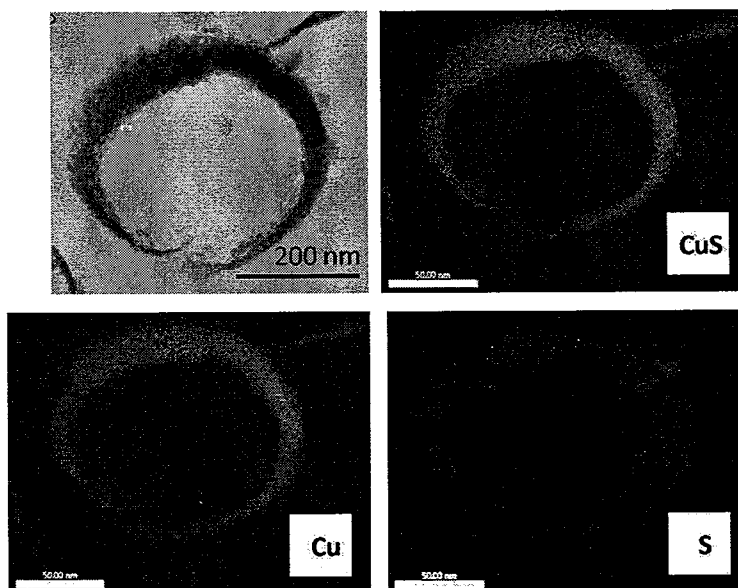


图 3.15 Cu 纳米槽断面 TEM 和 EDX 元素分析图

Fig. 3.15 the EDX images of the beginning of sulphur deposition of Cu nanotrough networks.

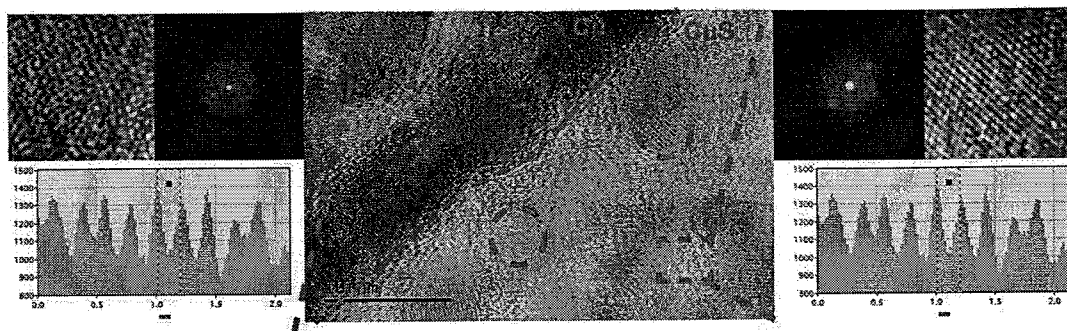


图 3.16 Cu 和 CuS 界面的 HRTEM、SAED 图

Fig. 3.16 the TEM and SAED images of the surface between Cu and CuS nanotrough networks at the beginning of the sulphur deposition.

图 3.14 是 Cu 纳米槽刚开始硫化的断面示意图；3.15 是 Cu 纳米槽断面的 TEM 和 EDX 元素分析图；从上两图中可以看出，硫化并不是整个界面同步开始，在 Cu 纳米槽表面的状态并不是完全相同的，存在一些化学势能比较高的位置，所以硫化反应优先发生于这些位置，开始硫化形核生长 CuS 纳米晶，这个示意图也与前面图 3.13 的中的 A 样品的形貌相对应，也就是刚刚开始进行硫化的阶段。图 3.16 是 Cu 和 CuS 界面的 HRTEM 和 SAED 图，从图中可以清晰看到 Cu 和 CuS 的晶界，以及在刚刚开始硫化阶段，晶体刚开始形成，不同的晶体生长的方向不同，相比于硫化完成后的晶体，从图中可以看到 CuS 部分有多种晶向，不同于硫化后晶向单一，也证明了 Ostwald 熟化的过程，即小晶体不断溶解，大晶体不断长大，直至反应平衡，形成均一晶体。在 Cu 硫化形成 CuS 的过程中，会形成很明显的晶界，相比于 CuS 纳米晶之间的晶界，对于电子的传输路径造成很大障碍。所以符合之前的导电性规律，即在硫化初期，电极的导电性会降低，随着硫化时间增加，电极的导电性逐渐增加。从 SAED 图中也可得到信息，Cu 和 CuS 在反应初期，为多晶体系，并不是结晶性能良好的纳米单晶。

本节我们讨论了制备 CuS 的物相分析以及在合成过程中过程分析，用溶剂热合成 CuS 纳米片，经过 SEM、TEM、EDX、XRD 以及 Raman 分析，结晶性能良好。用 XRD、SEM 以及四探针电阻仪，研究了电极的电阻随着硫化时间的变化规律，即在最开始硫化时，由于 Cu 与 CuS 间的晶界，导致电子传输性能变差，电阻值减小；随着硫化时间增加，CuS 晶体 Ostwald 熟化过程的进行，晶体的结晶性变好，电子传输性能增加，再加上结晶性能好的 CuS 晶体本身也可以导电，所以电极的导电性能会大幅上升。最后，为了验证之前的解释，我们又使用 TEM、SAED、HRTEM、EDX

对于初始硫化阶段的硫化铜进行了研究, 结果表明, 在初始阶段, 由于 Cu 纳米槽表面的化学势能不同, 硫化反应会优先发生在势能较高的地方, 然后先形成的 CuS 纳米片为多晶, 电子传输效率不高, 以及在 Cu 和 CuS 交界处会形成很大的晶界, 导致电子传输路径受阻, 因此进一步验证之前的解释。综上所述, 本节主要研究了 Cu 到 CuS 反应的全部反应过程, 详细分析了硫化反应进行的各个阶段, 以及硫化时间对于电极导电性和雾度的影响。

3.4 性能测试

上一节中我们表征和分析了所合成的 CuS 纳米槽网格状柔性透明电极, 这一节我们进一步探究电极的基本性能、稳定性以及机械稳定性。

3.4.1 基本性能测试

对于柔性透明电极来说, 透光率和电阻值是两个最为基本和重要的参数。

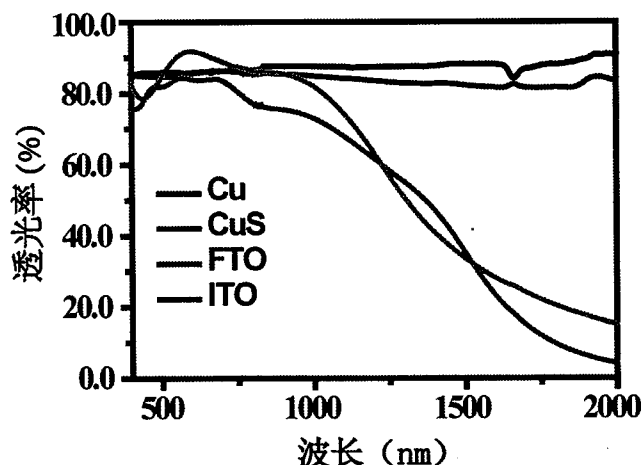


图 3.17 ITO、FTO、Cu 纳米槽、以及 CuS 纳米槽电极在全波谱段的透光率

Fig. 3.17 the transmittance of the corresponding Cu NN, CuS NN, FTO and ITO electrode, respectively.

图 3.17 是 ITO、FTO、Cu 纳米槽以及 CuS 纳米槽电极在 400-2000 nm 波长范围内的透光率测试图, 在红外波段, 从 1000-2000 nm 之间, ITO 和 FTO 电极的透光率明显下降, 而相反的, Cu 和 CuS 纳米槽网格状电极的透光率没有明显变化, 可见这种新型纳米槽结构的电极的应用范围会比传统的 ITO 和 FTO 电极要广, 可以应用在需要红外线透过的可穿戴柔性电子设备中。

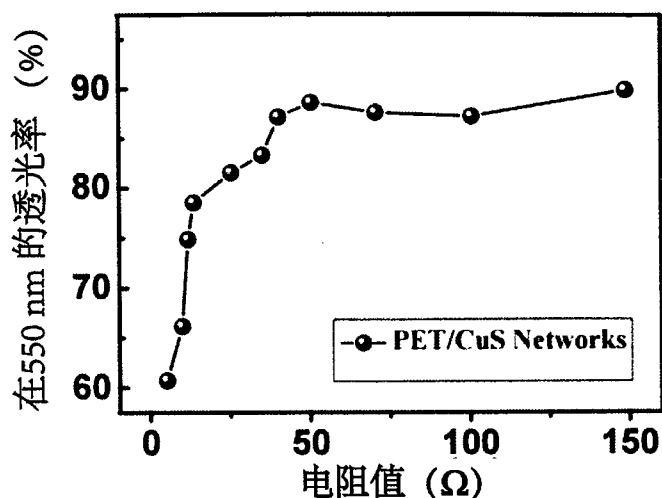


图 3.18 不同的 CuS 纳米槽网格状透明电极的透光率和方阻

Fig. 3.18 the sheet resistance versus transmission (at 550 nm) of different CuS NNs TCEs.

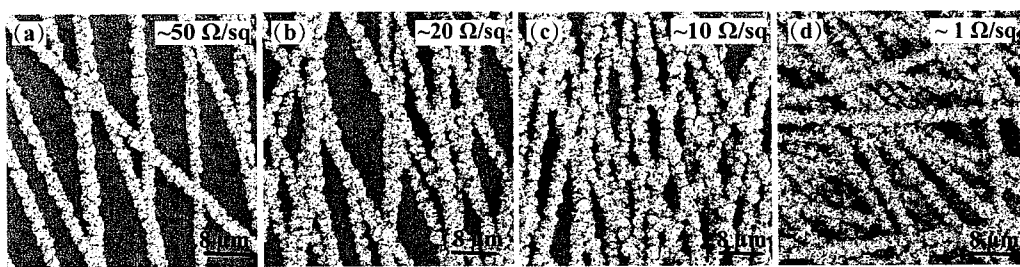


图 3.19 不同密度的 CuS 纳米槽网格对应不同电阻值的 SEM 图

Fig. 3.19 SEM images of CuS NNs with different densities of the CuS NN. The different layers of CuS NNs lead to different sheet resistances: (a) 50 Ω/sq , (b) 20 Ω/sq , (c) 10 Ω/sq , (d) 1 Ω/sq .

图 3.18 是不同的 CuS 纳米槽网格状电极的透光率和方阻值, 从图中可以了解到不同。图 3.19 是不同密度的 CuS 纳米槽网格对应不同的电阻值的 SEM 图。不同密度的 CuS 纳米槽网格对应着电极不同的电阻值和透光率, 所以图 3.18 给出了 CuS 的电阻值和透光率的曲线, 曲线的走势基本符合渗流理论。图 3.20 是 10 个样品 Cu 纳米槽网格在硫化前后的透光率和电阻值的对比图, Cu 在硫化前后的电阻值和透光率的变化, 可以看出在硫化后, CuS 纳米片生长在 Cu 纳米槽上, 会增加纳米槽的宽度, 从而增加电极的雾度; 另外之前的 Cu 纳米槽电极是橙色的, 硫化后的 CuS 是黑色的, 所以会加大电极吸收光的能力, 所以透光率也会下降; 另外, Cu 作为一种金属, 其导电性远远大于作为半导体的 CuS, 但是结晶性能良好的 CuS 也具有不错的导电性, 能够给透明电极带来新的理念。

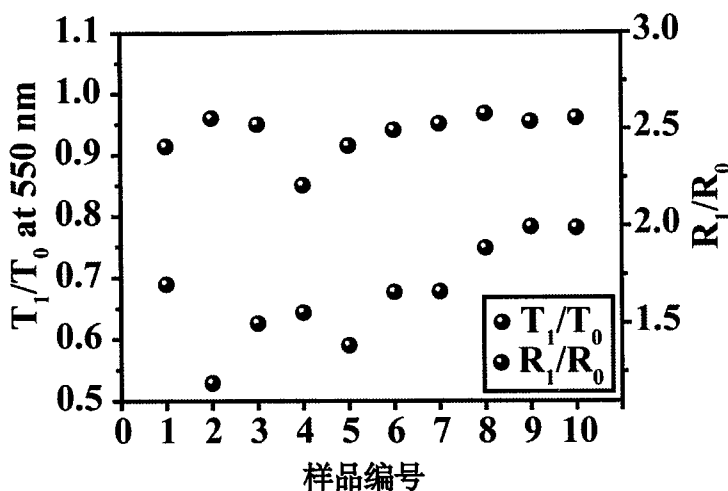


图 3.20 10 个样品 Cu 纳米槽网格在硫化前后的电阻和透光率的对比图

Fig. 3.20 The normalized sheet resistance (R_1/R_0) and transmittance (T_1/T_0) before and after 24 h sulphur deposition of 10 Cu NNs electrodes.

由于 ITO 和 FTO 传统电极质地较脆, 发生形变后易产生裂纹, 许多研究者探索了可以替代 ITO 和 FTO 的材料, 比如石墨烯、碳纳米管、导电聚合物以及金属纳米线或纳米槽。图 3.21 是可以取代 ITO 和 FTO 的透光率和方阻, 从图中可以看出新型 CuS 纳米槽网格状电极的性能, 在所有替代材料中, 性能优异。为了进一步比较这种新型电极的性能, 我们将具体的数值列入表 3.2 中。从表格中可以看出, 无论是电阻值 ($50.4 \Omega/\text{sq}$), 还是透光率 (88.6 %), 均达到了 ITO 的性能, 所以这种新型的 CuS 纳米槽网格状电极的性能很优异。图 3.22 是可以取代 ITO 和 FTO 的电极材料的 FOM 值和透光率的关系, 从图中可以看出, CuS 纳米槽网格状透明电极的性能优异。

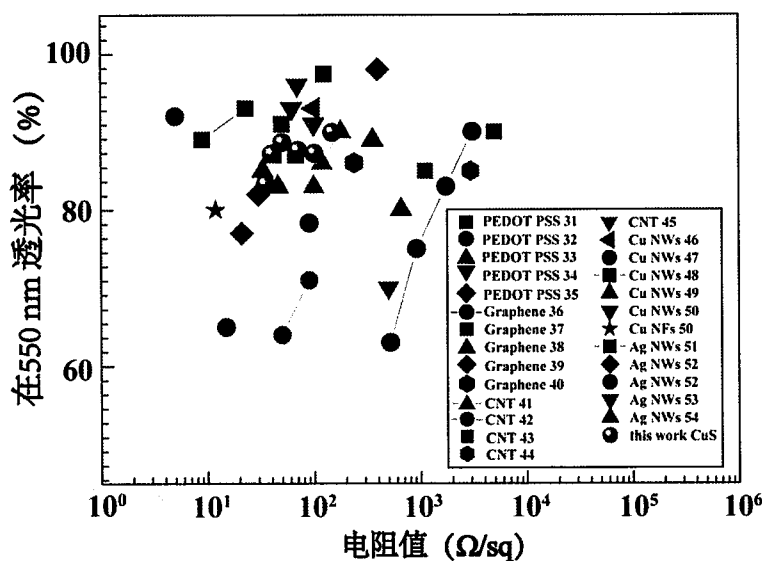


图 3.21 可以取代 ITO 和 FTO 的电极材料的透光率和方阻

Fig. 3.21 The relationship between transmittance and sheet resistance for the various alternatives to ITO.

表 3.2 比较可以替代 ITO 的透明电极的性能

Table 3.2 Comparison of transparent conducting materials and their performance relative to ITO.

TCEs	T(at 550 nm)	R _s (Ω/sq)	ITO Level Performance	Example
Ag NWs	91	19	YES	52
Ag NWs-1	90.2	9	YES	51
Cu NWs	88	48	YES	49
CNT	79.3	70	NO	42
Graphene	86	242	NO	40
CuS TCE	88.6	50.4	YES	This work

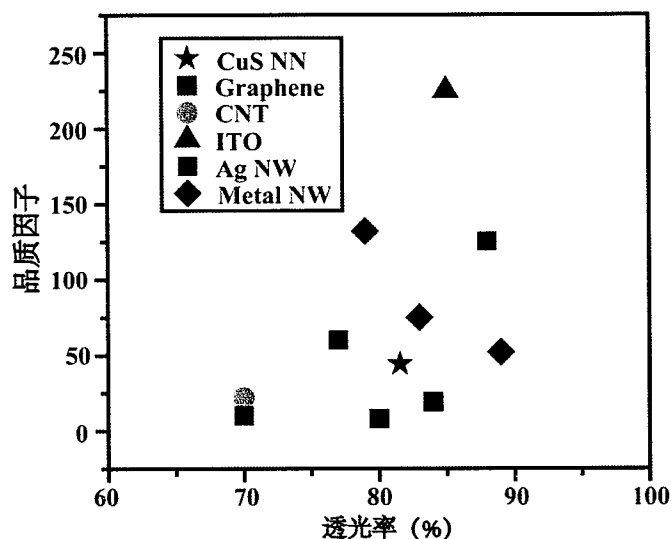


图 3.22 可以取代 ITO 和 FTO 的电极材料的 FOM 值和透光率的关系

Fig. 3.22 Plot of Figure of Merit versus transmittance for the various alternatives to ITO.

3.4.2 稳定性测试

上一小节中我们研究了 CuS 纳米槽网格状电极的基本性能,即透光率和电阻值;这里我们将探究 CuS 的稳定性;因为许多可以替代 ITO 电极的材料,比如导电聚合

物、Cu 纳米线或纳米槽都具有稳定性的问题，所以探究一种新型的具有良好稳定性的电极显得尤为重要。并且这种硫化的方法，对于防止 Cu 氧化具有简单易操作，兼具成本低廉的优势。

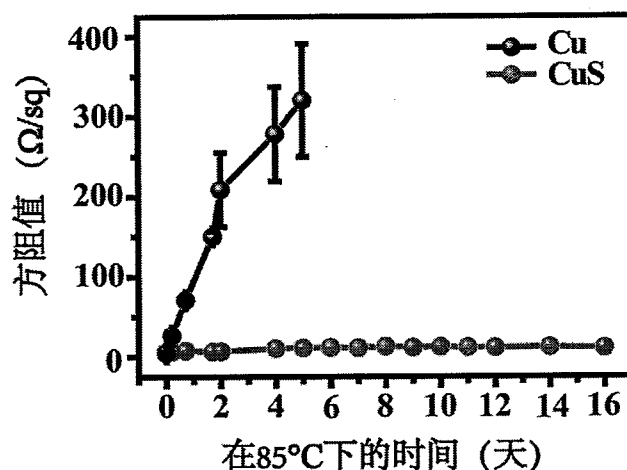


图 3.23 Cu、CuS 纳米槽网格状电极在 85°C 条件下电阻值随时间的变化

Fig. 3.23 the variation trend of the sheet resistance of Cu and CuS NN versus the baking time in the humid air with 80% relative humidity at 85 °C.

将 Cu 和 CuS 纳米槽网格状电极放置在 85°C 下，探究随着时间的变化电阻值的变化。如图 3.23 所示，随着时间不断增加，Cu 纳米槽网格状电极的电阻不断增加，而 CuS 纳米槽网格状电极的电阻值基本保持不变。说明 CuS 纳米槽网格状电极具有良好的稳定性，相比较 Cu 容易氧化的特性，CuS 更加稳定。

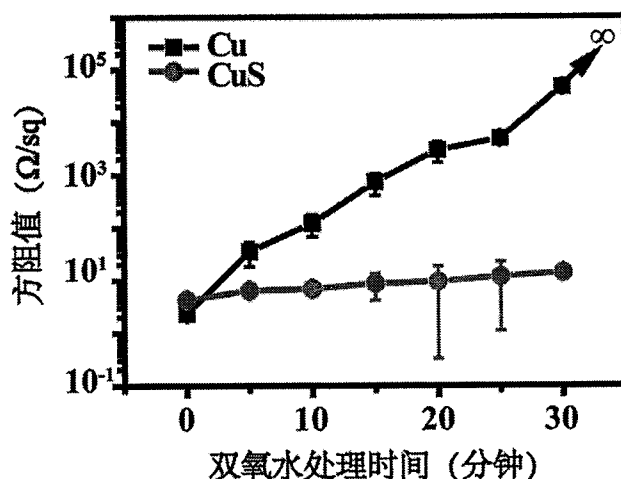


图 3.24 Cu、CuS 纳米槽网格状电极浸没到双氧水溶液中电阻值随时间的变化

Fig. 3.24 the variation trend of the sheet resistance of Cu and CuS NN versus the H_2O_2 treatment time.

将 Cu 和 CuS 纳米槽网格状电极浸没到质量分数为 2 % 的双氧水溶液下，探究电阻值随着的变化。如图 3.24 所示，30 分钟后，Cu 纳米槽网格状电极的电阻趋于无穷大，而 CuS 纳米槽网格状电极的电阻值变化范围很小。双氧水溶液具有极强的氧化性，所以 Cu 纳米槽电极仅仅放置几分钟，很容易就被氧化了，但是 CuS 纳米槽网格状电极具有良好的稳定性，整个过程电阻值的变化范围很小。

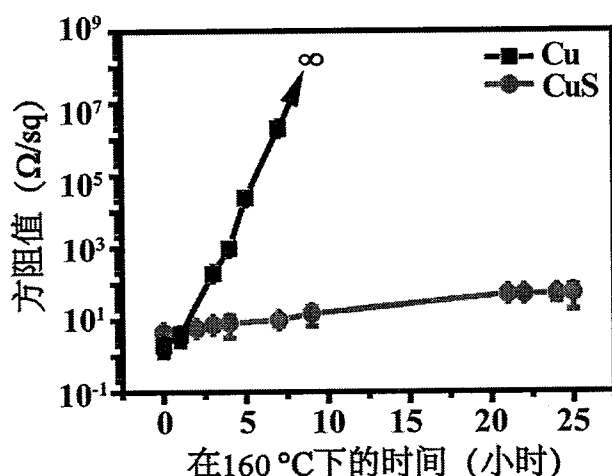


图 3.25 Cu、CuS 纳米槽网格状电极浸没到双氧水溶液中电阻值随时间的变化

Fig. 3.25 the variation trend of the sheet resistance of Cu and CuS NN versus the baking time in the humid air with 80% relative humidity at 160 °C.

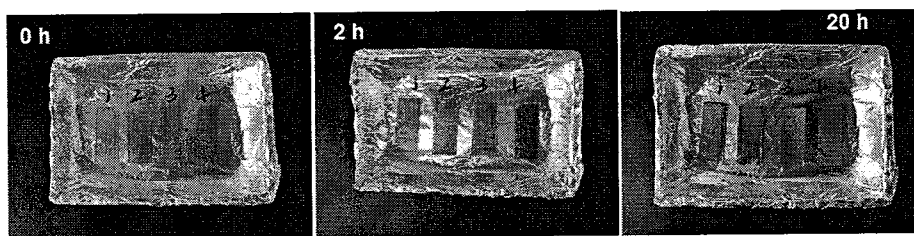


图 3.26 Cu 纳米槽网格状电极在 160 °C 时不同时间的样品照片

Fig. 3.26 Photographs of Cu NNs during the 160 °C treatment.

