

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳能电池

李文杰 钟新华

Pre-synthesized quantum dot deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells

Li Wen-Jie Zhong Xin-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038806 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038806

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

[progress in electron-transport materials for application at perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

钙钛矿太阳电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究

[Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter](#)

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

[Factors influencing the stability of perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038803>

铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展

[History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices](#)

物理学报.2015, 64(3): 038807 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038807>

专题: 新型太阳能电池专题

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳能电池*

李文杰 钟新华†

(结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 华东理工大学应用化学研究所, 上海 200237)

(2014年10月22日收到; 2014年12月4日收到修改稿)

量子点太阳能电池现已成为极具潜力的“第三代”光伏器件, 其优点体现在材料成本低廉, 制备工艺简便, 以及其敏化剂特有的多激子效应(MEG)潜能和吸光范围可方便调节等方面. 但是与染料分子敏化剂相比, 量子点敏化剂粒径更大、表面缺乏具有与TiO₂结合的官能团, 这导致其在TiO₂介孔中渗透阻力大、难以在TiO₂表面吸附沉积, 所以量子点沉积手段在电池组装过程中尤为重要. 本文综述了电池组装过程中量子点的沉积方法, 分类阐述了直接生长量子点方法: 化学浴沉积(CBD)和连续离子层吸附生长(SILAR), 以及采用预先合成量子点的沉积方法: 连接分子辅助法(LA)、直接吸附法(DA)和电泳沉积(EPD)方法, 陈述了各沉积方法的发展过程及相应电池性能的改善, 对比了这些沉积方法的优缺点. 突出介绍了预先合成量子点的沉积方法, 特别是近年来不断优化而凸显优势的连接分子辅助法(LA). 总结了此方法快速、均匀沉积以及实现器件高性能的特点, 介绍了此方法沉积表面缺陷更少、结构更完善、材料更“绿色化”的量子点敏化剂的最新研究成果.

关键词: 量子点敏化太阳能电池, 沉积方法, 预先合成量子点, 连接分子辅助法

PACS: 88.40.H-, 81.07.Ta, 78.67.Hc, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.64.038806

1 引言

随着能源匮乏和全球变暖等问题的出现, 寻找更清洁高效的可再生能源已成为全球科学研究的重要课题. 太阳能作为清洁的可再生能源一直是大家研究的热点, 而通过光伏器件将太阳能直接转换为电能是一条非常便捷、有效的途径. 现已实现市场化的“第一代”、“第二代”硅基太阳能电池发展趋于成熟, 但其对单晶或多晶硅高纯度的要求导致电力生产成本仍难以具有市场竞争力. 作为材料价格和制作成本都比较低廉的“第三代”太阳能电池, 染料敏化太阳能电池、体相异质结太阳能电池和量子点太阳能电池等, 在近年来得到快速发展, 以不断提高的光电转换效率迎接它们时代的到来. 其中, 量子点太阳能电池主要分为半导体异质结太阳能电池、量子点-聚合物杂化太阳能电池以及量子点敏化太阳能电池^[1-6].

尤其是基于可溶液处理的量子点太阳能电池, 其低廉的原材料价格和更少制作能源消耗使得其商业发展潜力越来越突出^[7-10]. 相比较于结构类似的染料敏化太阳能电池, 量子点敏化太阳能电池的敏化剂具有更高的消光系数和稳定性, 还可以通过改变量子点尺寸、以及掺杂或者合金的方法调节光吸收范围, 将吸光范围拓展至近红外(NIR)区域^[11-13]. 量子点特有的热电子提取和多激子效应(MEG), 使其敏化电池器件具有超越Shockley-Queisser极限(31%)的潜力, 而获得高达44%的理论热力学效率^[1]. Semonin等^[14]报道了PbSe量子点敏化太阳能电池的外量子效率达到~114%, 并通过瞬态吸收光谱等表征结果证明了量子点敏化太阳能电池中通过MEG产生的激子能够被收集利用.

虽然量子点敏化太阳能电池具有诸多优势, 但是其光电转换效率一直落后于同类型的染料敏化太阳能电池, 而制约其发展的一个重要影响因素就是

* 国家自然科学基金(批准号: 21175043)和上海市科委(批准号: 11JC1403100, 12ZR1407700)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhongxh@ecust.edu.cn

量子点敏化剂在TiO₂介孔膜上的负载沉积. 发展较早的染料敏化太阳能电池效率已突破12%^[15], 其染料分子敏化剂表面自带的官能团, 能够实现与TiO₂等金属氧化物的亲和, 从而在金属氧化物介孔薄膜上沉积. 但是量子点在沉积的过程中存在以下问题: 1) 量子点尺寸一般为1—10 nm, 远大于染料分子的尺寸, 使量子点不易在TiO₂介孔中渗透; 2) 一般量子点表面包覆长链有机配体, 如三辛基膦(TOP)、油酸(OA)、油胺(OAm)等, 这些配体增加了量子点在TiO₂中的渗透的阻力; 3) 量子点表面没有与TiO₂亲和的官能团, 从而难以实现高的量子点负载量. 由于以上这些弊端, 改善量子点敏化剂在金属氧化物基底上的沉积显得尤为重要, 这直接影响其组装的电池对光吸收的能力, 以及产生的光电流和最终的光电转换效率. 本文将针对量子点敏化太阳能电池组装中量子点的沉积方法进行综述, 分类阐述各种沉积方法, 并从量子点负载量及其晶体质量、粒径分布、表面缺陷, 以及电池的电子注入效率、电子寿命等方面进行比较. 重点阐述预先合成量子点沉积方法在电池组装过程中的优势, 尤其是最为突出的连接分子辅助法(Linker-assisted, LA), 利用这种沉积方法组装的电池效率取得了不断的突破, 现在已经达到1个模拟太阳光照下7.04%的效率^[16].

2 量子点敏化太阳能电池组成及原理

量子点敏化太阳能电池与染料敏化太阳能电池具有类似的组成和结构, 而主要将量子点取代染料分子作为敏化剂. 量子点敏化太阳能电池一般由光阳极、电解质和对电极组成, 是一种“三明治”结构电池, 如图1所示, 本文主要讨论液结类型. 其中, 光阳极一般通过在导电玻璃基底上制备厚度在5—20 μm范围内的介孔半导体金属氧化物薄膜来获得, 例如TiO₂, SnO₂以及ZnO, 然后在介