将这两个电极放置在极端的高温环境中，检测其稳定性。从图 3.25 中可以看出，仅仅数个小时后，Cu 纳米槽网格状电极的电阻值不断增加，CuS 的电阻值虽有变化，但相对于 Cu 电极来说，变化幅度和范围比较小，所以 CuS 纳米槽网格状电极具有更好的稳定性。图 3.26 是 Cu 纳米槽网格状电极在 160 °C 高温环境中，样品颜色的变

化，从图中可以更加直观的看到 Cu 颜色的变化，从橙红色变到黄褐色，表明 Cu 已经被完全氧化了。

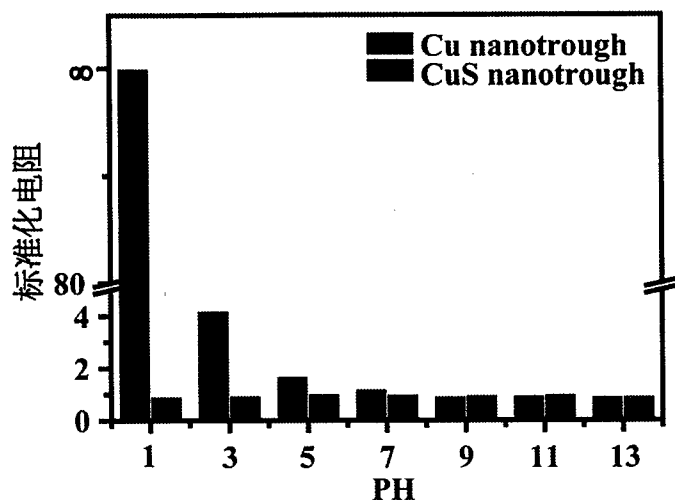


图 3.27 Cu、CuS 纳米槽网格状电极浸没到不同 pH 值的溶液中其电阻值随时间的变化

Fig. 3.27 the variation trend of the sheet resistance of Cu and CuS NN versus the different pH value solution.

图 3.27 是 Cu、CuS 纳米槽网格状透明电极浸没到不同 pH 值的溶液中电阻值随时间的变化。在不同的 pH 值溶液中，Cu 在酸性溶液中的电阻值发生了较大变化，但是在碱性条件下，则变化很小；而 CuS 在全程过程中的电阻值变化均不大，所以可以得出结论，CuS 电极的稳定性更好。

3.4.3 弯折性测试

为了弥补 ITO、FTO 这种电极的质脆，抗弯折性较差的特点，我们所设计的新型电极能够达到 ITO 的性能，并且弥补 ITO 抗弯折性能差的特点，所以我们要探究一下所设计的新型 CuS 纳米槽网格状透明电极的机械稳定性。

图 3.28 为弯折测试的装置图，我们使用的是线性马达，来完成整个弯折性测试。我们分别采取 0.25 cm 和 0.5 cm 的弯折半径来进行弯折性的测试，来检测电极的机械性能。

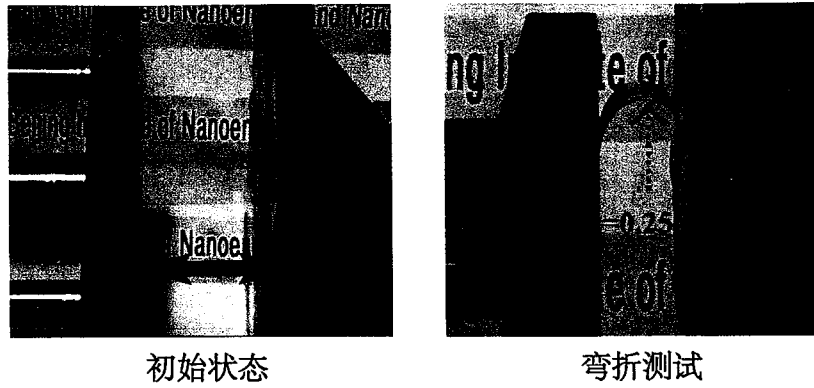


图 3.28 弯折测试的装置图，测试的弯折半径分别为 0.25 cm 和 0.5 cm.

Fig. 3.28 the photographs of the bending test in which the bending radiuses are 0.25 cm and 0.5 cm, respectively.

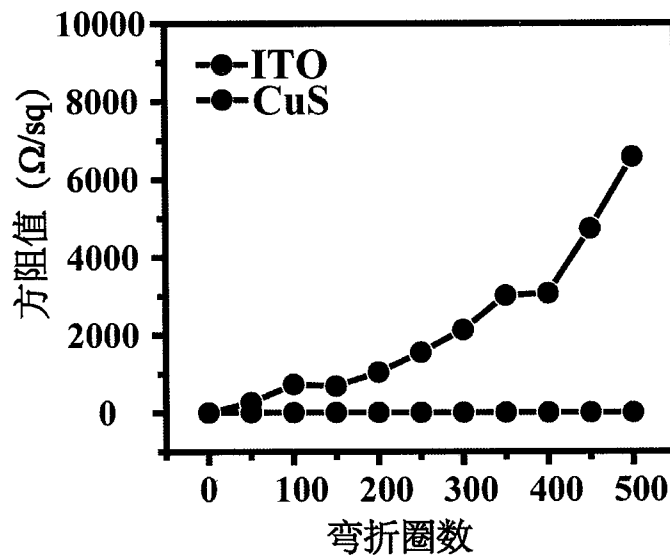


图 3.29 ITO、CuS 纳米槽网格状电极在弯折半径为 0.25 cm 时，随着弯折圈数的增加电阻值的变化

Fig. 3.29 the variations in sheet resistance of CuS NN and ITO electrode on PET film versus the number of bending cycles at the bending radius of 0.25 cm.

在弯折半径为 0.25 cm 的弯折测试，从图 3.29 可以看出，随着弯折圈数不断增加，ITO 电极的电阻值在增加迅速，我们所设计的 CuS 纳米槽电极的电阻值几乎保持不变，所以 CuS 纳米槽网格状电极具有很好的机械性能，可以弥补 ITO 电极机械性能差的特点。

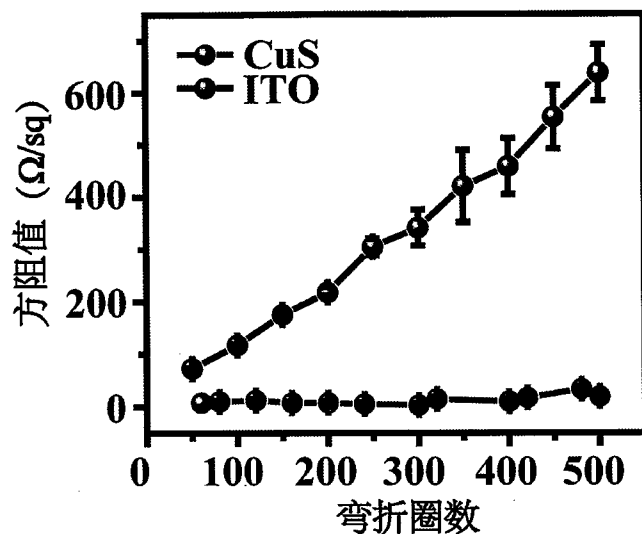


图 3.30 ITO、CuS 纳米槽网格状电极在弯折半径为 0.5 cm 时，随着弯折圈数的增加电阻增加率的变化

Fig. 3.30 the variation in sheet resistance of CuS NN and ITO electrode on PET film versus numbers of bending cycles at the bending radius of 0.5 cm.

图 3.30 是 ITO 和 CuS 纳米槽网格状电极在弯折半径为 0.5 cm，弯折圈数为 500 圈时，电阻值随弯折圈数的变化。经过 500 圈的弯折，传统的 ITO 电极电阻变化很大，而新型的 CuS 纳米槽网格状透明电极的电阻变化不大，并且机械稳定性好，更适用于柔性可穿戴设备。

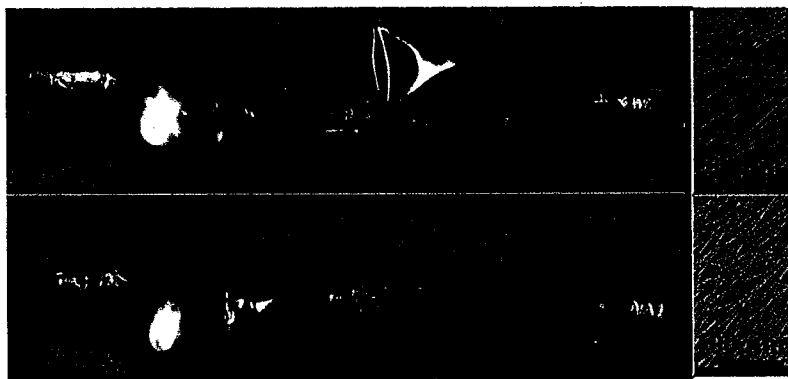


图 3.31 在扭转电极的过程中 LED 亮度变化的图片以及在扭转 500 次前后的 SEM 图

Fig. 3.31 photographs of working LED with releasing and twisting CuS NN electrodes as segments of circuits; the right part are the corresponding SEM images of CuS NN film before and after twisting tests, respectively.

为了进一步探究 CuS 纳米槽网格状透明电极的机械稳定性，我们在取得良好的

弯折性测试的基础上, 进一步进行了扭转测试, 图 3.31 为在外加电源扭转 CuS 纳米槽网格状电极的测试装置图以及在扭转 500 次前后电极的 SEM 对比图。我们在 LED 两端加上电压, 在相同的电压下, 通过电极的扭转, 观察 LED 灯亮度的变化以及电流值的变化。在扭转测试过程中, 我们发现, CuS 纳米槽网格状电极的形貌变化不大, 并且在宏观上 LED 的亮度没有变化。由于扭转测试是比弯折测试所受到的机械应力更大, 对于材料机械稳定的挑战更大的测试, 所以可以进一步说明 CuS 纳米槽网格状电极具有良好的机械稳定性。

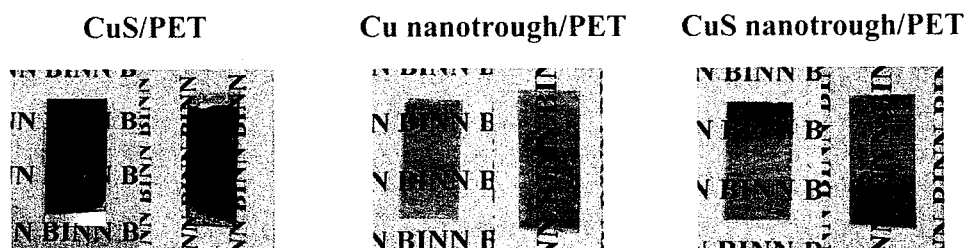


图 3.32 CuS/PET、Cu 纳米槽/PET、CuS 纳米槽/PET 的弯折测试前后的对比照片

Fig. 3.32 the photographs before (left side) and after (right side) bend test of the CuS/PET、Cu nanotrough/PET and CuS nanotrough/PET electrodes, respectively.

经过上述一系列的测试, 表明 CuS 纳米槽网格状电极具有良好的机械稳定性。为了进一步确定这种新型电极的机械稳定良好的原因, 我们又进行了进一步的探究。在表面平整的 PET 上生长的 CuS 纳米片的电极, 与 Cu 纳米槽网格状电极以及 CuS 纳米槽网格状电极, 进行了弯折测试, 在弯折半径为 0.5 cm 循环测试 500 圈后, 电极的形貌照片如图 3.32 所示, Cu 纳米槽网格状电极以及 CuS 纳米槽网格状电极形貌没有发生变化, 但是表面平整的 PET 上生长的 CuS 纳米片的电极却出现明显裂纹, CuS 纳米片脱落, 露出基底 PET。所以可以说明, Cu 纳米槽结构与基底 PET 贴合紧密, 在 Cu 纳米槽上生长的 CuS 纳米片也比较牢固, 在弯折性测试中没有变化, 从而进一步说明这种新型结构的纳米槽网格状电极具有良好的机械稳定性, 而不是单一 CuS 这种材料的机械稳定性好, 或者是 CuS 与基底 PET 贴合牢固。

本节我们主要讨论了新型的 CuS 纳米槽网格状电极的透光性、导电性、稳定性和机械稳定性等研究。我们得出如下结论:

1. CuS 纳米槽网格状电极具有工业用 ITO 电极的性能, 具有良好的透光率 (88.6 %) 和导电性 ($50.4 \Omega/\text{sq}$), 在 FOM 值的比较中也具有较大的优势, 所以 CuS 纳米槽网格状电极作为透明电极具有良好的基本性能;

2. CuS 纳米槽网格状电极具有传统 ITO 电极和 Cu 纳米槽网格状电极所不具有的良好的稳定性。我们分别在 85°C、双氧水溶液、160 °C、不同 pH 值溶液等比较极端的物理和化学条件下，对 CuS 纳米槽网格状电极以及 Cu 纳米槽网格状电极进行了导电性测试；结果表明，CuS 相比于 Cu 具有良好的稳定性，并且可以有效抑制 Cu 的氧化，并且硫化的方法相比之前报道的防止 Cu 氧化的方法，比如聚合物保护层、ALD 沉积氧化物保护层以及生长石墨烯保护层来说，具有简便、易操作、成本低廉等优势；
3. 新型 CuS 纳米槽网格状电极具有传统 ITO 电极所不具有的良好的机械性能，我们分别对于传统的 ITO 电极以及 CuS 纳米槽网格状电极进行了，弯折半径分别为 0.25 cm 和 0.5 cm 的弯折 500 圈的弯折性测试，结果表明 CuS 纳米槽网格状电极在这两种弯折半径下，电阻的变化值均很小，具有良好的机械稳定性；但是传统的 ITO 电极在两种弯折测试下，电阻值变化均很大，电阻值得变化率也比较大，所以这种新型 CuS 纳米槽网格状电极具有良好的机械稳定性。此外，我们进一步探究了这种新型 CuS 纳米槽网格状电极具有良好机械稳定性的原因，并对 CuS/PET、Cu nanotrough/PET、CuS nanotrough/PET 电极进行了弯折测试，结果表明，Cu 纳米槽结构与基底 PET 贴合良好，以及其上生长的 CuS 纳米片紧密贴合是新型 CuS 纳米槽网格状电极具有良好机械稳定性的根本原因。

3.5 四线电阻式触摸屏的制备

3.5.1 电极的电阻值分布

本节我们将基于新型 CuS 纳米槽网格状透明电极制备四线电阻式触摸屏，根据触摸屏对于电极材料的要求，我们调整硫化时间，使得整个电极的电阻分布在一定范围内。图 3.33 是在 2.8 英寸的 CuS 纳米槽网格状透明电极任取 20 个点的电阻值分布。

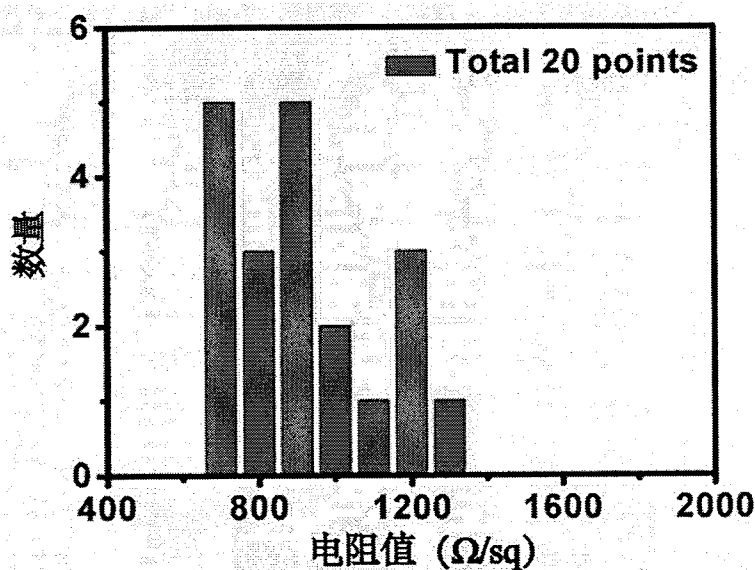


图 3.33 CuS nanotrough/PET 任取 20 个点的电阻值分布区间统计表

Fig. 3.33 the resistance distribution of CuS nanotrough/PET electrode.

3.5.2 四线电阻式触摸屏的制备及测试

我们选用 2.8 英寸的 CuS 纳米槽网格状透明电极以及传统的 ITO/PET 电极作为触摸屏的上下电极，选用 PMMA 作为中间隔离层，银浆来画导电电路，最后将器件整合连接到外电路。图 3.34 是 CuS 纳米槽网格状透明电极基四线电阻式触摸屏的结构示意图。从图中我们可以了解整个器件的结构。而图 3.35 是 CuS 纳米槽网格状透明电极基四线电阻式触摸屏的实物图，我们制备的是全柔性的触摸屏器件；图 3.36 是 CuS 纳米槽网格状透明电极的四线电阻式触摸屏的电路连接。

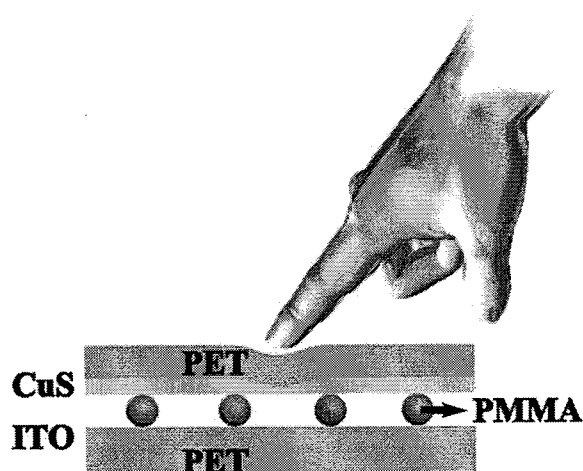


图 3.34 CuS 纳米槽网格状透明电极基四线电阻式触摸屏的结构示意图

Fig. 3.34 the schematic illustration of the resistance 4-line touch panel

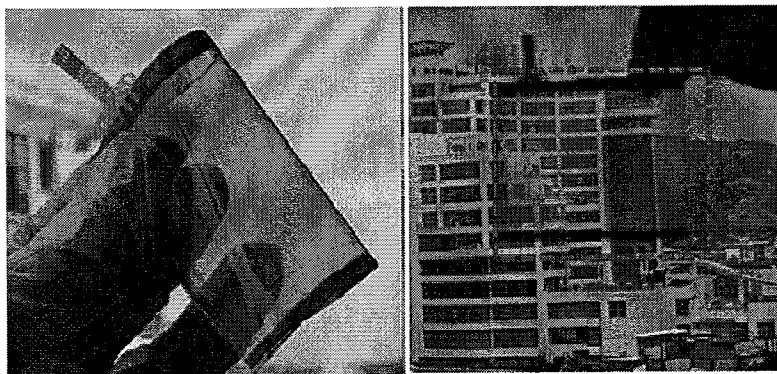


图 3.35 CuS 纳米槽网格状透明电极基四线电阻式触摸屏的实物图

Fig. 3.35 the photographs of the resistance 4-line touch panel based on CuS NNs.

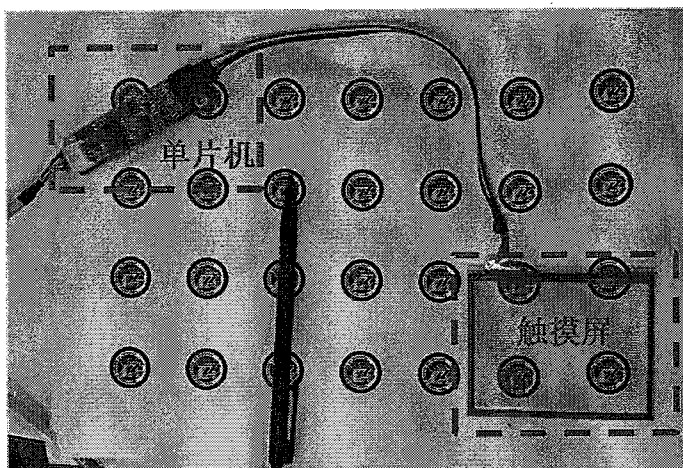


图 3.36 CuS 纳米槽网格状透明电极基四线电阻式触摸屏的测试装置

Fig. 3.36 the testment of 4-line resistance touch panel based on CuS NNs.

我们对于所制备的触摸屏使用的测试软件是 eGalaxTouch，操作界面如图 3.37 所示。在测试之前，我们先要进行四点矫正，以确定测试范围和测试信号的电压范围，以及触摸屏器件中的电阻值是否保持稳定。图 3.38 是软件的四点矫正的操作界面以及进行四点矫正的图示。

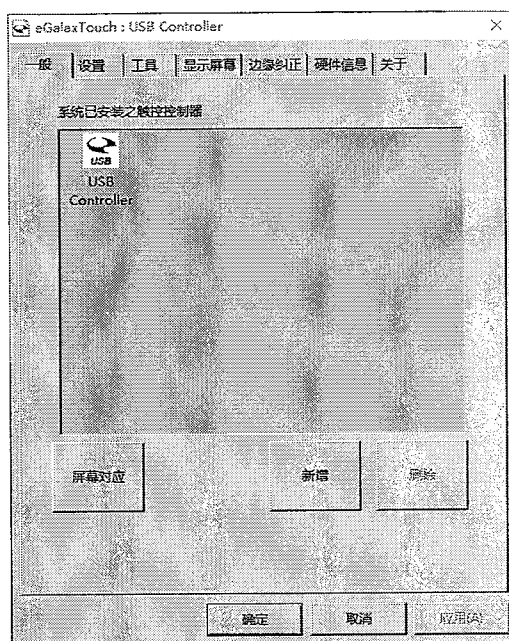


图 3.37 测试软件操作界面图

Fig. 3.37 the testament software interface of the 4-line resistance touch panel based on CuS NNs.

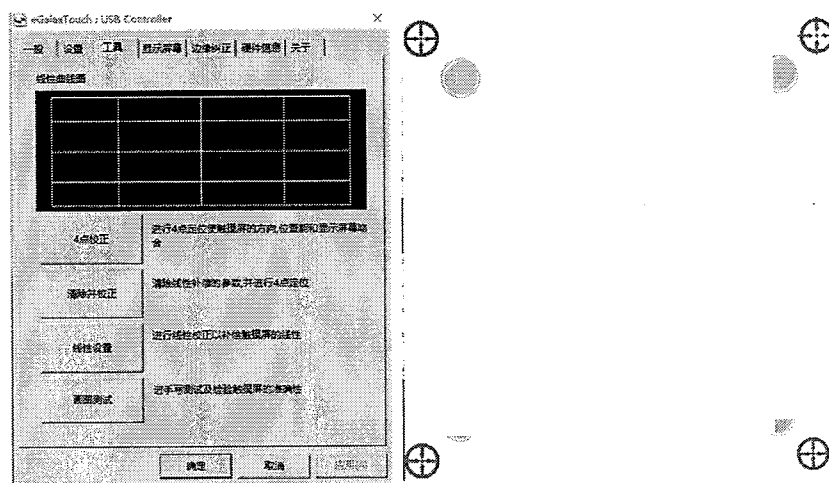


图 3.38 软件界面操作示意图和四点校正示意图

Fig. 3.38 the testament software interface of the 4-line resistance touch panel based on CuS NNs and photographs of the four points testment.

经过四点矫正, 所得结果准确无误之后, 软件操作会进入到图 3.39 所示的操作界面, 在这个界面上, 就可以进行触摸屏的测试了。我们在触摸屏上写明 “BINN”, 电脑屏幕上会同步显示字母 “BINN”, 图 3.39 所示, 测试结果显示, 器件制作成功, 显示字母准确。

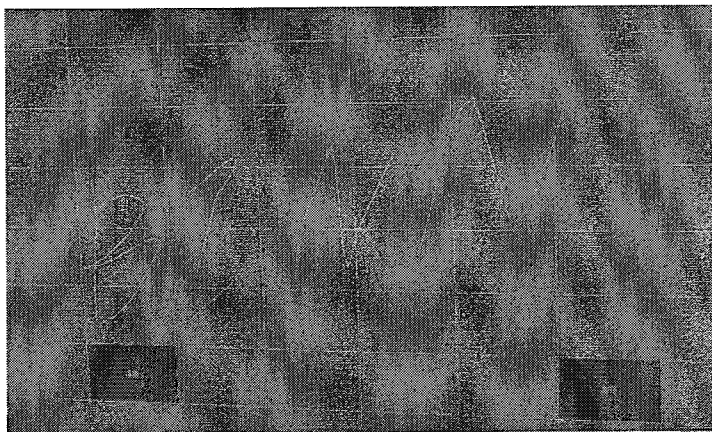


图 3.39 软件界面操作示意图和触摸屏测试图

Fig. 3.39 the photographs of the 4-line resistance touch screen operation fabricated by CuS NN TCEs. A word “BINN” was written on the touch panel.

3.6 本章小结

本章我们设计制备了新型的 CuS 纳米槽网格状透明电极, 探究了该电极的透光率、导电性、机械稳定性、以及在不同的物理、化学环境中的稳定性; 之后将该电极组装成四线电阻式触摸屏, 并对触摸屏的性能进行测试。

首先, 我们通过静电纺丝 PVA 纤维作为牺牲层, 在其上溅射 Cu 导电层, 转移 Cu 纤维到 PET 基底上, 之后浸没在过饱和的 S 粉乙醇溶液中, 生长 CuS 纳米片。通过 SEM、TEM、XRD 以及 Raman 来分析所合成的 CuS 结构和特性。并分析了 CuS 的形貌对于电极导电性能的影响, 以及对于硫化过程中各个不同的阶段也进行了分析。结论: 随着硫化时间加长, 电极的导电性会先增大后减小, 在 CuS 熟化完全后, 电阻值会保持不变。

然后, 我们通过紫外分光光度计、四探针电阻测试仪、3D 位移台来分别测试合成的新型的 CuS 纳米槽网格状透明电极透光率、导电性以及电极的弯折性能, 与传统 ITO 电极进行对比。并通过在极端的化学和物理环境下, 比如 85°C、160 °C、双氧水溶液及不同 pH 值溶液等环境的测试, 探究 CuS 电极的稳定性, 以及硫化反应对

于 Cu 抗氧化性能的影响。结论：硫化反应确实会增加 Cu 电极的稳定性，在上述四个测试中，CuS 电极均获得较好的结果，电阻值变化很小，稳定性很好。

最后，我们成功将这种结构的 CuS 纳米槽网格状透明电极制备成四线电阻式触摸屏，并且通过测试软件，四点检测以及画图检测，均得到良好的反馈。

第4章 柔性 CoS/Au 异质结构、网格状、透明对电极在染料敏化太阳能电池中的应用

4.1 引言

随着全球气候变暖和能源危机,寻找可再生的绿色能源已经迫在眉睫。薄膜敏化太阳能电池(染料敏化太阳能电池或量子点敏化太阳能电池),由于其可以进行卷对卷加工,并且成本低廉,受到了研究人员越来越多的关注。目前,在考虑到染料敏化太阳能电池和量子点敏化太阳能电池的运输、封装和更广泛的应用中,沉积有 ITO 的柔性聚合物基底仍然是替代传统透明导电氧化物硬质基底的首选。虽然 ITO 柔性聚合物薄膜具有良好的导电性和透光性,但是这样的结构也有很多缺点。首先,由于金属铟的稀缺性,导致 ITO 薄膜价格昂贵。此外,ITO 薄膜对于机械应变很敏感,质地较脆,限制了其在柔性电子领域的应用;其次,ITO 在易腐蚀和苛刻的环境中,化学稳定性很差,这给材料的合成和器件的封装造成了较为严重的困扰。

为了解决上述问题,许多可以替代传统 ITO 薄膜的材料被发掘,比如石墨烯、碳纳米管、导电聚合物、金属氧化物多层电极、以及金属纳米线或纳米槽等。其中,金属纳米线或纳米槽具有优异的导电性和透光率,可以被应用在触摸屏、有机光伏器件和有机发光二极管中。但是,此前的工作只停留在了对金属纳米线或纳米槽电极的导电性和透光性的测试中,忽略了其在电解液中的催化活性和化学稳定性以及机械强度的研究。因此需要设计新型结构的电极来满足上述所有的需求,并应用在柔性染料敏化太阳能电池和量子点敏化太阳能电池中。

本章制备了 CoS 纳米棒/Au 的异质结构网格状透明对电极,以及吸附染料和量子点的二氧化钛纳米管阵列/钛薄的光阳极,用以组装底端照射型的柔性薄膜太阳能电池。探究 CoS 纳米棒/Au 异质结构透明电极的导电性和透光率,以及机械稳定性;进一步探究了 CoS 纳米棒/Au 异质结构的对电极对于 S_x^{2-} 离子和 I_3^- 离子的电催化性能的影响;之后,用该电极组装成染料敏化太阳能电池和量子点敏化太阳能电池,并测试其能量转化效率。最后,探究了制备 CoS 纳米棒的溶液的浓度对于电池效率的影响。

4.2 对电极的制备和表征

4.2.1 实验所需材料及设备

电极制备的过程中需要用到化学试剂和仪器设备列如表 4.1 所示：

表 4.1 实验所需化学试剂和设备

Table 4.1 The chemical reactants and equipment for the electrode fabrication

化学试剂/设备名称	厂家	参数/型号
聚乙烯醇 (PVA)	NaBond Tech	10 %wt
氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	西陇化工厂	AR
硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	西陇化工厂	AR
Au 靶	中诺靶材	99.999%
ZnO 靶	中诺靶材	99.999%
静电纺丝	通力微纳	TL-8JNY
磁控溅射	Kurt J. Lesker	PVD 75

4.2.2 溶剂热法制备透明对电极

4.2.2.1 对电极制备的流程图

溶剂热制备纳米材料具有形貌均一，条件容易控制且廉价易操作的特点，为制备形貌均一、比表面积大的纳米材料提供了一种很好的实现途径。另外，静电纺丝作为一种简单操作，可以大量制备低维度纳米材料的方法，为纳米材料形貌的多样性提供了便利的条件。

本文采用静电纺丝制备的 PVA 超细纤维作为牺牲层，磁控溅射镀金(10 min)，作为导电层；磁控溅射 ZnO (10 min)，作为选择性生长的种子层；之后，浸泡在去离子水中，三次，每次 10 min，以移除 PVA 模版纤维；而后在 90 °C 水域条件下，放置在 10×10^{-3} M 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 浓度的溶液中反应 3 小时，得到生长在 Au/ZnO 纳米槽上的 Co_3O_4 纳米棒；最后，将所得的电极浸泡在浓度为 0.01 M 的 Na_2S 溶液中，在 90°C 下反应 12-24 小时，取出所得电极，用去离子水冲洗 3 次，后放入 70°C 的烘箱中，烘干 5 min 取出即可。图 4.1 给出了该对电极整个制备过程中的流程图。

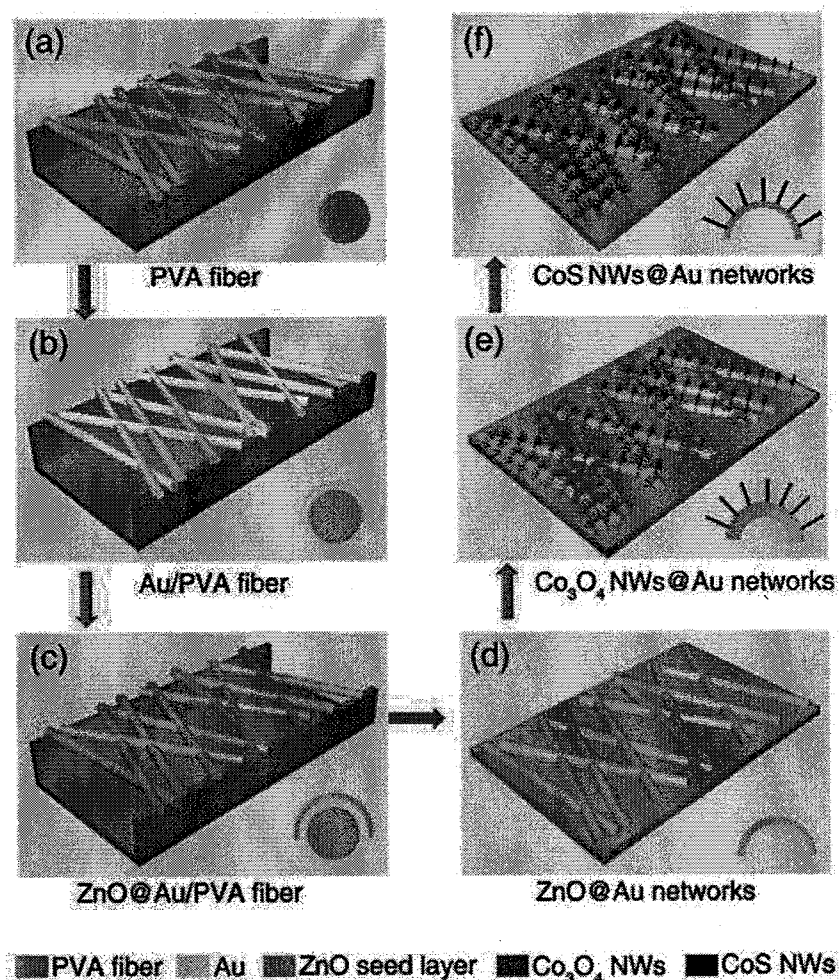


图 4.1 制备异质结构电极的流程图

Fig. 4.1 Schematic illustration of the preparation of the new hybridized electrode.

4.2.2.2 金属网格密度对于电极导电性的影响

本文根据文献调研,在保证静电纺丝工艺状态运转正常,且相同的磁控溅射工艺参数的情况下,在 PET 基底上的纤维层数越多,电极网格的密度越大,相应的电极的电阻越小,透光率越差,如图 4.2 所示。

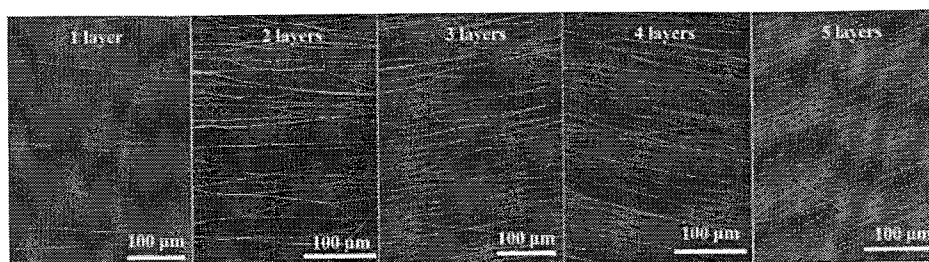


图 4.2 不同层数的 Au 纳米槽网格状结构在 PET 基底上

Fig. 4.2 SEM images of different layers of Au nanotrroughs on the PET.

4.2.3 对电极的形貌与物相分析

有关纳米晶体材料使用 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行分析，光源为 Cu-K α ，扫描模式为 θ -2 θ 联动，实验条件为管压 40KV，管流 40mA，扫描速率 2~4°/min，2 θ 扫描范围 10~80°；形貌表征主要利用冷场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU8020) 观察，并用其能量分散 X 射线分析仪 (IXRF SDD2830-300D) 对样品进行元素分析。利用透射电子显微镜 (TEM, F20) 进行选区衍射和高分辨成像做进一步的表征。

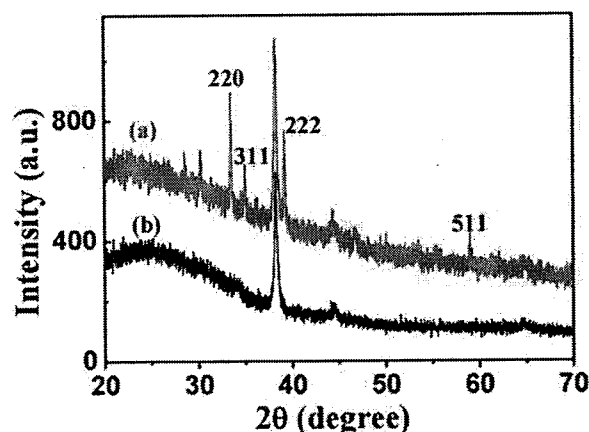

 图 4.3 Au 纳米槽 (黑) 和 Co₃O₄ 纳米棒/Au 异质结网状电极 (红) XRD 图谱

 Fig. 4.3 XRD spectra of (a) Au networks (black curve); (b) Co₃O₄ NWs/Au hybridized networks (red curves)

本论文是基于静电纺丝 PVA 纤维作为牺牲层，在其上溅射 Au 层和 ZnO 层作为选择性生长的种子层，并在其上生长 Co₃O₄ 纳米棒。从图 4.3 中可知，Co₃O₄ 的 XRD 衍射峰 (红) 与标准 PDF 卡号 42-1467 完全吻合，属于纳米晶体 Co₃O₄，表明产物具有良好的结晶性能。而 XRD 图谱中的 Au (黑) 也与其相关位置的特征峰吻合。

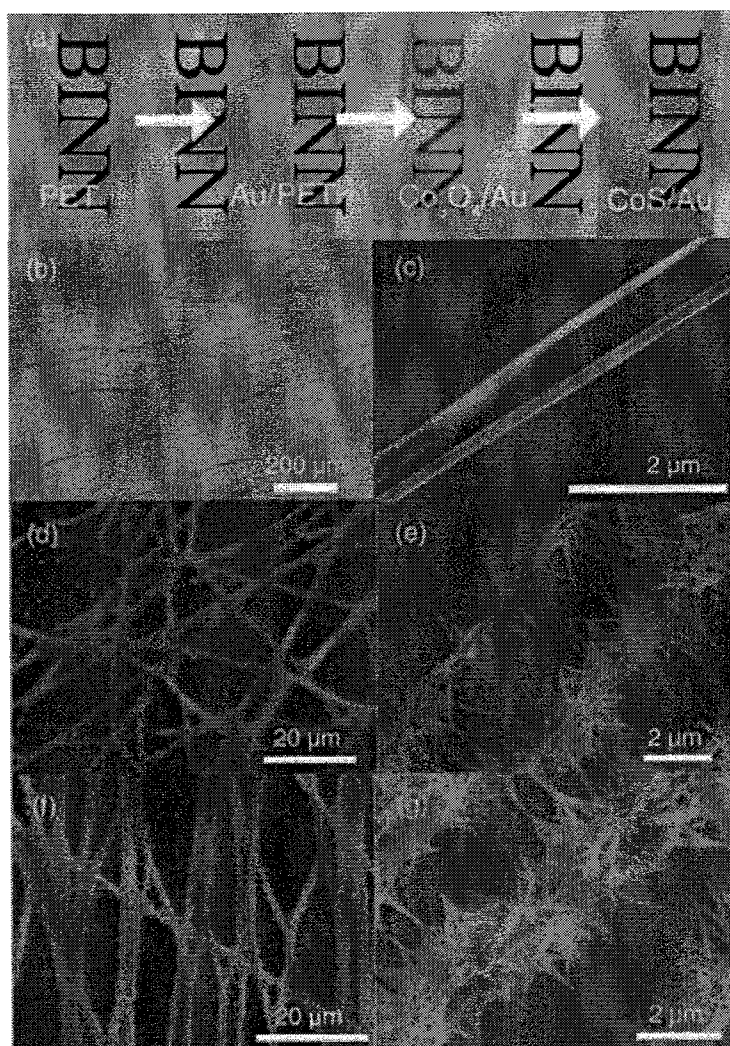


图 4.4 产物 SEM 形貌图像及实物照片

Fig. 4.4 (a) Photographs of the as-fabricated electrodes in different steps. (b, c) the SEM image of as-prepared Au networks in different magnification. (d-g) SEM images of Co_3O_4 NWs/Au and CoS NWs/Au hybridized networks in different magnification, respectively.

图 4.4 (a) 各个步骤之后得到的电极，在 PET 基底上的电极具有很好的透光性。从 (b) 和 (c) 图分别为低倍和高倍下，得到在溶解掉 PVA 后并转移到基底上之后的纳米槽 Au 网状结构，Au 纳米槽结构的直径可以很容易控制 PVA 的直径来调控，通过静电纺丝过程。整个电极的电阻可以通过金属网格的密度，即转移的金属网格的层数进行调控。(d) 和 (e) 图为 Co_3O_4 纳米棒/Au 电极在不同的放大倍率下的 SEM 图。(f) 和 (g) 图为 CoS 纳米棒/Au 电极在不同的放大倍率下的 SEM 图。整个基底选用 PET 主要是考虑到 PET 薄膜的机械性能良好，透光率好，耐弯折，膜厚较薄，

是制备柔性染料敏化太阳能电池对电极基底的首选。此外，选用 PET 基底还便于整个电池的封装和实现卷对卷的加工工艺。

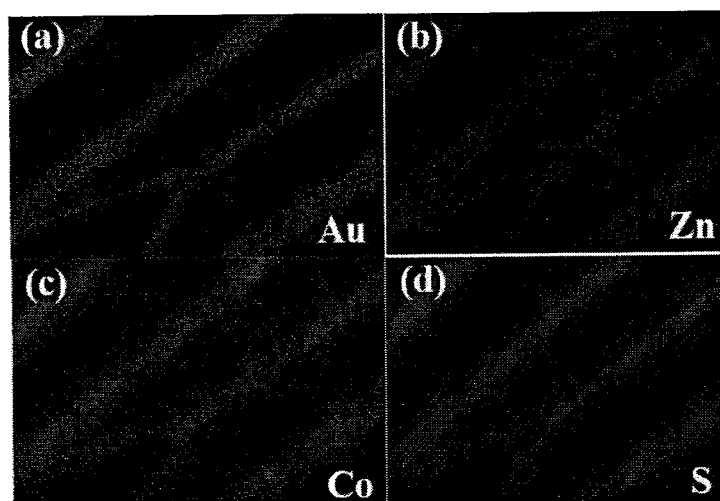


图 4.5 CoS 的 EDX 能谱分析

Fig. 4.5 (a-d) EDX images corresponding elemental mapping of the Au, Zn, Co and S elements, respectively

图 4.5 是 CoS 的 EDX 的能谱分析，CoS/Au 的异质结构电极中的元素分布，并且元素分布很均匀。

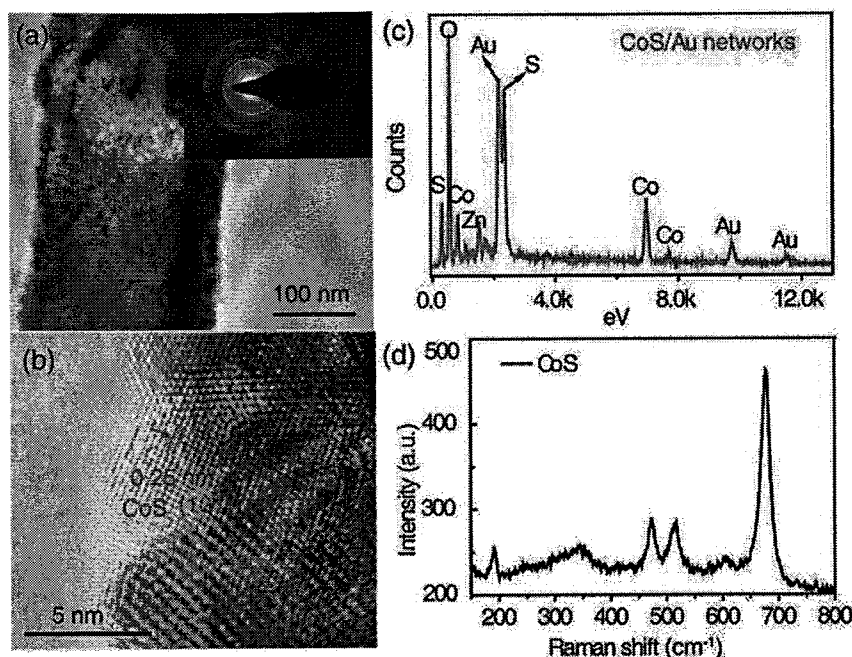


图 4.6 CoS 的 TEM, HRTEM, EDS 和 Raman 光谱

Fig. 4.6 (a, b) TEM and HRTEM images of the CoS NW grown on the Au nanotrough networks by chemical bath deposition, respectively, the inset in (a) is the corresponding SAED pattern; (c, d) EDS and Raman spectrum of CoS NWs/Au hybridized networks.

图 4.6 给出了 CoS 的 TEM、HRTEM、EDS 和 Raman 的图谱。从 (a) 和 (b) 可以看出其晶格间距为 0.25 nm，对应于 (101) 晶面的 CoS 根据 PDF 卡片 (JCPDS42-0826)。相应的在 (a) 中的选取衍射图中有几圈衍射环，说明 CoS 纳米线的多晶状态；在 (c) 中 EDS 图谱说明已经合成的纳米结构含有 Au、Zn、Co 和 S 等。在 (d) 中，Raman 图谱在 190、474、516 和 679 nm 处有尖锐的特征峰，确定所合成的纳米线为 CoS。

结合以上所有的表征分析，我们得出结论：以 PVA 纤维作为牺牲层，在 Au/ZnO 上，通过溶剂热生长 CoS 纳米线结晶性能良好。

4.3 染料敏化和量子点敏化的 TiO₂ 纳米管阵列/Ti 薄的光阳极的制备

在钛薄上制备二氧化钛纳米管阵列需要两步阳极氧化：首先，将清洗干净的钛薄放入到含有质量分数为 0.3% 的 NH₄F 和体积分数为 2% 的去离子水的乙二醇溶液中，在 50V 电压下，反应 9-12 个小时。之后将生长有二氧化钛纳米管阵列的钛薄放入丙酮中超声几分钟，移除已经生长好的二氧化钛纳米管阵列。之后，在相同的溶液中接

着第二步阳极氧化，反应 2-3 个小时，得到排列整齐的二氧化钛纳米管阵列。将阳极氧化的二氧化钛纳米管阵列放置在空气中，在 450℃ 下退火 2 小时，从而提高二氧化钛纳米管阵列的结晶度。为了进一步提高二氧化钛纳米管阵列的比表面积，将已经生长有二氧化钛纳米管阵列的钛薄放在 0.2 M 的 TiCl_4 溶液中，在 70℃ 下反应 30 分钟，紧接着再在 450℃ 退火 30 分钟，得到结晶性高，比表面积大的二氧化钛纳米管阵列。

将制备好的二氧化钛纳米管阵列的光阳极浸泡在含有 0.3×10^{-3} M 的 N-719 染料的乙醇溶液中，浸泡 24 小时后，用乙醇冲洗，自然晾干，就得到了吸附有染料的二氧化钛纳米管/钛薄的光阳极。

将 CdS 和 CdSe 量子点用溶剂热的方法沉积在二氧化钛纳米管阵列上，制备方法如之前文献^[148]中所报道的。

图 4.7 为二氧化钛纳米管阵列的 SEM 的侧视图和顶视图，从图中可以看出二氧化钛纳米管的形貌为中空多孔状，且有较大的比表面积。

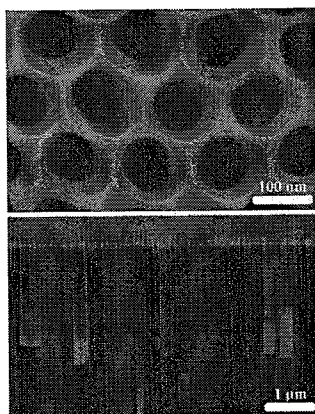


图 4.7 二氧化钛纳米管阵列的顶视和侧视 SEM 图

Fig. 4.7 SEM image of TiO_2/Ti from top view and side view.

4.4 对电极的性能测试和表征

4.4.1 透光率测试

本节我们将讨论 CoS/Au 异质结构柔性透明对电极透光率的测试，所要用到的仪器是紫外可见分光光度计（UV-3600）。我们将电极制备成 2×2 cm 的形状，配合测试仪器夹具的大小，进行标定。

我们测试了传统的 ITO、FTO 电极以及已经获得的 Au、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 、CoS/Au 异质

结构的网格状电极的从 400 nm 到 2000 nm 的透光率。图 4.8 为传统的 ITO、FTO 及 Au、Co₃O₄/Au、CoS/Au 异质结构的网格状电极在 400 nm 到 2000 nm 的透光率。从图中我们可以看出，在近红外波段，从 1000 nm 到 2000 nm 的波段，ITO 和 FTO 电极的透光率明显下降，而已经制备的 Au、Co₃O₄/Au、CoS/Au 异质结构的网格状电极却没有明显变化，这说明在太阳能电池领域，Au、Co₃O₄/Au、CoS/Au 异质结构网格状电极具有全波普范围内的高光透过率，可以应用的范围更加广泛。

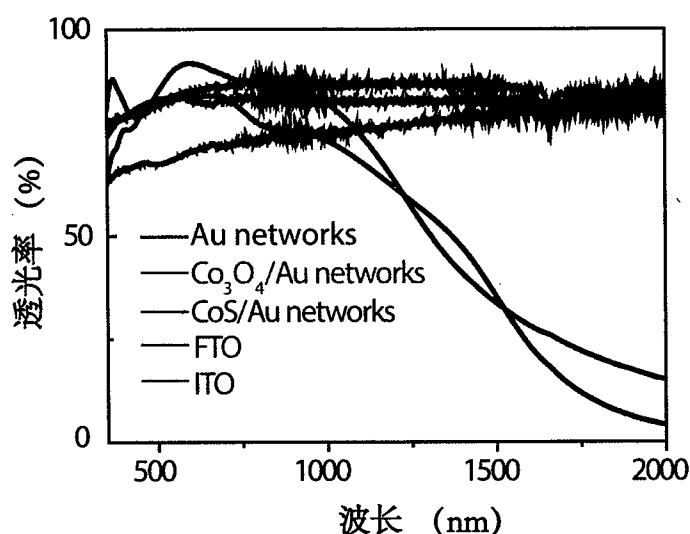


图 4.8 ITO、FTO、Au、Co₃O₄/Au、CoS/Au 电极的透光率测试

Fig. 4.8 the transmittance spectra from 400 to 2000 nm of the Au NN, Co₃O₄/Au NN, CoS/Au NN and commercialized transparent conductive film, like ITO and FTO on the glass

4.4.2 导电性测试

本节我们来讨论 CoS/Au 异质结构柔性透明对电极透光率的测试，所用到的仪器是 Keithley 2100 四探针电阻测试仪，来测试薄膜的面电阻。

我们采取五点法进行测试，在每一个点处测试五次，取五次的平均值，之后再对五点测试的数据进行汇总，取平均值，即为该电极的方阻值。

在透明电极中，通常是需要兼顾电阻值和透光率的，既要满足高度透明的要求又要具有良好的导电性，所以这两个参数经常结合起来进行表征分析。

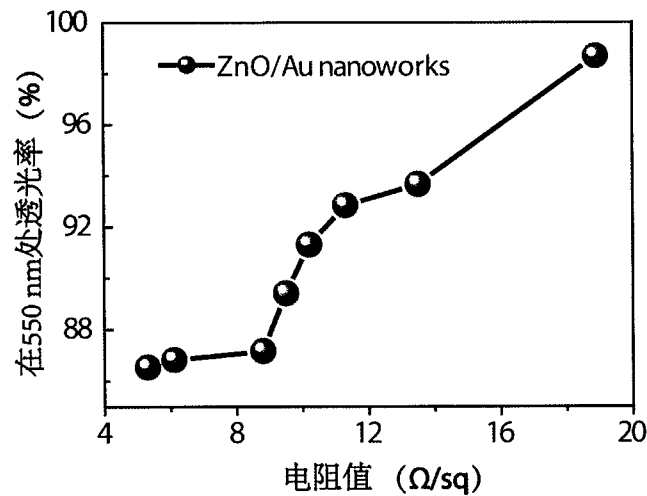


图 4.9 ZnO/Au 纳米槽网格状电极的透光率和方阻值的关系

Fig. 4.9 the sheet resistance versus the transmission (at 550 nm) of ZnO/Au networks.

图 4.9 是 ZnO/Au 纳米槽网格状结构电极的透光率和方阻值的关系,随着方阻值的减小,电极的透光率逐渐增大,这符合渗流理论在纳米线电极中的解释。相比较传统的 ITO 电极, Au 网格状电极具有很好的光电特性,这是制备柔性太阳能电池所必须的^[147]。此外,在 Au 的导电渗流薄膜上选择性生长纳米材料可以制备透明电极。为透明电极领域带来新的研究视角。

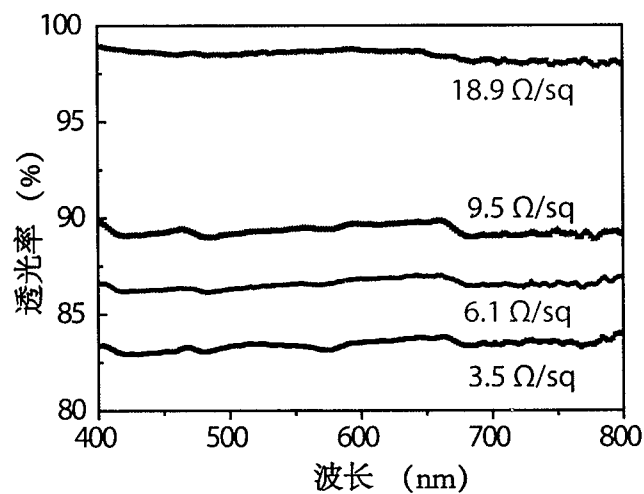


图 4.10 制备的 CoS/Au 的不同方阻值以及在可见光波段的透过率

Fig. 4.10 UV-vis spectra of Au networks on PET substrates

图 4.10 是制备的不同方阻值的 CoS/Au 异质结构柔性透明对电极所对应的在可见光波段的透光率。随着方阻值的增大, CoS/Au 异质结构柔性透明对电极的透光率

逐渐减小。这是因为要想增大 CoS/Au 异质结构柔性透明对电极的方阻值，需要增加金属纳米槽的层数，从而降低了电极整体的透光率。

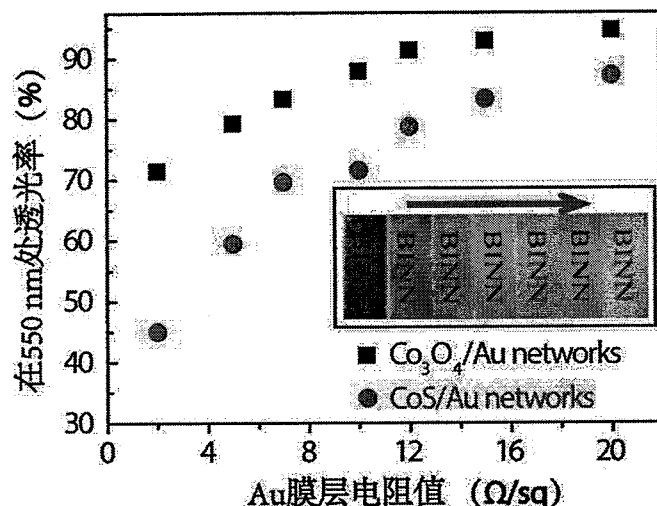


图 4.11 Co₃O₄/Au 异质结构网格状透明电极以及 CoS/Au 异质结构网格状透明电极的透光率和方阻值的关系，其中的插图为 7 个不同方阻值以及透光率的 CoS/Au 异质结构透明电极的实物图片

Fig. 4.11 Sheet resistance versus transmittance (at 550 nm) for corresponding Co₃O₄ NWs/Au and CoS NWs/Au hybridized networks, the inset is photographs of seven different corresponding CoS NWs/Au hybridized network electrodes.

图 4.11 是 Co₃O₄/Au 异质结构网格状透明电极以及 CoS/Au 异质结构网格状透明电极的透光率和方阻值的关系，其中的插图为 7 个不同方阻值以及对应的透光率的 CoS/Au 异质结构透明电极的实物图片。在 550 nm 波长下，Co₃O₄/Au 和 CoS/Au 异质结构电极的透光率均随着 Au 网络电极的电阻值的增加而增加。在图 4.11 中的插图显示随着 Au 网格状电极的电阻值的增加，其电极的透光率也在发生变化，从左到右，电阻值依次增大，透光率逐渐增加。

4.4.3 弯折性测试

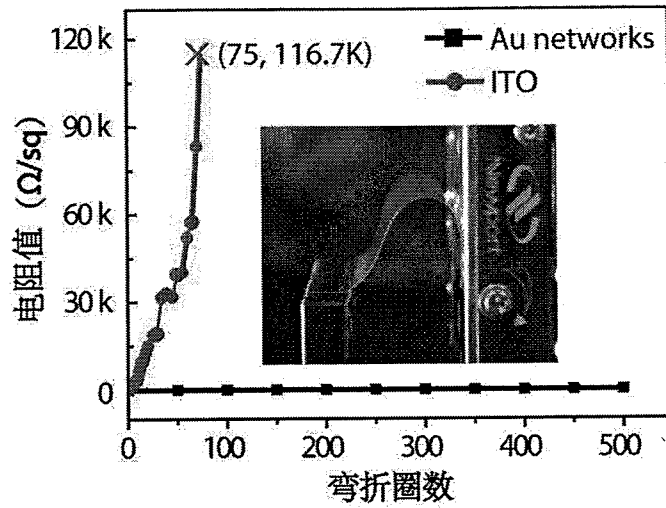


图 4.12 ITO 电极以及 Au 网络状电极的弯折性测试

Fig. 4.12 the sheet resistance versus bending numbers of Au network and ITO on the PET film.

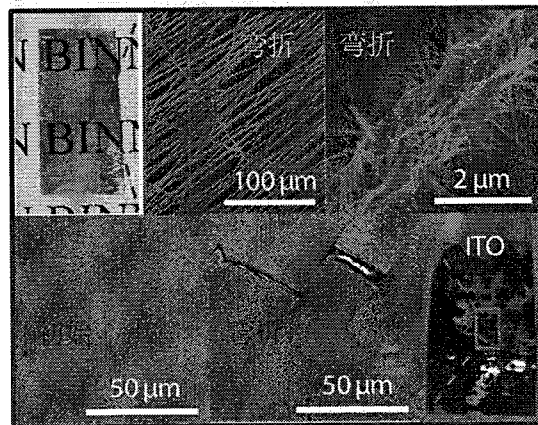


图 4.13 CoS NWs/Au 异质结构网络状电极和 CoS NWs/ITO 薄膜的弯折性测试对比的 SEM 图以及实物照片

Fig. 4.13 the photographs and SEM images before and after 500 bending cycles of the CoS NWs/Au hybridized networks and CoS NWs/ITO films, respectively.

图 4.12 是 ITO 电极及 Au 纳米槽网络状电极的弯折性测试。Au 纳米槽网络状电极以及 CoS 纳米线薄膜具有很好得机械强度，通过在 3D 位移台上的弯折测试，可

可以看到,在弯折半径为 0.25 cm 弯折 500 次之后,Au 纳米槽网格状薄膜的电阻没有发生明显的变化;而 ITO 电极在经历 500 次的弯折测试之后,电阻值显著增加。进一步研究表明,相比于传统的 ITO 薄膜上,生长在 Au 纳米槽上的 CoS 纳米线也具有很好的机械强度。图 4.13 是 CoS NWs/Au 异质结构网格状电极和 CoS NWs/ITO 薄膜状电极的弯折性测试前后对比的 SEM 图。生长在 Au 纳米槽网格状上的 CoS 纳米线的机械性能要远远优于生长在 ITO 薄膜上面的 CoS 纳米线的机械性能。生长在 ITO 薄膜上面的 CoS 纳米线在弯折测试 500 圈之后,大面积脱落,从图中的照片中可以看到;而生长在 Au 纳米槽网状结构的 CoS 纳米线则基本保持不变,说明其电极的机械稳定性好。由于极大地减小了材料的维度,使得纳米线或者纳米槽异质结构展现出很好的弹塑性,可以承受更大程度的机械形变而不发生断裂;而薄膜则在施加很小应力的情况下,发生较大程度的形变。

本节我们主要研究了 CoS/Au 异质结构网格状电极的透光率、导电性以及机械稳定性的测试,从上述的分析中可以得出结论,由于 Au 纳米槽构筑的结构使得 CoS/Au 具有很好的透光性、导电性和机械稳定性。相比于传统的 ITO、FTO 电极,具有更广泛的波普透过范围,使得电极的应用领域更加广泛;而在导电性方面,能够和传统的 ITO、FTO 电极的性能相媲美;在机械稳定性方面,新型的异质结构电极,由于在单位尺度上缩小到微纳米的维度,使得整个电极的机械稳定性增强,相比于传统的薄膜电极具有更大的优势。

4.5 电化学催化性能的测试

4.5.1 在 S_x^{2-} 电解液中的电化学催化性能测试

为了进一步探究 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极的电催化性能,循环伏安曲线(CV)和电化学阻抗图谱(EIS),分别在 S_x^{2-} 电解液和 I_3^- 电解液中进行了测试。

我们分别使用了传统的 Pt 电极、Au networks 和新型的 CoS/Au 异质结构网格状透明电极,在含有 0.5 M Na_2S 、0.2 M S 以及 0.2 M KCl 的甲醇溶液(甲醇:水体积比为 3:7)作为电解液,测试装置为 Autolab 电化学工作站,以 50 mV/s 的扫速进行扫描。采用三电极体系,即 Pt 电极作为工作电极、制备的三种电极分别作为对电极、以及甘汞电极作为参比电极来进行循环伏安曲线和 EIS 阻抗图谱的测试。EIS 阻抗图谱通过一个 Autlab 模型 PGSTST 30 (ECOChemie B.V.),以及频率分析模块(Autlab,

Eco-Chemie), 其频率为 100 kHz 到 0.1 Hz, 相应的直流电压为 10 mV。用等电流模型来分析 Nyquist 图谱以及得到 R_{ct} 的值。

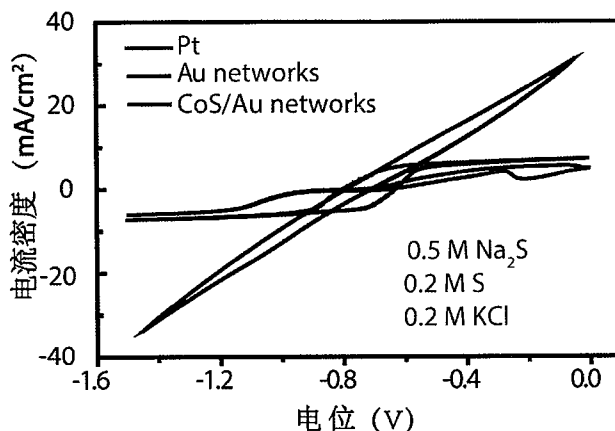


图 4.14 Pt/FTO、Au networks 和 CoS NWs/Au 异质结构的纳米槽网格状对电极在 S_x^{2-} 电解液中的循环伏安曲线

Fig. 4.14 Cyclic voltammetric curves of Pt/FTO, Au networks and CoS NWs/Au networks electrodes in S_x^{2-} electrolyte, respectively.

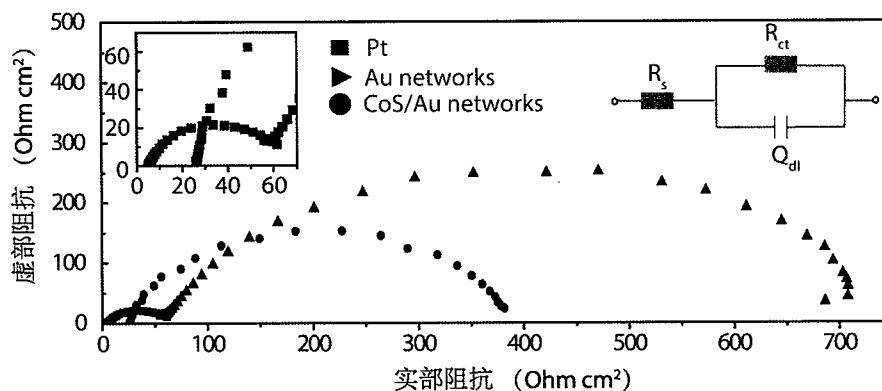


图 4.15 Pt/FTO、Au networks 和 CoS NWs/Au 异质结构纳米槽网格状对电极的 S_x^{2-} 电解液的电化学阻抗图谱

Fig. 4.15 Nyquist plots of Pt/FTO, Au networks and CoS NWs/Au hybridized networks electrodes in S_x^{2-} electrolyte, respectively.

图 4.14 是 Pt/FTO、Au networks 和 CoS NWs/Au 异质结构的纳米槽网格状对电极在 S_x^{2-} 电解液中的循环伏安曲线。在对电极表面的再生过程中, 处于氧化态 S_x^{2-} 离子获得电子还原为 S^{2-} 。从图中可以看出 CoS NWs/Au 异质结构纳米槽网格状对电极的电流密度相比 Pt 和 Au 网格状电极要高出很多, 说明 CoS 纳米线对于 S_x^{2-} 离子具有

很高的催化活性。进一步用 EIS 阻抗法检测对电极的电催化活性,图 4.15 是 Pt/FTO、Au networks 和 CoS NWs/Au 异质结构的纳米槽网格状对电极在 S_x^{2-} 电解液中的电化学 EIS 阻抗图谱。经过等效电路拟合,从表 4.1 中可以看出,CoS NWs/Au 异质结构的纳米槽网格状对电极的 R_{ct} 为 $62.2 \Omega \text{ cm}^2$, 相比于 Au 的 $702.6 \Omega \text{ cm}^2$, 与在循环伏安曲线中所得到的还原电流值趋势相吻合。因此,综合上述两种测试方法,CoS NWs/Au 异质结构的纳米槽网格状对电极在 S_x^{2-} 电解液中具有良好的电催化活性。

4.5.2 在 I_3^- 电解液中的电化学催化性能测试

我们进一步研究了 CoS/Au 异质结构网格状对电极在 I_3^- 电解液中的电催化活性,同样使用循环伏安曲线和 EIS 阻抗谱进行测试。

我们分别使用了 Au networks、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 和新型的 CoS/Au 异质结构网格状透明导电,在含有 $10.0 \times 10^{-3} \text{ M LiI}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M I}_2$ 以及 0.1 M LiClO_4 的乙腈溶液作为电解液,测试的装置为 Autolab 电化学工作站,以 50 mV/s 的扫速进行扫描。采用三电极体系:Pt 电极作为工作电极、制备的三种电极分别作为对电极、以及甘汞电极作为参比电极,来进行循环伏安曲线和 EIS 阻抗图谱的测试。EIS 阻抗图谱通过一个 Autlab 模型 PGSTST 30 (ECOChemie B.V.), 以及频率分析模块 (Autlab, Eco-Chemie), 其频率为 100 kHz 到 0.1 Hz , 相应的直流电压为 10 mV 。用 Z-view 软件进行等电流模型来分析 Nyquist 图谱以及得到 R_{ct} 的值。

图 4.16 是 Au networks、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 、CoS/Au 异质结构纳米槽网格状对电极的 I_3^- 电解液的循环伏安曲线。CoS/Au 对于 I_3^- 离子具有很高的氧化还原电流密度,相比于 Au networks 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 电极;所以,CoS/Au 具有很好的电催化活性。为了进一步探究 CoS/Au 电极在 I_3^- 电解液中的电催化反应动力学,我们进行了进一步的 EIS 阻抗谱测试。图 4.17 是 Au networks、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 、CoS/Au 异质结构纳米槽网格状对电极的 I_3^- 电解液的 EIS 阻抗图谱,从图中可以看出,CoS/Au 具有很好的电化学催化性能,与循环伏安曲线相吻合。

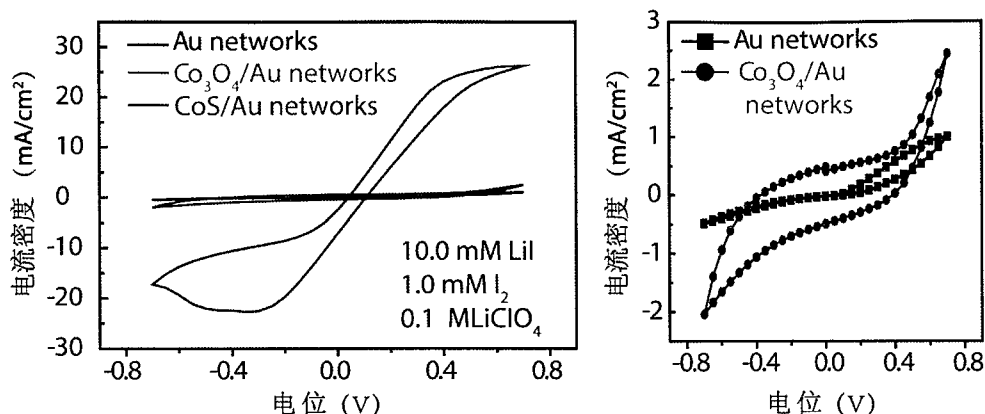


图 4.16 Au networks、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 和 CoS/Au 异质结构纳米槽网格状对电极的 I_3^- 电解液的循环伏安曲线

Fig. 4.16 Cyclic voltammetric curves of Au networks, Co_3O_4 NWs/Au, CoS NWs/Au networks electrodes in I_3^- electrolyte, respectively.

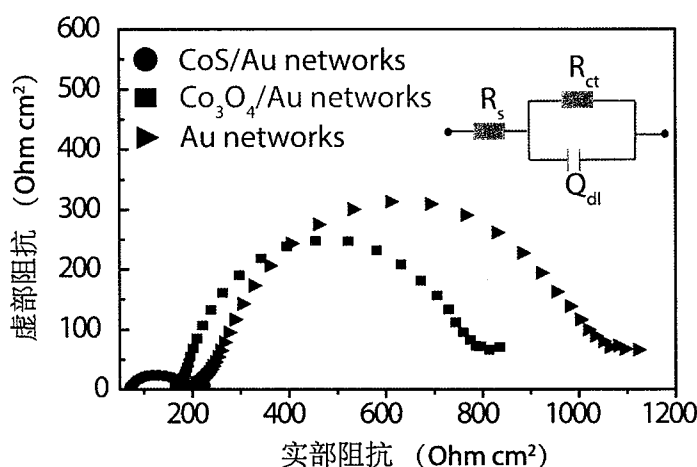


图 4.17 Au networks、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 和 CoS/Au 异质结构纳米槽网格状对电极的 I_3^- 电解液的 EIS 阻抗图谱

Fig. 4.17 Nyquist plots of Au networks, Co_3O_4 NWs/Au, CoS NWs/Au networks electrodes in I_3^- electrolyte, respectively.

本节我们探究了 CoS/Au 异质结构网格状对电极在 S_x^{2-} 电解液和 I_3^- 电解液中的电催化性能, 通过循环伏安曲线和 EIS 阻抗图谱对电极进行了测试。CoS 纳米棒具有较大比表面积, 相对于 Au networks 和传统的 Pt 电极, 提供了更多的供离子氧化还原的位点。此外, 本身具备优良的电催化活性, 使得其在电催化 S_x^{2-} 和 I_3^- 离子具有优异的表现。通过循环伏安曲线的氧化还原峰以及电流密度, EIS 阻抗图谱的模

拟等效电路接触电阻的值,可以很明显得出结论: CoS/Au 异质结构网格状对电极具有很良好的电化学催化性能,具有很大的应用潜能被用在量子点敏化电池和染料敏化电池中。

4.6 染料敏化及量子点敏化太阳能电池的组装和测试

4.6.1 电池组装

本节我们讨论染料敏化及量子点敏化柔性太阳能电池的组装。制备好的二氧化钛纳米管阵列的钛薄浸泡在 N-719 的染料中,浸泡时间为 24 小时,作为光阳极备用。对于 CdS 和 CdSe 量子点沉积在二氧化钛纳米管阵列的钛薄上^[148],作为光阳极备用。

将先前制备好的传统的 Pt 电极、Au network、Co₃O₄/Au 以及 CoS/Au 作为对电极,用 25 μm 厚的热封膜 (SX1170-25; Solaronix Co.) 作为粘附层,将其与已经制备好的吸附染料的光阳极或是吸附量子点的光阳极粘合,形成闭合空间。之后将配好的 S_x^{2-} 电解液和 I_3^- 电解液沿着预留空隙注射到制备好的电池中,进行测试。

图 4.18 是柔性太阳能电池组装示意图,图 4.19 是已经组装好的柔性太阳能电池的实物图。

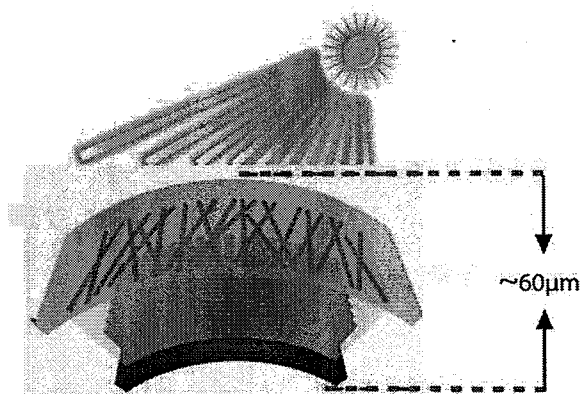


图 4.18 柔性太阳能电池的示意图

Fig. 4.18 Schematic illustration of fabricated flexible solar cells



图 4.19 柔性太阳能电池的实物图

Fig. 4.19 Photographs of fabricated flexible solar cells

4.6.2 电池的测试

本实验采用的是模拟太阳能光源 (SOLO22A, CROWTECH), 用 AM 1.5 倍的滤光片来模拟标准太阳能光谱。单色光量子产率的测试主要是在单色仪 (Oriel, Model:74125) 上完成的。

4.6.3 量子点敏化太阳能电池测试

图 4.20 是基于 Pt、Au networks 和 CoS/Au 异质结构网格状对电极量子点太阳能电池的 J-V 特性曲线。这几组电池的性能参数均列在表 4.1 中, 如表 4.1 所示,

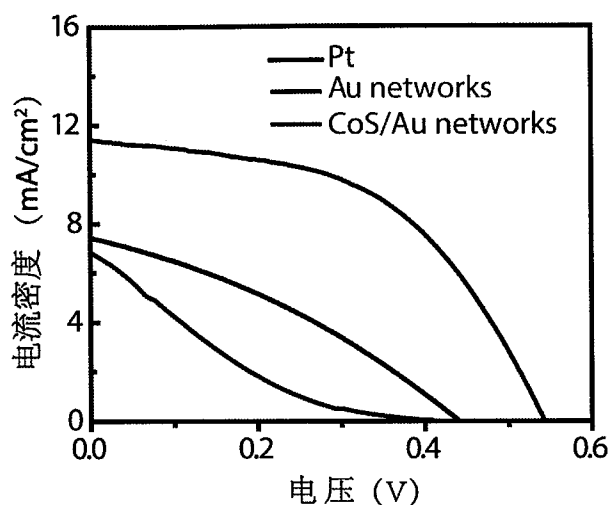


图 4.20 基于 Pt、Au networks、CoS/Au 异质结构网格状对电极量子点太阳能电池的 J-V 曲线

Fig. 4.20 J-V curves of QDSSCs with Pt, Au networks and CoS/Au networks as CEs.

表 4.1 柔性量子点电池的光伏特性参数

Table 4.1 Photovoltaic parameters of the flexible QDSSCs using different CEs.

对电极名称	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	PCE [%]	FF
Pt	7.42	0.44	1.08	0.33
Au networks	6.72	0.41	0.44	0.16
CoS/Au	11.40	0.54	3.13	0.51

从上表 4.1 中可以看出基于 CoS/Au 异质结构网格状对电极组装的量子点电池的能量转换效率达到了 3.13%，而相比于传统的 Pt 电极，其能量转化效率仅为 1.08%。可以说明由于 CoS/Au 具有良好的电催化性能，所以其电池的转化效率会比传统的 Pt 电极高。此外，由于 Au 的导电性明显优于 Pt，而且 CoS 纳米棒除了具有良好的电催化性能之外，其结构的比表面积也比较大，提供了与电解液接触的更大的接触面积，而传统的 Pt 电极，只有表面一层颗粒与电解液接触，所以电池的效率 and 催化性能会远小于我们所设计的新型电极。

4.6.4 染料敏化太阳能电池的测试及最优效率的探究

我们将基于 CoS/Au 异质结构网格状对电极组装的染料敏化太阳能电池的效率进行了测试。

为了进一步探究 CoS 纳米棒的形貌对于染料敏化太阳能电池效率的影响，我们首先探究了在不同的浓度 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液下，CoS 纳米棒的形貌。

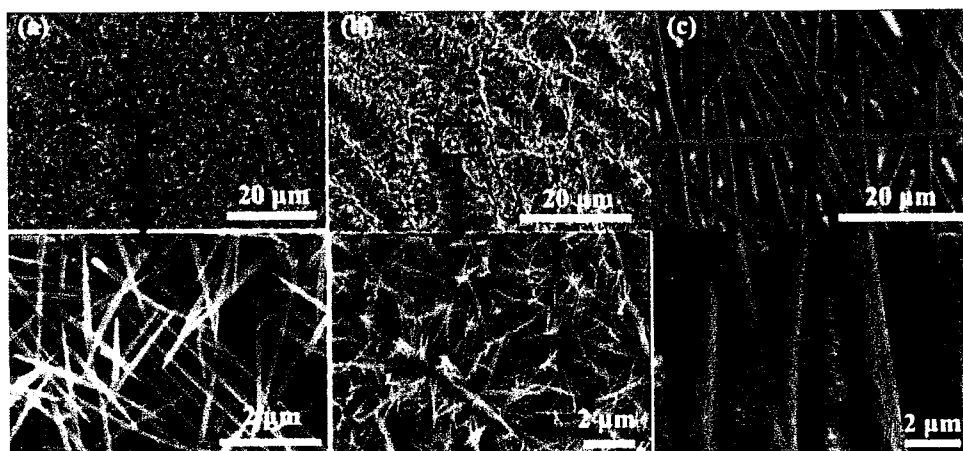


图 4.21 0.15 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 Au 纳米槽以及在 ZnO/Au 纳米槽上生长的 CoS 纳米棒的 SEM 图、0.1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 ZnO/Au 纳米槽上生长 CoS 纳米棒的 SEM 图

Fig. 4.21 different magnification SEM images of Co_3O_4 NWs grown on Au networks and ZnO/Au networks substrate in different growth conditions: (a) 0.15 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.15 M urea on Au networks substrate; (b) 0.15 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.15 M urea on ZnO layers/Au networks substrate; (c) 10 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10mM urea on ZnO/Au networks substrate.

图 4.21 为不同 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度下，生长出的 CoS 纳米棒的形貌，随着 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度增大，CoS 纳米棒生长得越密集，整体电极的透光性也就越差。所以应该选择适当浓度的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液，既不能浓度过高，电极不透光，也不能浓度太低，电极的催化性能不够。

我们根据生长的相貌图片，选择了三个不同的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度，并分别用这三个浓度的溶液生长 CoS 纳米棒，得到的电极进行组装，并进行效率测试。

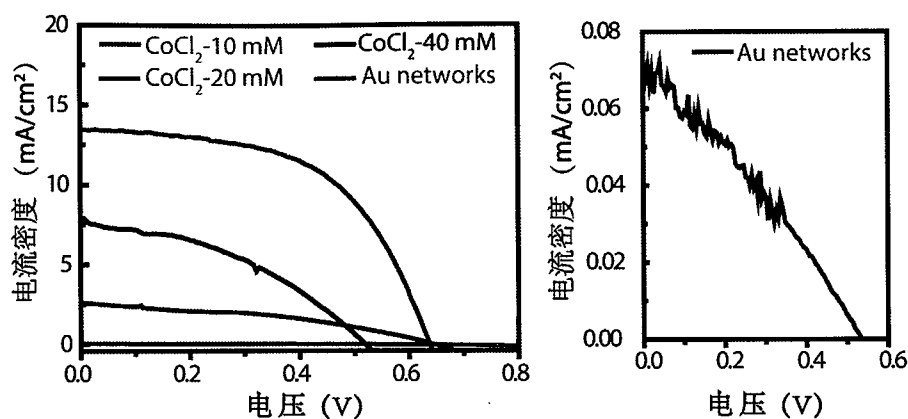
图 4.22 不同浓度的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度下生长的 CoS 纳米棒的电池效率曲线

Fig. 4.22 J-V curves of DSSCs with Au networks and CoS NWs/Au networks as CEs, respectively.

图 4.22 是不同浓度的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液生长出的 CoS 纳米棒所组装电池的测试效率，相应的染料敏化太阳能电池的光伏参数列在表格 3.2 中。当 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为 $20 \times 10^{-3} \text{ M}$ 时，染料敏化太阳能电池的效率最高，为 4.73%。而其他浓度的溶液所得到的效率并没有那么高，所以 $20 \times 10^{-3} \text{ M}$ 浓度的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液为最适宜的 CoS/Au 电极的制备浓度。

表 4.2 异质结对电极的柔性染料敏化太阳能电池的光伏特性参数

Table 4.2 Photovoltaic parameters of the flexible DSSCs using different CEs.

对电极名称	$J_{sc} [\text{mA}/\text{cm}^2]$	$V_{oc} [\text{V}]$	PCE [%]	FF
$\text{CoCl}_2 \ 40 \times 10^{-3} \text{ M}$	7.87	0.52	1.08	0.39
$\text{CoCl}_2 \ 20 \times 10^{-3} \text{ M}$	13.35	0.64	4.73	0.55
$\text{CoCl}_2 \ 10 \times 10^{-3} \text{ M}$	2.61	0.64	0.64	0.25
Au networks	0.06	0.53	0.01	0.31

图 4.23 为不同浓度下的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生长得到的 CoS/Au 电极组装电池所得到的 IPCE 的谱图，从图中可以看出浓度为 $20 \times 10^{-3} \text{ M}$ 浓度的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液所得到的电极组装成电池的 IPCE 值最大，符合结论。

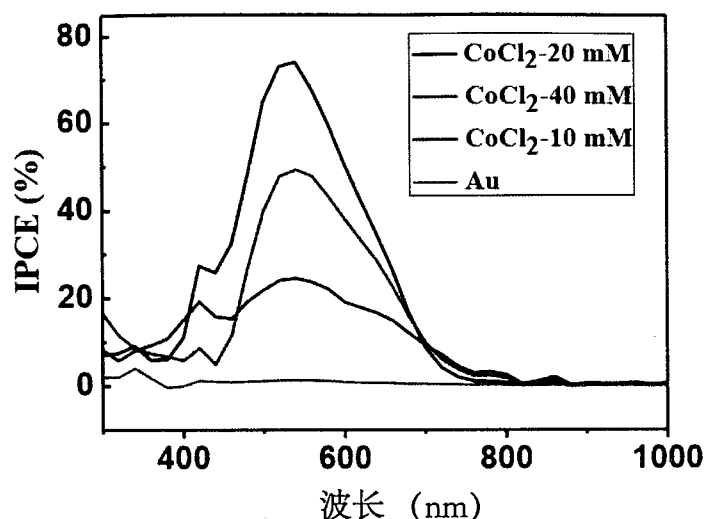


图 4.23 不同浓度下的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液生长 CoS 纳米棒组装电池的到的单色光电转化效率

Fig. 4.23 IPCE spectra of the DSSCs using Au networks and three different CoS NWs/Au hybridized networks as counter electrodes synthesized in different initial concentrations of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mM, 20mM and 40 mM), respectively.

4.6.5 染料敏化太阳能电池弯折性能测试

本节主要研究基于 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极组装成的柔性染料敏化太阳能电池的弯折性能测试。现在随着科技的发展，要求可穿戴设备的电源能够脱离传统的锂电池或者铅蓄电池，而使用清洁能源，比如太阳能、风能等。所以基于这部分现实应用的需求，染料敏化太阳能电池由于具有易加工制备，大规模生产的特点，而且很容易实现柔性化等特点，被越来越多的研究人员关注。

我们设计的新型结构对电极具有制备简单，转化效率高等特点，所以进一步探究其组装电池后电池的弯折性能来判断其是否可以作为柔性电子器件的电源。

图 4.24 是基于 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极的弯折性测试图，在图中给出了转化效率和填充因子随着弯折圈数的变化。可以看出电池在弯折过程中，效率变化范围很小，在弯折 200 圈时，效率仅有 8% 减小。而填充因子的变化并不明显，随着弯折圈数在上下波动，并没有大幅度减小。图 4.25 是基于 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极的弯折性测试的 IPCE 谱图，在测试 IPCE 时，随着弯折次数的加大，IPCE 谱图并未出现明显的变化，也说明电池整体的机械性能很好，适用于作为柔性电子器件的电源。

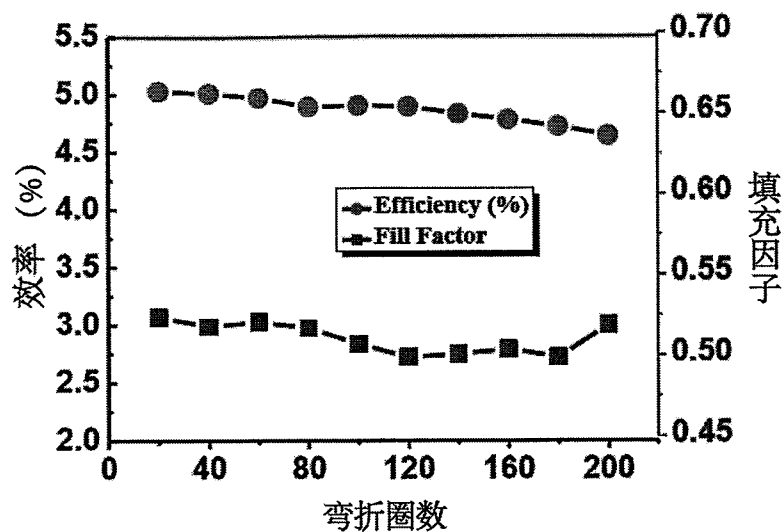


图 4.24 基于 CoS/Au 异质结构网格状透明导电对电极的弯折性测试，给出了转化效率和填充因子随着弯折圈数的变化图

Fig. 4.24 The conversion efficiencies and the fill factors of the CoS NWs/Au networks based DSSC in the numbers of bending test.

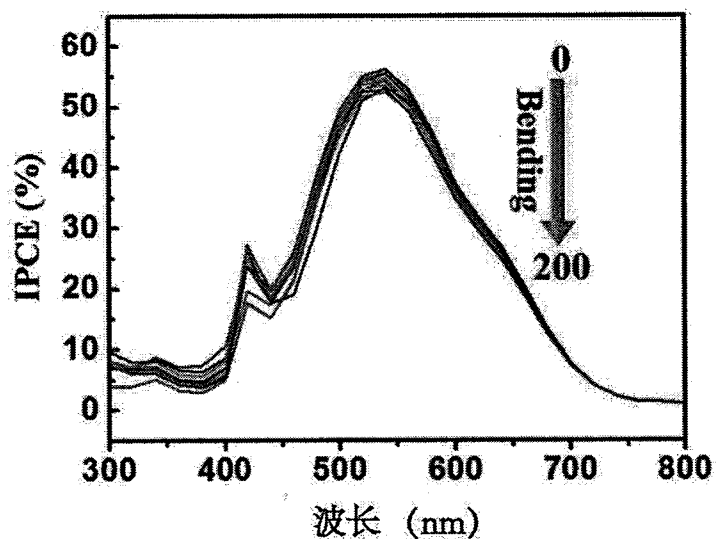


图 4.25 基于 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极的弯折性测试的 IPCE 谱图

Fig. 4.25 the IPCE spectra of the CoS NWs/Au networks based DSSC in the numbers of bending test.

4.7 本章小结

本章主要目的是设计新型结构的 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极，探究该电

极的透光率、导电性、可弯折性、稳定性、以及电化学催化性能等，以及组装成染料敏化太阳能电池和量子点敏化太阳能电池，测试其电池效率以及电池弯折性能。

首先，我们通过静电纺丝 PVA 纤维作为牺牲层，在其上溅射 Au 导电层，以及 ZnO 种子层，之后在 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中生长 Co_3O_4 纳米线，然后在 Na_2S 溶液中生长 CoS 纳米棒。通过 SEM、TEM、XRD 以及 Raman 来分析所合成的物质结构和特性。通过上述分析可知，所合成的 CoS 纳米棒有很好的结晶性能。

然后，我们通过紫外分光光度计、四探针电阻测试仪、3D 位移台来分别测试合成的新型结构的 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极的透光率、导电性以及电极的弯折性能。所制备的新型结构的 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极具有良好的透光率、导电性以及抗弯折性能。

而后，我们使用 Autolab 电化学工作站，测试了电极的循环伏安曲线以及 EIS 阻抗图谱，发现 CoS 纳米棒具有优异的电化学催化性能，相比于传统的 Pt 电极以及 Au 网格状电极，有很高的氧化还原峰，并且接触电阻 R_{ct} 阻值很小。

最后，我们成功将这种新型结构的 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极组装成染料敏化太阳能电池和量子点敏化太阳能电池。以二氧化钛纳米管阵列钛薄为光阳极，使用 N-719 染料，并且应用传统的 Pt、Au 网格状、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 、CoS/Au 等作为对电极。根据电池的种类分别使用 S_x^{2-} 电解液和 I_3^- 电解液。在电池组装完后，我们又对电池的效率、相关的光伏参数以及单色光的光电转换效率进行了测试。我们最后得出结论，新型结构的 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极具有很好的电催化性能，其所组装的量子点太阳能电池的效率可以达到 3.13 %，相比于传统 Pt 电极（1.08 %）要高；然后对于新型结构的 CoS/Au 异质结构网格状透明对电极的染料敏化太阳能电池的能量转化效率为 4.73 %；并进一步探究了合成过程中的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度对于电池效率的影响，最终确定 $20 \times 10^{-3} \text{ M}$ 为最优浓度。对于电池弯折性能进行了测试，在弯折 200 圈后，效率和 IPCE 没有明显的变化，说明电池的抗弯折性能良好，可以用于柔性电子器件的电源。

第5章 CuS 纳米片、网格状透明对电极在非铂及非透明导电氧化物的柔性染料敏化太阳能电池中的应用

5.1 引言

随着智能、轻型、可穿戴电子产品的快速发展,柔性甚至是可折叠能源捕获和供应设备越来越受到科研人员和制造技术的关注。作为一种环境友好的能源,染料敏化太阳能电池,由于其较高能源转换效率和低廉的成本已经引起了研究人员的极大兴趣。近年来,许多研究都在围绕着如何将硬质基底的太阳能电池变成成本更低,卷对卷大规模生产的柔性染料敏化太阳能电池。在电池的制备过程中,高结晶质量的光阳极经常需要高温退火过程,而这是一个主要阻碍染料敏化太阳能电池柔性化应用的难题。由于高温的限制,很多柔性基底材料不能使用。

为了解决这个问题,底端照射型结构,即采用耐高温的金属薄膜用来做光阳极,采用可以透光的聚合物作为对电极的基底,已经被广泛采用。尽管许多研究成果致力于提高染料敏化太阳能电池的柔性,但是仍有三个问题需要被解决:首先,电极的柔性需要被进一步提高。其中使用最为广泛的 ITO 质地较脆,而且其导电性对于机械应变比较敏感,阻止了它进一步大规模应用在柔性电子器件中。其次,高透光率和导电性,并且具有良好电催化性能的电极仍然不容易实现。尽管 Pt 和大多数碳基对电极对于三价碘离子具有良好的电催化性能,但是它们的透光性并不是很理想,碳黑电极为 $\sim 14.47\text{ }\mu\text{m}$ 、碳纳米管为 $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、石墨烯为 $\sim 9\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度,均较厚。第三,铂电极和 ITO 等透明导电氧化物基本上占了整个染料敏化太阳能电池成本的 40%以上,而且由于 In 的稀缺性,对染料敏化太阳能电池的大规模应用带来很大的限制。

本章主要目的是设计和制备一种既能取代 Pt 又能取代 ITO 的透明对电极,并探究其对于三价碘离子的电催化能力以及组装电池的效率。因此,我们首先需要设计制备一种新型结构的柔性透明电极,通过静电纺丝技术以及溶剂热合成对电极,测试其透光率和导电性;然后,通过 Autolab 电化学工作站测试其电催化性能;最后,组装成底端照射型染料敏化太阳能电池并测试其效率,以及在弯折 200 圈后,效率的变化。

5.2 对电极的制备、表征及基本性能测试

5.2.1 实验所需材料及设备

本章实验制备过程中需要用到的化学试剂及纯度列于表 5.1 所示。另外，样品的形貌表征使用冷场发射扫描电子显微镜（FESEM, Hitachi SU8020）。

表 5.1 实验需要的化学试剂及其纯度

Table 5.1 The chemical reactants for the fabrication and related purity level.

试剂名称	厂家	纯度
PVA	NaBond Tech	10 %wt
乙醇	北京化工厂	AR
靶材 Cu	中诺新材	99.999%
S	西陇化工厂	AR

5.2.2 制备流程

我们使用静电纺丝以及溶剂热结合的方法制备 CuS 纳米片网格状透明电极，制备的流程图如图 5.1。静电纺丝 PVA 纤维在 Al 支架上，然后溅射 Cu，功率 100 W，时间为 20 min，气体流量为 0.25 sccm；之后浸没到含有硫粉的 0.01 M 饱和的乙醇溶液中进行硫化，反应时间为 24 小时，使 Cu 完全硫化，之后取出，用乙醇冲洗，放入烘箱 3 min 取出即可。

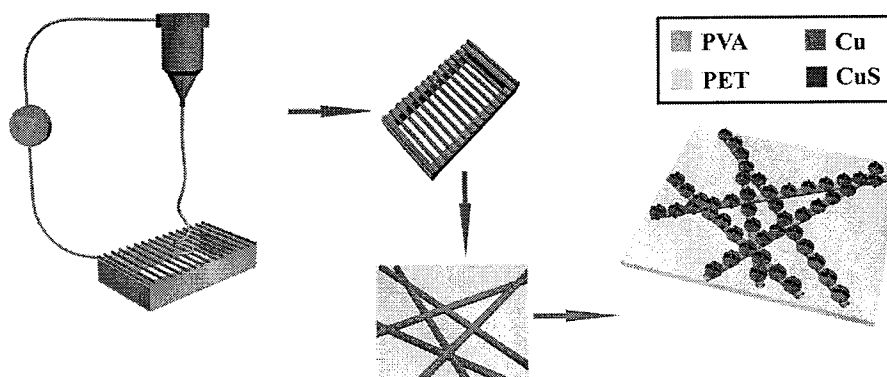


图 5.1 CuS 纳米片网格状透明电极的制备流程图

Fig. 5.1 the schematic illustration of CuS NS networks transparent conductive electrode.

图 5.2 为 Cu 纳米凹槽的断面和光镜图，我们可以看到纤维之间的连接的节点。图 5.3 为不同层数的 Cu 纤维所对应的实物照片以及 SEM 图，随着层数的增加，电阻

的阻值会不断增加, 以及透光率会随之增大。图 5.4 为我们所设计及制备的 CuS 纳米槽网格状电极的实物照片及 SEM 图, 我们可以看到 CuS 纳米片生长在 Cu 纳米槽上

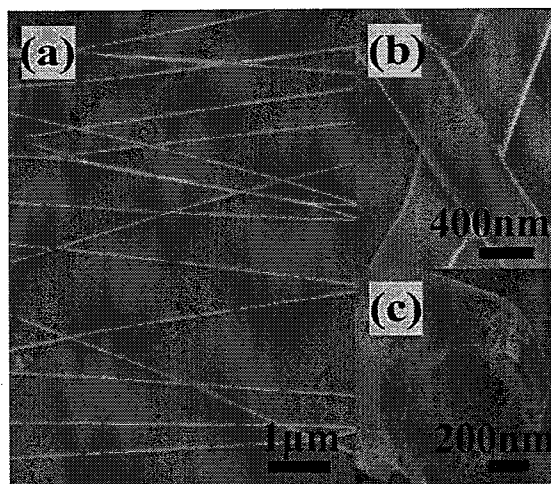


图 5.2 Cu 纳米槽的断面和光镜图

Fig. 5.2 the schematic illustration and photograph of Cu networks transparent conductive electrode.

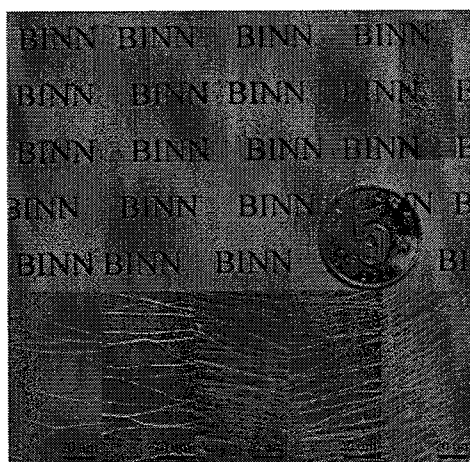


图 5.3 Cu 纳米槽网格状透明电极的实物照片及 SEM 图

Fig. 5.3 the photographs and SEM images of Cu networks transparent conductive electrode.

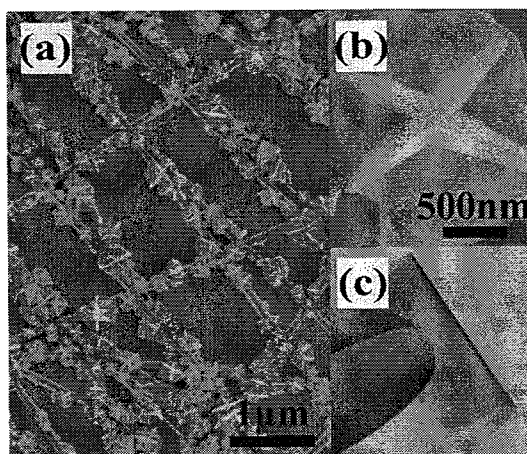


图 5.4 CuS 纳米片网格状透明电极的 SEM 图及实物照片

Fig. 5.4 the photograph and SEM images of CuS NS networks transparent conductive electrode.

5.2.3 电极的性能表征

我们使用 TEM 及 XRD 对于所合成的 CuS 纳米片网格状电极进行了表征, 其衍射峰的位置 27.6、29.3、31.8、48.1、52.7 以及 59.2 等, 分别对应 CuS 的 (101)、(102)、(103)、(006)、(110)、(108) 以及 (116) 晶向。从 TEM 图中, 可以得到晶面间距与 SAED 图谱中的晶向相对应, 说明 CuS 纳米片具有很好的结晶性能, 如图 5.5 所示。

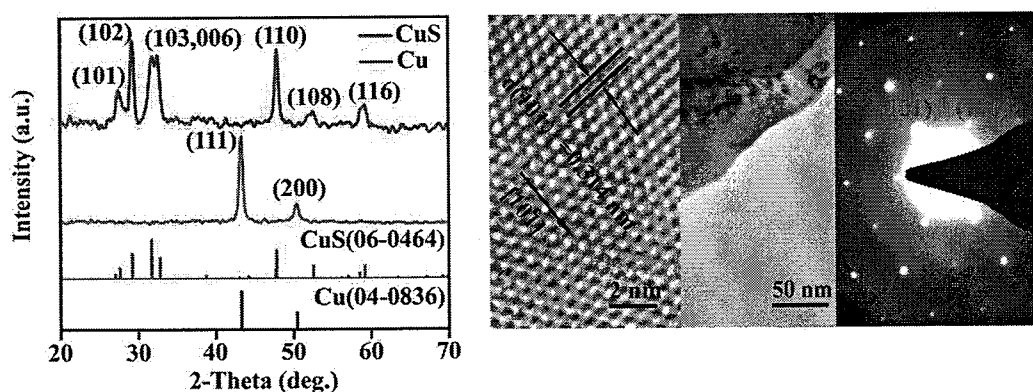


图 5.5 CuS 纳米片网格状透明电极的 XRD 及 TEM 图谱

Fig. 5.5 the XRD patterns of Cu and CuS NS networks electrode, and the TEM, HRTEM, and SADE images of CuS NS.

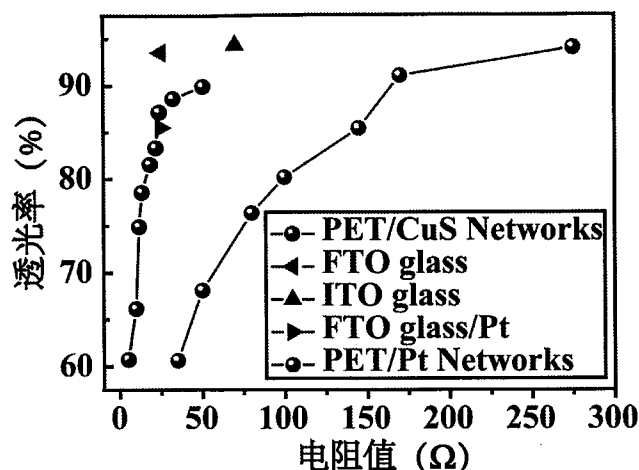


图 5.6 PET/CuS、FTO、ITO、FTO/glass、PET/Pt networks 电极的透光率和电阻值

Fig. 5.6 the transmittance versus resistance of PET/CuS, FTO, ITO, FTO/glass, PET/Pt networks electrodes.

我们使用紫外分光光度计以及四探针电阻仪对于 PET/CuS、FTO、ITO、FTO/glass、PET/Pt networks 电极进行了透光率和电阻值的测试，并且将结果进行统计，整理如图 5.6 所示，相比较传统的 ITO 和 FTO 电极，新型的 CuS/PET 电极具有良好的透光率和导电性。图 5.7 是 CuS 纳米片网格状电极在不同基底上的图片，最后我们基于电池制备工艺的需求，选择了 PET 作为基底。

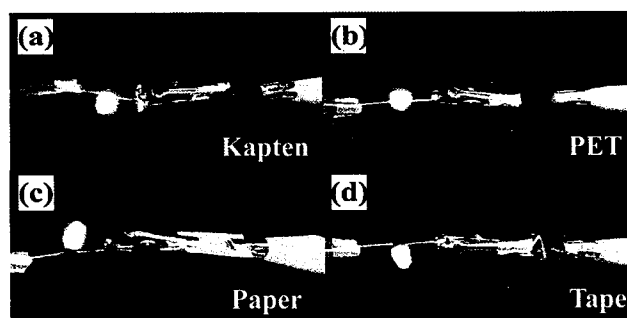


图 5.7 CuS 纳米片网格状电极在不同的基底上: Kapton, PET, paper, tape.

Fig. 5.7 the photographs of the CuS NS networks on different substrates: Kapton, PET, paper, tape, respectively.

5.3 对于三价碘离子的电催化性能

5.3.1 循环伏安测试

在探究 CuS 纳米槽网格状对电极的染料敏化太阳能电池效率前，我们先来用循

环伏安法和电化学 EIS 阻抗图谱来研究一下 CuS 电极的电催化性能以及电化学反应动力学。

同样使用的仪器仍然为 Autolab 电化学工作站。我们测试所使用的电解液均为以下的浓度：10.0 mM LiI、1.0 mM I₂、0.1 mM LiClO₄ 的乙腈溶液中。循环伏安扫描为 50 mV/s 的扫速下进行测试，采用标准的三电极体系，即 Pt 工作电极，需要探究的对电极以及甘汞参比电极。电化学阻抗 EIS 图谱的测试条件为扫描频率为 100k Hz 到 0.1 Hz；相应的直流电压为 10 mV；用 Z-view 软件进行等电流模拟，采用两电极体系，即 Pt 电极以及对电极。

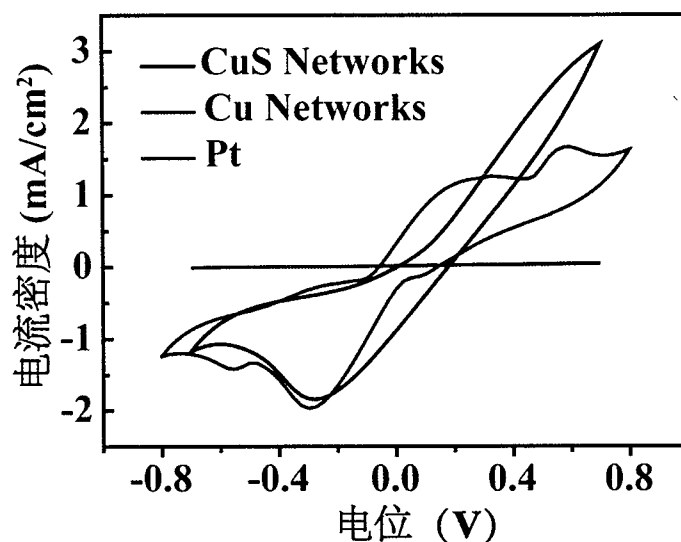
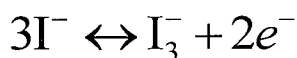


图 5.8 Cu, CuS 纳米片网格状电极以及传统的 Pt/FTO 的循环伏安曲线图

Fig. 5.8 the CV curves of Cu, CuS NS network and Pt/FTO/glass electrodes in acetonitrile solution containing 10.0 mM LiI, 1.0 mM I₂, and 0.1 M LiClO₄, at the scan rate of 50 mV/s.

三价碘离子的氧化还原反应为：



我们从图 5.8 中可以观察到，对于 Cu 网格状电极，在整个扫描图谱中没有氧化还原峰，对于三价碘离子是没有催化活性的。相反的，CuS 纳米片网格状电极以及 Pt 电极在扫描电压范围内有明显的氧化还原峰。在 -0.3 V 到 -0.4 V 电压范围区间，CuS 的氧化还原电流值基本可以和传统的 Pt 电极的氧化还原电流值相媲美，体现出优异的电化学催化性能。

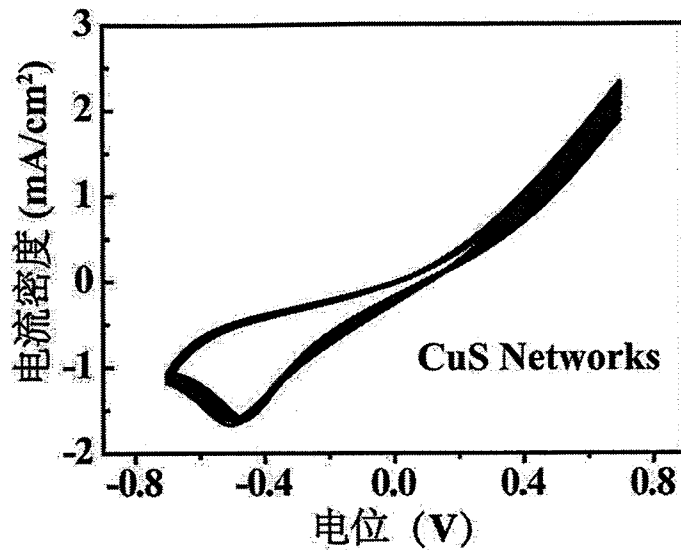


图 5.9 CuS NS network 电极循环 50 圈的循环伏安曲线图

Fig. 5.9 the CV curves of the CuS NS network electrodes in the same electrolyte at a scan rate of 50 mV/s for 50 cycles

为了测试 CuS 纳米片网格状电极的电化学稳定性，我们又在测试了单圈扫描循环伏安曲线的基础上，进行了循环 50 圈的扫描，并且将所得到的曲线形状进行比较。图 5.9 是 CuS 纳米片网格状透明电极循环伏安扫描 50 圈之后的曲线，扫描 50 圈后，曲线形状依旧保持良好，氧化还原峰的电流密度值没有变化，说明 CuS 纳米片网格状电极的电化学稳定性良好。

5.3.2 阻抗测试

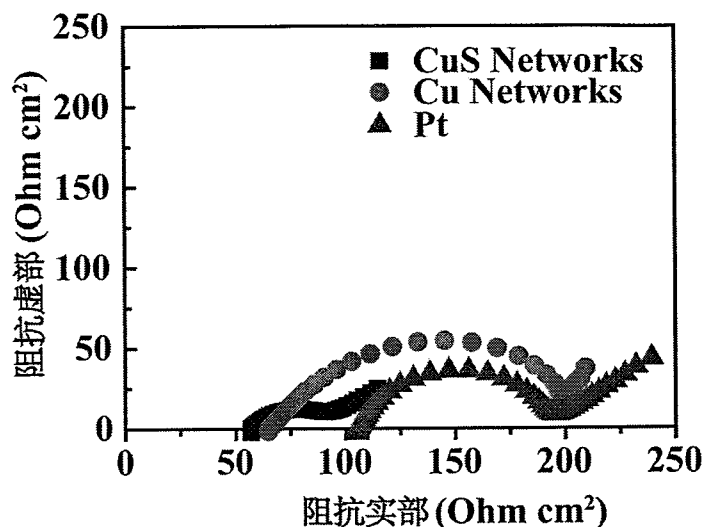


图 5.10 CuS networks、Cu networks、Pt 的电化学阻抗图谱

Fig. 5.10 the EIS spectra of the Cu, CuS NS network and Pt/FTO/glass electrodes in the same electrolyte, respectively.

我们进一步探究了 CuS 纳米片网格状透明电极的电化学动力学，对于 CuS、Cu 以及 Pt 进行了电化学 EIS 阻抗图谱的测试，并对于所得图谱进行了等电流模型的模拟，将所得的 R_{ct} 列于表格 5.1 中。从表格中可知，CuS 的 R_{ct} 为 21.95；优于传统的 Pt 电极的 R_{ct} 为 36.71。所以，CuS 具有良好的电化学催化性能，与之前测试的循环伏安曲线所得到的结论一致。CuS 是一个可以取代 Pt 用作对电极的材料。

表 5.1 柔性染料敏化太阳能电池的光伏特性参数

Table 5.1 Photovoltaic parameters of the flexible DSSCs using different CEs.

Sample	$J_{sc}[\text{mA}/\text{cm}^2]$	$V_{oc}[\text{V}]$	PCE[%]	FF	$R_{ct}[\Omega/\text{cm}^2]$
Pt/FTO	15.8	0.7	5.6	0.506	36.71
Cu	0.00085	0.086	0.000183	0.342	1529
CuS	18.10	0.66	6.38	0.534	21.95

我们也用 EIS 图谱进一步探究了 CuS 纳米片网格状电极的电化学稳定性；图 5.11 是 CuS 纳米片网格状电极进行循环伏安曲线扫描 50 圈前后的 EIS 图谱。在循环扫描前后，曲线的形状在低频区没有明显的变化，可以说明 CuS 纳米片网格状电极稳定性良好。

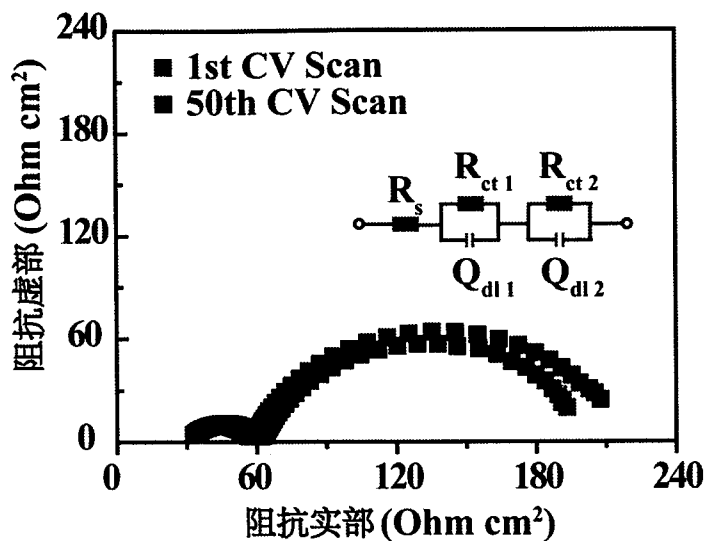


图 5.11 CuS networks 循环伏安 50 圈测试前后的电化学阻抗图谱

Fig. 5.11 the EIS curves of the CuS NS network electrodes before and after CV measurement in the same electrolyte.

5.4 柔性染料敏化太阳能电池的组装及测试

5.4.1 电池结构

柔性染料敏化太阳能电池主要分为三个部分：二氧化钛纳米管基的金属钛薄作为光阳极，透明导电的对电极以及电解液。如图 5.12 的结构示意图所示。

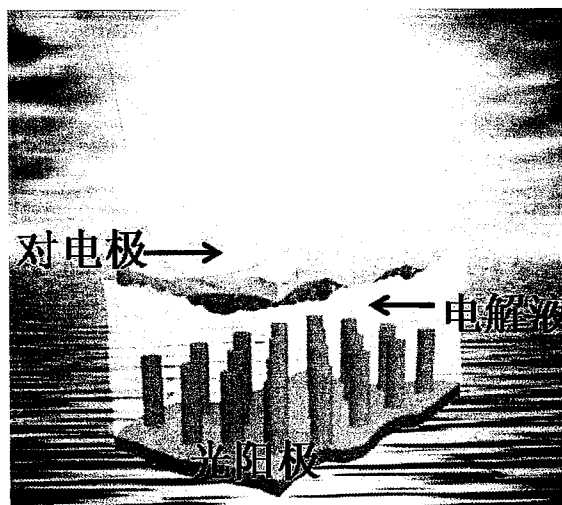


图 5.12 CuS 纳米片网格状对电极的染料敏化太阳能电池的示意图

Fig. 5.12 schematic illustration of the DSSC based on CuS NS network electrode as CE and the TNARs/Ti foil as photoanode.

5.4.2 光阳极的制备

制备二氧化钛纳米管阵列采用阳极氧化的方法,我们为了提高二氧化钛纳米管洁净性以提高空穴的传输能力,需要进行两次阳极氧化,取二次管作为最终光阳极的产物。

具体阳极氧化的操作步骤如下:

1. 第一次阳极氧化所用电压为 50 V,反应时间为 9-12 小时,视材料的生长情况而定。将洗净的 Ti 薄放入到质量分数为 0.3% 的 NH_4F 和体积分数为 2% 的去离子水的乙二醇溶液中,接好电极,进行氧化。
2. 将第一步反应好的 Ti 薄放入到丙酮中,超声几分钟,直至生长好的二氧化钛纳米管全部脱落,取出烘干。
3. 第二次阳极氧化所用电压为 50V,反应时间为 2-3 小时,视其生长情况而定;将已经脱去钛管的钛薄继续放入之前的溶液中,进行二次管的生长。
4. 将二次氧化好的钛管取出,放入到异丙醇溶液中,清洗,后取出烘干,备用。
5. 将已制备好的钛管放入到马弗炉里,在 450 °C 下,退火 2 小时;
6. 取出退火后的钛管,放入 0.2 M 的 TiCl_4 溶液中,70 °C 浸泡 30 min,取出,去离子水冲洗,烘干
7. 烘干后的钛管放入马弗炉中,在 450 °C 下,退火半小时,取出备用。
8. 将制备好的钛管放入到 N-719 的染料中,浸泡 24 小时,后用乙醇冲洗,避光自然晾干。

5.4.3 电池封装

将对电极以及已经制备好的光阳极裁剪成合适大小的形状,用热封膜(SX1170-25; Solaronix Co.)粘附两电极,并预留出注射电解液的空间。图 5.13 即为组装好的柔性染料敏化太阳能电池的实物照片。

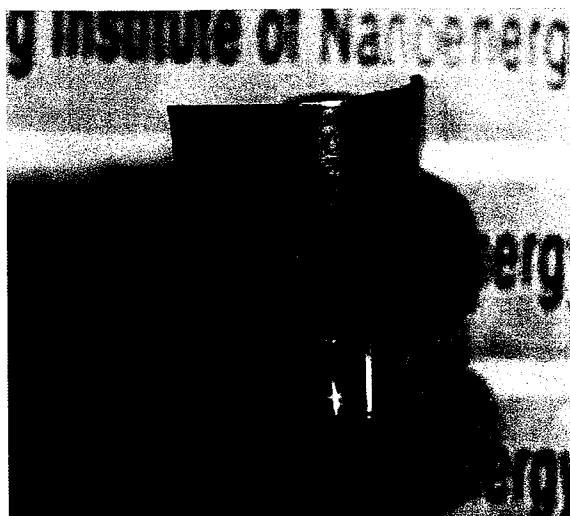


图 5.13 CuS 纳米片网格状对电极的染料敏化太阳能电池的实物图

Fig. 5.13 the photograph of the DSSC based on the CuS NS network electrode as CE and the TNARs/Ti foil as photoanode.

5.4.3 效率测试

我们一共组装了三类电池：以 Cu 网格状电极作为对电极、以 Pt 作为对电极、以 CuS 纳米片网格状电极作为对电极的三种染料敏化太阳能电池，模拟太阳能光源（SOLO22A, CROWTECH），用 AM 1.5 倍的滤光片来模拟标准太阳能光谱来进行测试。单色光量子产率的测试主要是在单色仪（Oriel, Model:74125）上完成的。

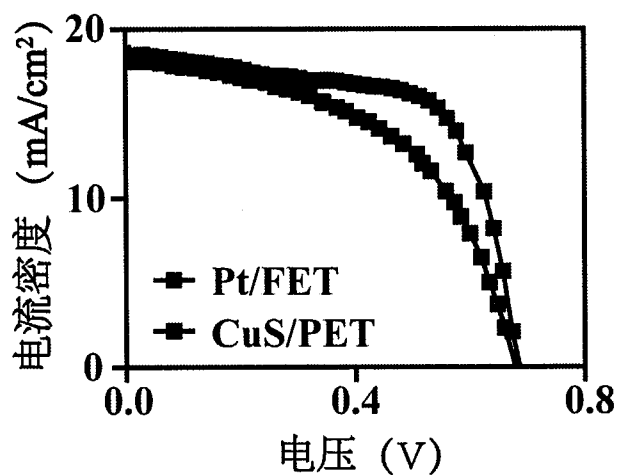


图 5.14 Pt 电极、CuS 纳米片网格状对电极的染料敏化太阳能电池的电压-电流曲线

Fig. 5.14 J-V curves of the DSSCs based on the CuS NS networks and Pt as CEs, respectively, under the light intensity of 100 mW/cm^2 .

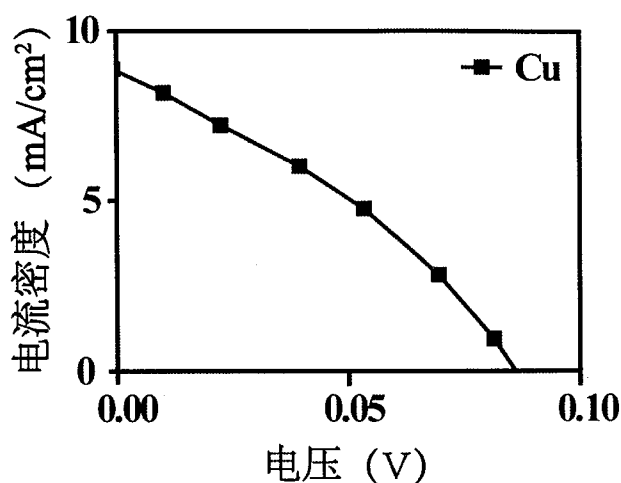


图 5.15 Cu 网格状对电极的染料敏化太阳能电池的电压-电流曲线

Fig. 5.15 J-V curves of the DSSCs based on the Cu networks as CEs, under the light intensity of 100 mW/cm².

图 5.14 和图 5.15 分别为传统的 Pt/FTO 对电极、CuS 纳米片网格状电极以及 Cu 网格状电极的 J-V 曲线，从表 5.1 中可知，CuS 纳米片网格状电极的电池效率 (6.83) 甚至由于传统的 Pt 电极的效率 (5.60)，这与前面测试的循环伏安曲线以及 EIS 谱图所得的结果一致，说明 CuS 纳米片网格状电极是可以取代 Pt 和透明导电氧化物，并且节约电池成本的对电极。而 Cu 由于没有电化学催化性，而且很容易被电解液氧化，所以其组装的电池效率非常低，几乎可以忽略不计。整个结果也与图 5.16 的 IPCE 测试相吻合，图中 CuS 的 IPCE 峰值大于传统的 Pt/FTO 电极，与其电池效率大于 Pt/FTO 电池效率相符，而 Cu 没有电化学催化能力，所以其 IPCE 的峰值也很低，如图中所示。

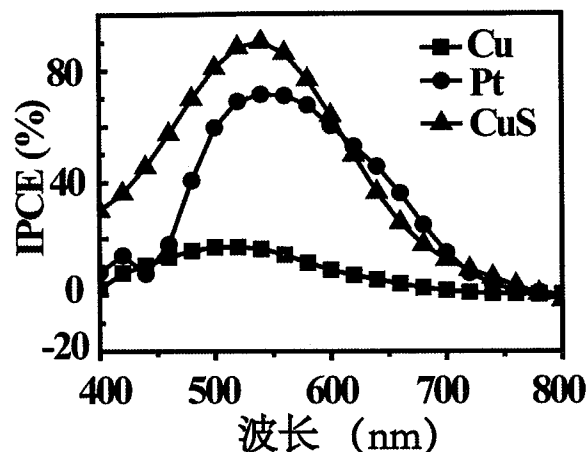


图 5.16 Cu、Pt、CuS 网格状对电极的染料敏化太阳能电池的 IPCE 测试

Fig. 5.16 IPCE curves of flexible DSSCs using the Pt/FTO/glass, Cu and CuS NS networks as CE, respectively.

5.4.4 弯折效率测试

在测试电池的弯折效率前，我们先进行了对电极的弯折效率测试。

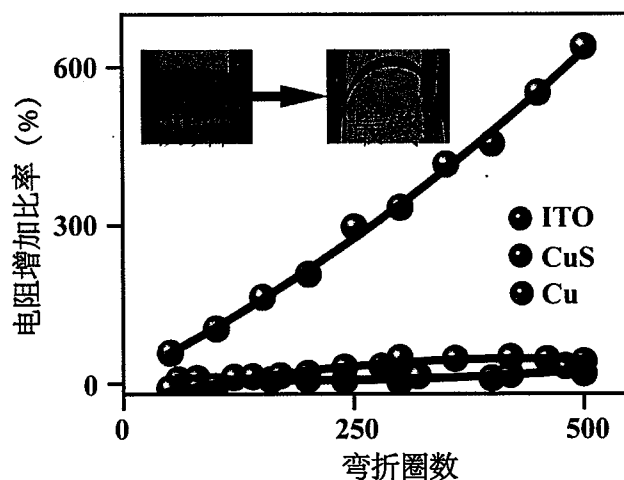


图 5.17 Cu、ITO、CuS 网格状对电极弯折 500 圈，电阻变化率随圈数的变化

Fig. 5.17 Resistance increase versus the number of cyclic bending of the Cu, CuS NS network electrodes and commercial ITO electrode, respectively; the insets are the bending deformation of the CuS NS network electrode.

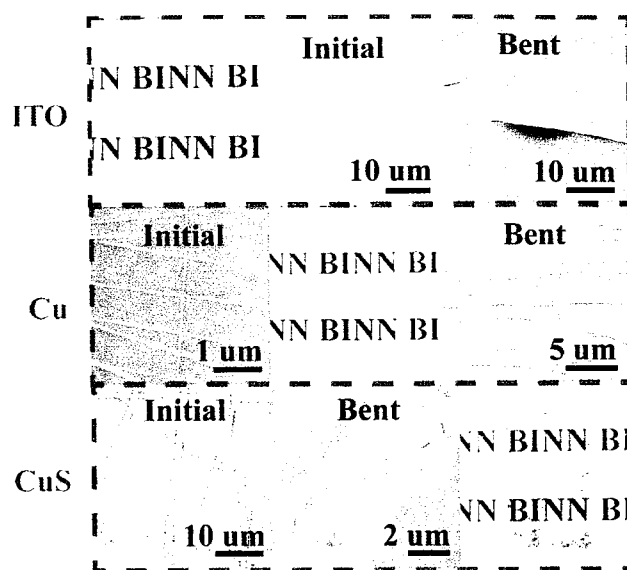


图 5.18 Cu、ITO、CuS 网络状对电极弯折 500 圈前后形貌和实物图的变化

Fig. 5.18 photographs and different magnification SEM images before and after bending tests of the Cu, CuS NS network electrodes, and the commercial ITO/PET electrode..

我们先对对电极进行了弯折性测试。图 5.17 是 Cu、ITO、CuS 电极弯折 500 圈，电阻增长率随弯折圈数的变化；从图中可以看出 Cu、CuS 网络状电极具有良好的抗弯折性能，在弯折 500 圈后电阻变化不明显。而 ITO 在弯折测试的过程中，电阻增长率随着圈数的变化迅速增加，可见 ITO 的质地较脆弱，对于机械应力很敏感。我们又进一步观察了弯折前后的实物照片以及不同放大倍率下的 SEM 图，如图 5.18 所示。我们发现在弯折测试之前 ITO 电极表面平整，透光率高，在 SEM 下观察，电极表面形貌均一，无起伏变化；但是在弯折性测试之后，透光率下降，SEM 图片显示，有许多裂纹以及表面出现高低起伏的碎片，表明在弯折测试过程中，ITO 薄膜发生形变，产生裂纹和碎片，所以其质地较脆弱。相比于 ITO，Cu 和 CuS 在弯折前后的形貌变化不大，弯折测试之后的 SEM 图显示，无明显裂纹，说明 Cu 和 CuS 具有良好的机械稳定性。

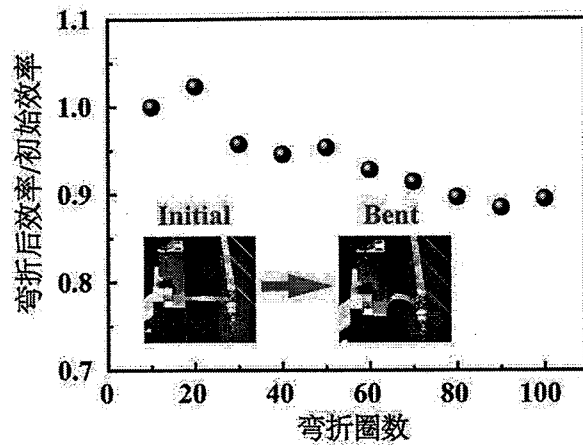


图 5.19 CuS 纳米片网格状对电极柔性染料敏化太阳能电池的效率弯折测试图

Fig. 5.19 Normalized PCE (η/η_0) of the CuS NS-based flexible DSSCs versus 50 mm radius bending cycles; the insets are the photographs of the bending test configuration.

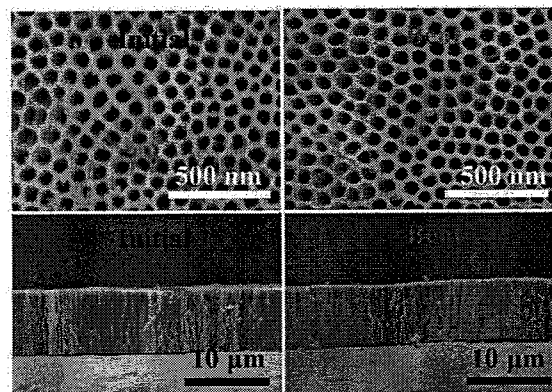


图 5.20 光阳极在电池弯折性测试前后的顶视和侧视的 SEM 对比图

Fig. 5.20 SEM images from the top view and the side view of the morphology of the TNARs before and after the bending tests of the CuS NS-based flexible DSSCs.

我们将所组装的 CuS 纳米片网格状电极柔性染料敏化太阳能电池进行了弯折性效率的测试。图 5.19 是 CuS 纳米片网格状对电极柔性染料敏化太阳能电池的效率弯折测试图，弯折 100 圈之后，效率仅仅变化了 0.1，说明该电池具有良好的抗弯折性能，相比较之前的电池，可以作为柔性电子的供电装置。图 5.20 是光阳极二氧化钛纳米管阵列，在电池进行弯折测试前后的 SEM 对比图，从图中可知，光阳极在弯折测试后并没有出现裂痕，所以表明光阳极具有优异的抗弯折性。电池的结构设计合理，可以作为柔性可再生电源。

5.5 本章小结

本章我们设计制备了新型的 CuS 纳米片网格状透明对电极，探究了该电极的透光率、导电性、机械稳定性、以及第一次探究了对于三价碘离子的电催化性能；之后将该电极组装成柔性染料敏化太阳能电池，并对该电池的能量转化效率以及弯折性进行测试。

首先，我们通过静电纺丝 PVA 纤维作为牺牲层，在其上溅射 Cu 导电层，转移 Cu 纤维到 PET 基底上，之后浸没在过饱和的 S 粉乙醇溶液中，生长 CuS 纳米片，反应时间为 24 小时。通过 SEM、TEM、XRD 分析所合成的 CuS 结构和特性。

然后，我们通过紫外分光光度计、四探针电阻测试仪、3D 位移台来分别测试合成的新型的 CuS 纳米片网格状透明电极透光率、导电性以及弯折性，对比传统 ITO 电极进行测试。在含有 I_3^-/I^- 离子对的电解液中进行了循环伏安和电化学 EIS 阻抗图谱的测试，CuS 对于 I_3^-/I^- 具有良好的电催化性能，并且电催化性能稳定，可以与已经商业化的 Pt/FTO 相媲美。此外，CuS 纳米片网格状透明电极成本低廉，制备工艺简单，可以卷对卷生产，大幅降低电池的生产成本，为染料敏化太阳能电池的大规模提供便利条件。

最后，我们成功将这种新型结构的新型的 CuS 纳米槽网格状透明电极组装成柔性染料敏化太阳能电池，并且进行了效率测试以及弯折性测试。结果表明，这种新型的 CuS 纳米片网格状透明电极组装的电池能够达到 6.38 % 的效率，甚至比传统的 Pt/FTO 电极的效率 (5.6 %) 还要高。对于电池进行弯折性测试，在弯折测试后电池的效率略有变化。所以我们设计并合成了这种新型的 CuS 纳米片网格状透明电极是其可以替代 Pt 以及 ITO，在保证效率的情况下，可以大幅降低电池的生产成本。

第6章 钢筋混凝土结构的 CuS/ITO 透明对电极在柔性染料敏化太阳能电池中的应用

6.1 引言

染料敏化太阳能电池作为一种新型能源,具有成本低廉、轻便、可以持续卷对卷加工工艺,引起了研究人员的广泛关注。ITO 作为一种透明导电氧化物,常被用在染料敏化太阳能电池中,作为导电层。但是由于其不稳定、无电化学催化性能阻碍了 ITO 被直接应用在染料敏化太阳能电池中。通常,在 ITO 上面结合 Pt 颗粒可以弥补上面提到的种种不足,但是这样会大幅提升电池的成本。石墨烯、碳黑、碳纳米管、导电聚合物以及硫化钴,已经可以替代 Pt,作为对电极材料,应用在染料敏化太阳能电池中,但是其透光性仍然有待提高。除此之外,ITO 还具有质地较脆,容易机械形变容易形成裂纹,阻碍了其在柔性染料敏化太阳能电池中的进一步大规模应用。替代 ITO 的材料,如石墨烯、碳纳米管、导电聚合物以及金属纳米线或纳米槽结构。在这些材料中,金属纳米槽具有很好的透光性以及良好的机械性能,然而其仍然具有由于网格状结构带来的电阻不均一,以及在大于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的空白区有很高的接触电阻等不足。

本章我们设计一种柔性透明导电的 ITO/CuS 纳米片复合网格状电极,弥补网格状电极电阻不均匀的不足,以及降低薄膜粗糙度的作用。并且这种电极具有良好的机械性能、优异的电化学催化性能、以及良好的导电性。柔性染料敏化太阳能电池由 ITO/CuS 纳米片复合网格状电极作为对电极,以二氧化钛纳米管基钛薄作为光阳极,以及三价碘离子作为电解液。探究该电池的能量转化效率。并且对这种新型的复合型电极进行弯折性测试、透光率和导电性测试以及电化学催化测试,探究这种电极的性能。我们希望所设计的这种电极能够既有 ITO 电极的优势,又具有良好的电化学催化性能,并且希望可以给柔性透明电极带来新的思路和想法,以及为光电器件、柔性可穿戴器件、以及存储和无线电通讯带来新的机遇。

6.2 对电极的制备及表征

6.2.1 实验所需材料及设备

本章实验制备过程中所需化学试剂及纯度列于表 6.1 所示。性能测试所涉及的设备见表 6.2。另外,形貌表征主要利用冷场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi

SU8020) 观察。

表 6.1 化学试剂厂家及纯度

Table 6.1 The chemical reactants for the fabrication and purity.

试剂名称	厂家	纯度
PVA	NaBond Tech	10 %wt
乙醇	北京化工厂	AR
靶材 Cu	中诺新材	99.999 %
靶材 ITO	中诺新材	混合物
S	西陇化工厂	AR

表 6.2 性能测试设备

Table 6.2 Equipment for the output characteristics

型号/设备名称	设备型号
电化学工作站	Autolab Metrohm PGSTAT302N
太阳能电池测试系统	CrownTech SOLO22A
3D 位移台和线性马达	M-462-XYZ; Linmot E110
单色光电子转换仪 IPCE	Oriel 74125
紫外分光光度计	SHIMADZN UV-3600
四探针电阻仪	Keithley 2100
静电纺丝	通力微纳 TL-8JNY
马弗炉	贝意克 MF-1200C

6.2.1 对电极的制备流程及表征

我们按照之前第五章的方法制备 CuS 电极，之后将制备好的电极利用磁控溅射溅射 ITO，功率为 70 W，气体流量为 25 sccm，溅射时间从 30-90 min 不等。图 6.1 为 CuS/ITO 网格状复合对电极的制备流程图。

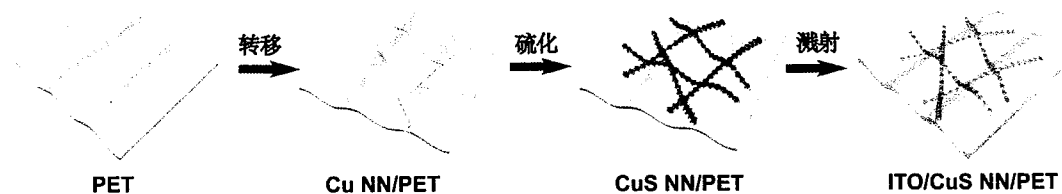


图 6.1 CuS/ITO 网格状复合对电极的制备流程

Fig. 6.1 The schematic illustration of the fabrication of the transparent composite ITO/CuS NN film

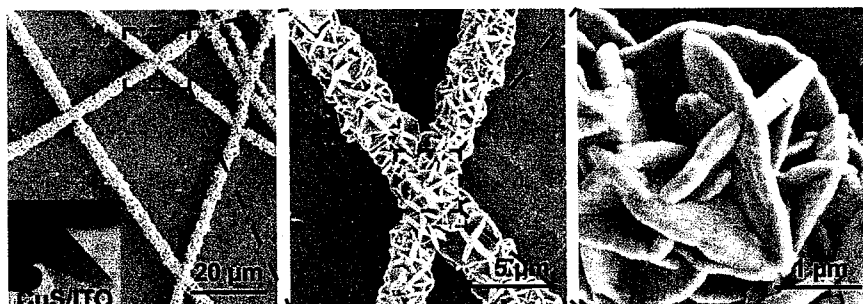


图 6.2 CuS/ITO 网格状复合对电极的不同倍率下的 SEM 图及实物照片

Fig. 6.2 the different magnification SEM images of the transparent ITO/CuS NN composite film, and the insert is the photograph of the composite film.

图 6.2 是 CuS/ITO 网格状复合对电极在不同倍率下的 SEM 图以及实物照片。从图中可以看到电极的实物形貌以及微观形貌。我们又进一步分析了合成该电极的元素组成。图 6.3 是 CuS/ITO 网格状复合对电极的 EDX 谱图分析。从图中可以看出 Cu、S、In、O、Sn 等元素均匀分布在电极表面，其中 Cu 和 S 分布在纳米片上，而 In、O、Sn 分布于电极的整个表面。

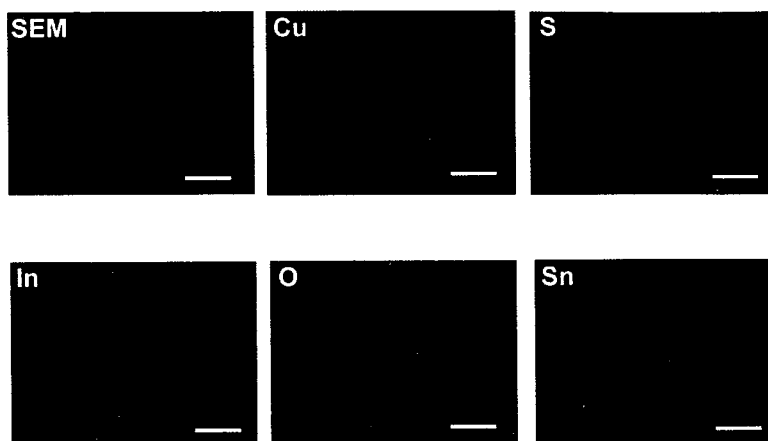


图 6.3 CuS/ITO 网格状复合对电极的 EDX 谱图分析

Fig. 6.3 the SEM images and the corresponding energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) images, presenting the morphology and element distributions in the ITO/CuS NN on the PET substrate; all the scale bars are 1 μm .

6.3 对电极的性能测试

6.3.1 对电极的透光率和电阻值的测试

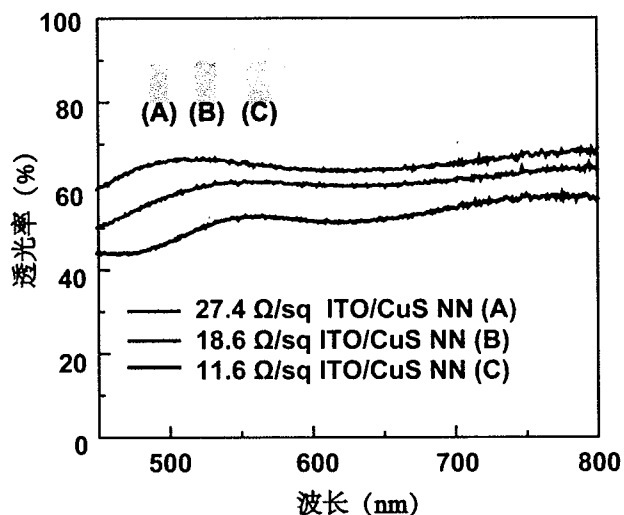


图 6.4 CuS/ITO 网格状复合对电极的透光率和电阻值的关系

Fig. 6.4 The transmittance of the transparent ITO/CuS NN composite films with different sheet resistance samples; the insets are photographs of the ITO/CuS NN composite films from A to C.

图 6.4 是 CuS/ITO 网格状复合对电极的透光率与电阻值的关系，从图中可以看出电阻值越大，透光率越高。其中的插图为样品的实物照片。相比于 CoS/ITO/PEN，具

有良好的透光率。

6.3.2 对电极的弯折测试

由于 ITO 质地较脆，受到机械形变，易出现裂纹和碎片，所以设计 CuS/ITO 这种钢筋混凝土结构的电极来提高 ITO 的机械稳定性，在受到应变时，能够提高电极整体的抗弯折性。

我们首先进行了在不同弯折半径的弯折性测试，如图 6.5 是 CuS/ITO 网格状复合对电极的电阻变化率随不同弯折半径的变化，ITO 电极随着弯折半径的变小，其电阻变化率不断增加，当弯折半径为 0.4 cm 时，电阻率变化达到最大，此时 ITO 表面会有许多裂纹和碎片。与之相反，CuS 网格状电极的电阻变化率受弯折半径影响不大，整个过程中电极电阻无明显变化。对于 CuS/ITO 这种钢筋混凝土复合型电极，随着弯折半径的变化，其电阻的变化率无明显变化，说明 CuS 网格状电极的加入，能明显改变 ITO 电极质脆的特性，在不同弯折半径的弯折测试中具有良好的机械稳定性。

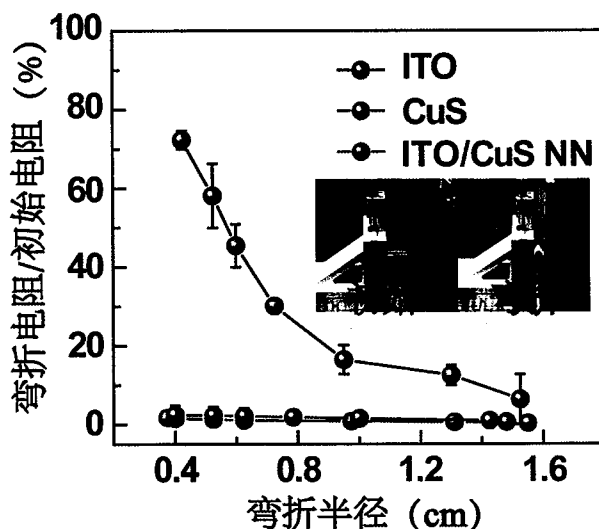


图 6.5 CuS/ITO 网格状复合对电极的弯折半径与电阻变化率的关系

Fig. 6.5 the normalized resistance versus different bending radius test of ITO film, CuS NN film and ITO/CuS NN composite film, respectively; the insets are photographs of the bending test instruments.

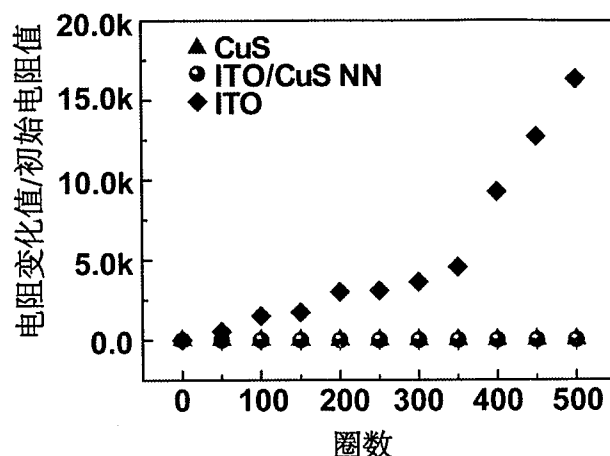


图 6.6 CuS/ITO 网格状复合对电极的在弯折半径为 0.5 cm 时,电阻变化率与弯折圈数的关系

Fig. 6.6 The normalized resistance versus bending cycles at the 5 mm bending radius.

在进行了不同弯折半径的测试之后,我们选择弯折半径为 0.5 cm 进行后续的测试,因为此时对于电极的抗弯折性能的挑战更大,也便于操作。在 0.5 cm 的弯折半径下,我们进行了电极电阻变化率与弯折圈数的关系探究,从图 6.6 中可知,随着弯折圈数的增加,ITO 的电阻值变化很大,电阻变化增加迅速;而 CuS 和 CuS/ITO 复合电极的电阻率变化不明显,几乎没有增加,说明在加入 CuS 后电极的 ITO 的机械稳定性有了非常大的提升,整个复合电极具有良好的机械稳定性,可以大量应用在柔性电子器件中。

在 0.5 cm 的弯折测试之后,我们又分别对 ITO 和 CuS/ITO 复合电极的形貌进行了观察。图 6.7 是 ITO 在弯折性测试之后电极在不同放大倍率下的 SEM 图,在弯折测试之后,电极表面有大量的裂纹,裂纹之间相距较远,无可连接处,并且裂纹将电极整体切割成不相连的数块,电极内无电子导通的通道,所以无法导电,电阻值迅速增加。而在已经有裂纹的电极上继续进行弯折测试,会使得已经有裂纹的电极中 ITO 整片脱落,电极的导电性下降更快。图 6.8 是 CuS/ITO 复合电极在弯折半径为 0.5 cm 的时候,在不同放大倍率下的 SEM 图片,在弯折后,电极整体的裂纹并没有 ITO 电极那么多,即使有一部分裂纹,但是电极也没有被割裂开而造成电子不能到导通的现象。所以加入 CuS 会显著增加电极的机械稳定性,弥补 ITO 电极的不足。

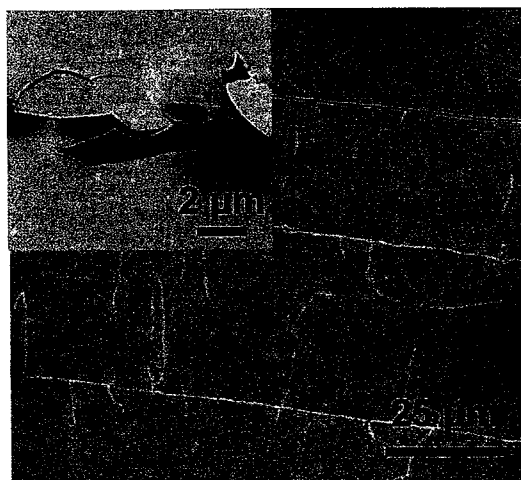


图 6.7 弯折测试之后的 ITO 电极的在弯折半径为 0.5 cm 时，不同放大倍率下的 SEM 图

Fig. 6.7 The SEM images of ITO film after bending measurement in different magnification.

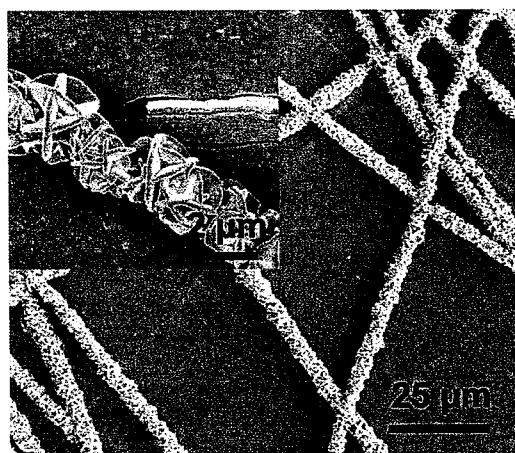


图 6.8 弯折性测试之后 CuS/ITO 网格状复合对电极的在弯折半径为 0.5 cm 时，不同放大倍率下的 SEM 图

Fig. 6.8 The SEM images of the ITO/CuS NN composite film after bending measurement in different magnification.

6.4 对电极的电化学催化性能测试

6.4.1 循环伏安测试

我们在标准的三电极体系，即 Pt 工作电极、对电极、饱和甘汞电极参比电极，来进行循环伏安的测试，所用到的仪器为 autolab 电化学工作站，使用的电解液为 10.0 mM LiI、1.0 Mm I₂、0.1 mM LiClO₄ 的乙腈溶液，测试条件为 50 mV/s 的扫速下进行测试。图 6.9 是 ITO、CuS/ITO 网格状复合对电极的循环伏安 J-V 曲线测试图，ITO

电极没有氧化还原峰位，所以没有电化学催化活性。而 CuS/ITO 复合电极在扫描范围内，有氧化还原峰位，相比较 ITO 而言，加入 CuS 后可以弥补 ITO 电化学催化性能差的特性，使得复合电极整体具有良好的电化学催化性能。

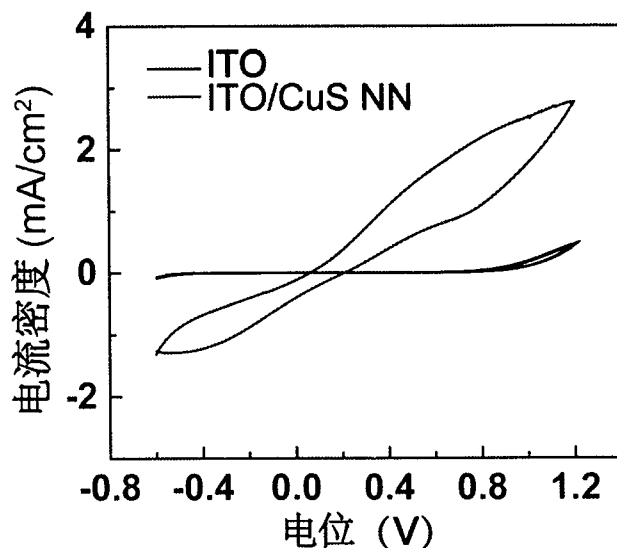


图 6.9 ITO、CuS/ITO 网格状复合对电极的 J-V 曲线

Fig. 6.9 CV curves of the traditional ITO and the ITO/CuS NN composite electrode obtained in the acetonitrile solution containing 10.0 mM LiI, 1.0 mM I₂, and 0.1 M LiClO₄, at a scan rate of 50 mV/s.

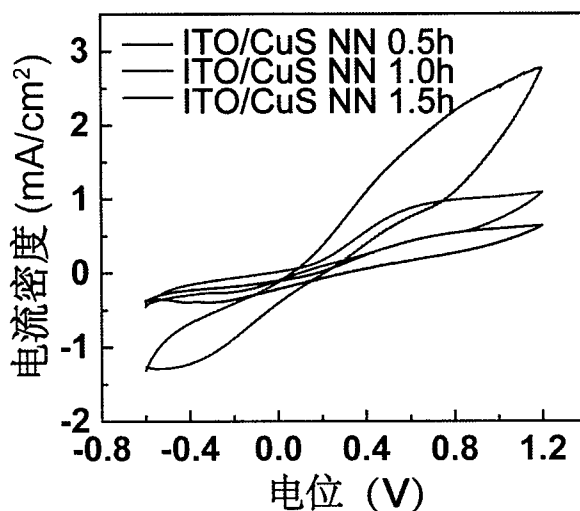


图 6.10 不同的 ITO 溅射时间，得到的不同的 CuS/ITO 复合电极的 J-V 图

Fig. 6.10 CV curves of various ITO sputtering time (0.5 h, 1h, 1.5h) of ITO/CuS NN composite film.

由于 ITO 的覆盖会对于 CuS 的电化学催化性能产生一定的影响, 为了得到最优的染料敏化太阳能电池的能量转化效率, 我们这里对于 ITO 的溅射时间对于整个 CuS/ITO 复合电极的电催化性能的影响进行了研究。图 6.10 是不同的 ITO 溅射实践所得到的 CuS/ITO 复合电极的循环伏安曲线 CV 图。ITO 的溅射时间为 1h 时, 其氧化还原峰对应的电流密度最大, CuS/ITO 复合电极的电化学催化性能最好。所以我们后面在组装电池的时候, 也会用到这个参数, 以保证电池的效率最高。

6.4.2 阻抗测试

我们在进行了循环伏安曲线的测试之后, 继续对 CuS/ITO 复合电极进行了 EIS 阻抗图谱分析。电化学阻抗 EIS 图谱的测试条件为扫描频率为 100k Hz 到 0.1 Hz; 相应的直流电压为 10 mV; 用 Z-view 软件进行等电流模拟, 采用两电极体系, 即 Pt 电极以及对电极。图 6.11 和图 6.12 分别为 CuS/ITO 复合电极以及 ITO 的 EIS 阻抗图谱。我们将 Z-View 模拟得到的 R_{ct} 列于表格 6.1 中, 从表格中, 我们得到了 CuS/ITO 复合电极的 R_{ct} 明显小于 ITO 的 R_{ct} , 也说明 CuS 的引入会明显改善传统 ITO 电极的电化学催化性能不足。而相比较其他的电化学催化材料, CuS 纳米片网格结构又具有良好的透光性。

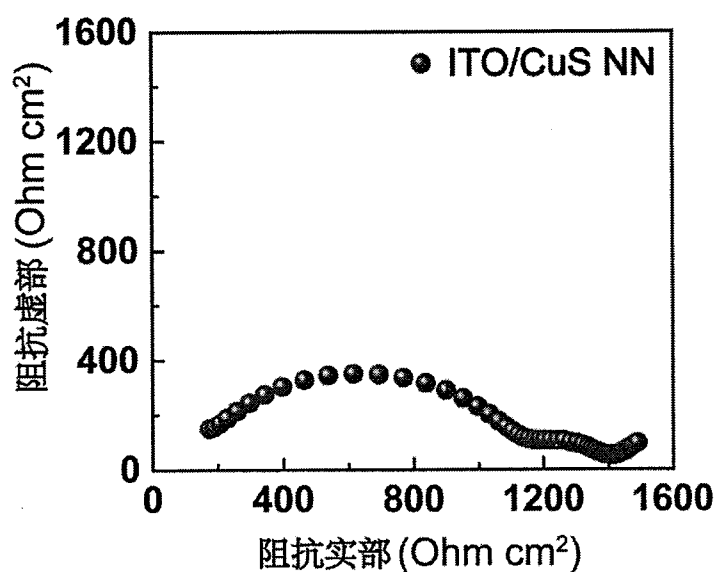


图 6.11 CuS/ITO 网格状复合对电极的 EIS 阻抗图谱

Fig. 6.11 The EIS spectra of the traditional ITO/CuS NN composite electrode in the I_3^- electrolyte.

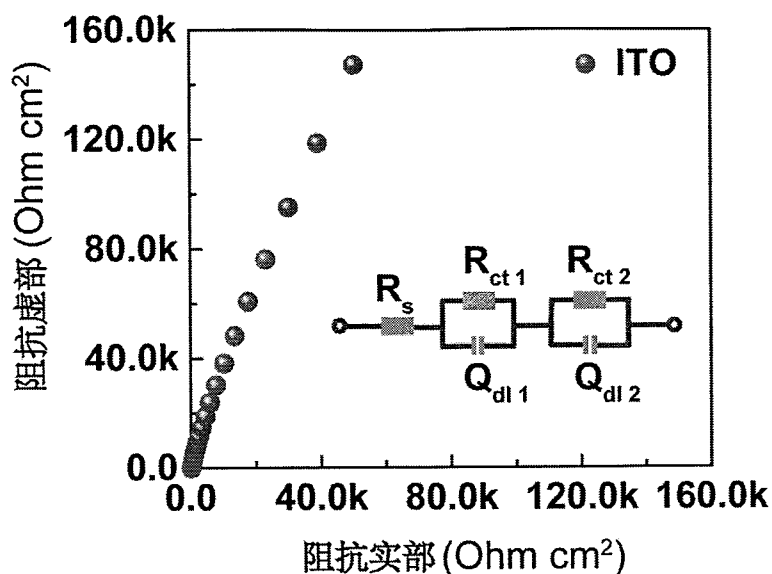


图 6.12 传统 ITO 电极的 EIS 阻抗图谱

Fig. 6.12 The EIS spectra ITO electrode in the I_3^- electrolyte.

表 6.1 柔性染料敏化太阳能电池的光伏特性参数

Table 6.1 Photovoltaic characteristics of the flexible DSSCs using different CEs

Sample	$J_{sc}[\text{mA}/\text{cm}^2]$	$V_{oc}[\text{V}]$	PCE[%]	FF	$R_{ct}[\Omega/\text{cm}^2]$
CuS/ITO	18.8	0.681	6	0.468	644.7
ITO	1.514	0.268	0.049	0.12	4583
CuS	18.10	0.66	6.38	0.534	21.95

6.5 柔性染料敏化太阳能电池的效率以及弯折性测试

6.5.1 电池组装

将 CuS/ITO 网格状复合对电极以及制备好的光阳极裁剪成合适大小的形状，用热封膜 (SX1170-25; Solaronix Co.) 粘附两电极，并预留出注射电解液的空间。图 6.13 为 CuS/ITO 网格状复合对电极的柔性染料敏化太阳能电池的结构示意图，图 6.14 为组装好的 CuS/ITO 网格状复合对电极的柔性染料敏化太阳能电池的实物照片。

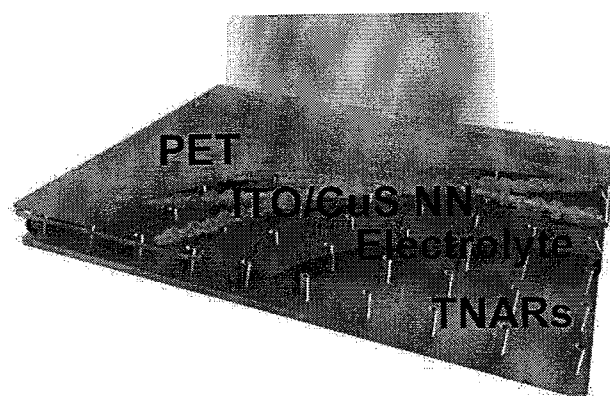


图 6.13 CuS/ITO 网格状复合对电极的染料敏化太阳能电池的结构示意图

Fig. 6.13 the schematic illustration of the DSSCs based on the CuS/ITO electrode as CE and the TNARs/Ti foil as photoanode.



图 6.14 CuS/ITO 网格状复合对电极的染料敏化太阳能电池的实物图

Fig. 6.14 the photograph of the DSSCs based on the CuS/ITO electrode as CE and the TNARs/Ti foil as photoanode.

6.5.2 电池效率测试

我们一共组装了三类电池：分别以 ITO、CuS、以及 CuS/ITO 为对电极的三类染料敏化太阳能电池，模拟太阳能光源（SOLO22A, CROWTECH），用 AM 1.5 倍的滤光片来模拟标准太阳能光谱进行测试。

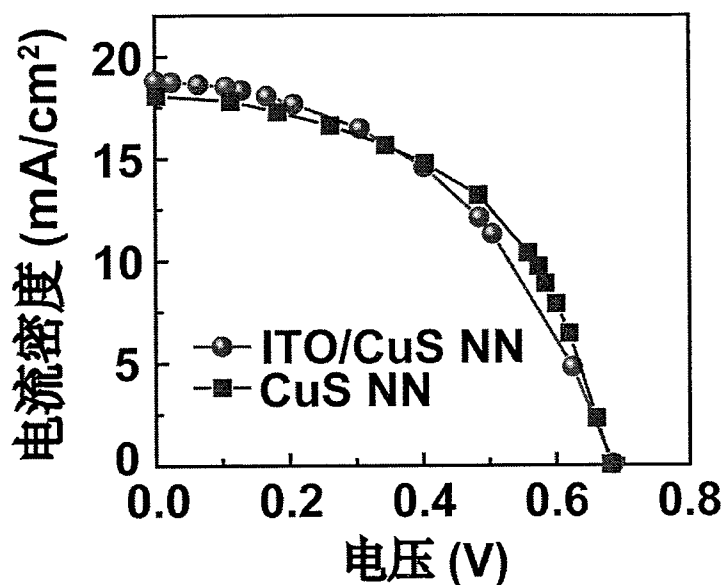


图 6.15 CuS 纳米片网格状对电极、CuS /ITO 网格状复合对电极的染料敏化太阳能电池的电压-电流曲线

Fig. 6.15 J-V curves of the DSSCs using the CuS NS networks and CuS/ITO as CEs, respectively, under a light intensity of 100 mW/cm².

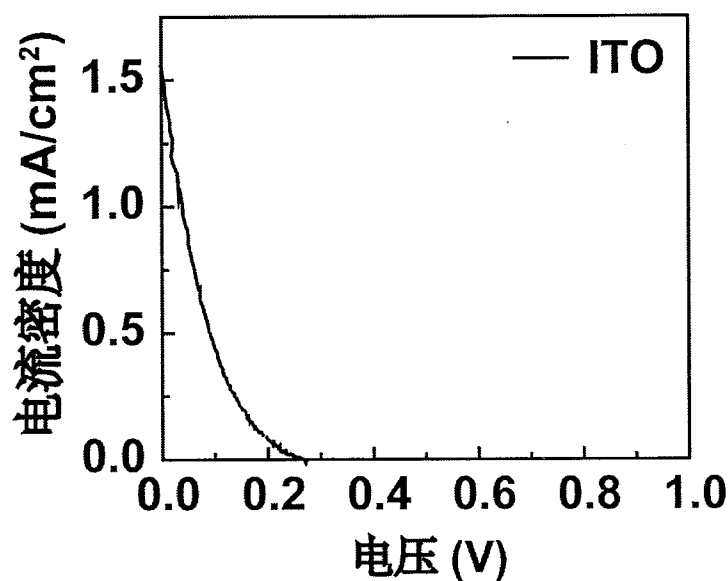


图 6.16 ITO 为对电极的染料敏化太阳能电池的电压-电流曲线

Fig. 6.16 J-V curves of the DSSCs with ITO as CEs, respectively, under a light intensity of 100 mW/cm².

图 6.15 和图 6.16 分别为 CuS 纳米片网格状对电极、CuS/ITO 网格状复合对电极

以及 ITO 对电极的 J-V 曲线，从表格 6.1 中可知，CuS/ITO 网格状复合对电极的电池效率为 6 %，而 ITO 作为对电极的电池效率为 0.049 %，显然加入 CuS 之后，整个复合电极具有良好的光伏特性，实现了比较高的电池效率。

我们又进一步对比了，如图 6.17 所示，之前的一些通过复合材料来改进 ITO 电催化性能的工作，我们发现我们所设计和制备的 CuS/ITO 网格状复合对电极的电池效率还是比较高的，也说明加入 CuS 确实是一个很好的改进方法。

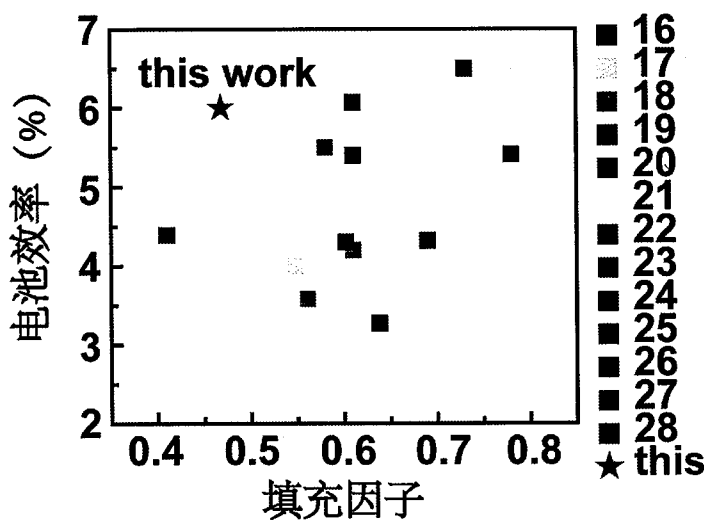


图 6.17 CuS/ITO 网格状复合对电极的染料敏化太阳能电池与之前研究工作的比较：电池效率以及填充因子的关系

Fig. 6.17 the relationship of power efficiency versus FF compared to previous literature about counter electrodes in the flexible DSSCs.

6.5.2 电池的弯折效率测试

图 6.18 是 CuS/ITO 网格状复合对电极的染料敏化太阳能电池的弯折测试曲线，即电池效率的变化及填充因子与弯折圈数的变化图，弯折半径为 2 cm。从图中可以看出，电池整体的抗弯折性能很好，在弯折 200 圈后，效率变化不明显。

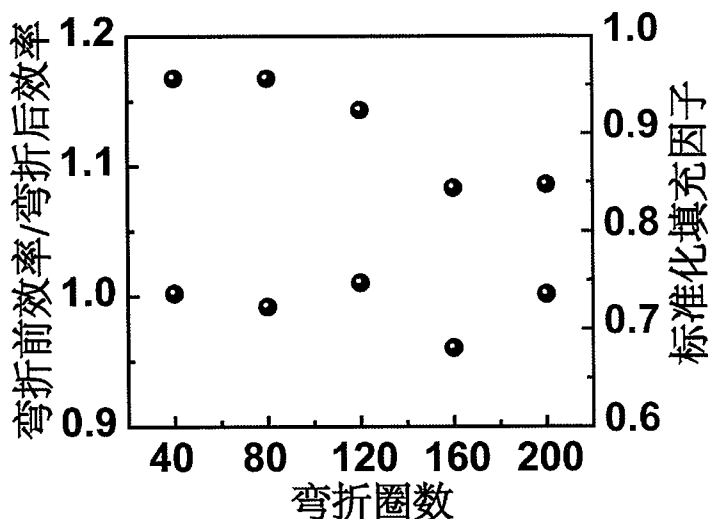


图 6.18 CuS/ITO 网格状复合对电极的染料敏化太阳能电池的弯折测试曲线，即电池效率于填充因子随弯折圈数的变化图

Fig. 6.18 the normalized PCE (η_n/η_0) and FF versus 2 cm bending radius bending cycles of the ITO/CuS NN electrode in the flexible DSSCs.

6.6 本章小结

本章我们设计制备了新型的 CuS/ITO 网格状复合电极，探究了该电极的透光率、导电性、机械稳定性、以及将该电极组装成柔性染料敏化太阳能电池，并对该电池的能量转化效率以及弯折性能进行了测试。

首先，我们通过静电纺丝 PVA 纤维作为牺牲层，在其上溅射 Cu 导电层，转移 Cu 纤维到 PET 基底上，之后浸没在过饱和的 S 粉乙醇溶液中，生长 CuS 纳米片，反应时间为 24 小时。通过磁控溅射在制备好的电极上溅射 ITO，完成整个电极的制备过程。通过 SEM、TEM、XRD、EDX 分析所合成的 CuS/ITO 电极的结构和特性。

然后，我们通过紫外分光光度计、四探针电阻测试仪、3D 位移台来分别测试合成的新型的 CuS/ITO 网格状复合电极的透光率、导电性以及弯折性，对比传统 ITO 电极进行测试。在含有 I_3^-/I^- 离子对的电解液中进行循环伏安和电化学 EIS 阻抗图谱的测试，CuS/ITO 网格状复合电极具有良好的电化学催化性能，弥补了传统 ITO 电极电化学催化性能差的特点。

最后，我们成功将这种新型结构的新型的 CuS/ITO 网格状复合电极组装成柔性染料敏化太阳能电池，并且进行了电池效率测试以及弯折性能测试。结果表明，这种

新型的 CuS/ITO 网格状复合电极组装的电池能够达到 6 % 的效率。对于电池进行弯折性测试，在弯折测试后电池的效率无明显变化。所以我们设计并合成了这种新型的 CuS/ITO 网格状复合电极可以弥补传统 ITO 电极的电催化性能不足，改进 ITO 电极质脆的缺点，为 ITO 电极的更大范围的应用创造条件。

第7章 总结和展望

本文设计并合成出新型柔性透明电极,这种新型电极具备良好的光电性能、稳定性、可弯折性能以及优异的电化学催化活性,弥补了传统 ITO 电极以及金属纳米线电极不稳定等不足。同时,将所设计和合成的电极组装成染料敏化太阳能电池、量子点敏化太阳能电池以及四线电阻式触摸屏,并通过太阳能电池测试系统以及触摸屏测试软件对于所得的器件进行测试。本文主要的创新成果如下:

1. 设计制备的 CuS 电极具有在各种物理化学环境下很好的稳定性,以及对于 I_3^- 的优异的电化学催化性能,并且 CuS 电极制备过程简单,成本低廉,为透明电极的设计和制备,以及可以替代传统 ITO 的材料,提供了新的思路。

2. 设计并制备新型 CoS/Au 透明对电极,该电极具有良好的电化学催化性能。可以广泛应用在染料敏化太阳能电池和量子点敏化太阳能电池中,代替传统的 ITO/Pt 对电极。

3. 设计制备钢筋混凝土结构的 CuS/ITO 对电极。该电极可以弥补 ITO 电极质地脆,不耐弯折等不足,并且具备电化学催化性能,可以应用在光伏器件中。

通过设计和制备一系列的透明电极,寻找可以替代 ITO 电极的新型材料,使得透明电极的稳定性得到提升,并且兼具电化学催化性能,大幅降低电极的制备成本。后续进一步探究这几种电极在中远红外波段的透过率,并将其应用在光电技术领域。以及探究这几种电极在其他几个领域,如光遗传、传感器等中的进一步应用,争取为透明电极的研究带来新的视角,并将所研究的电极应用于工业化生产和相关的基础研究中,取得更多的成果。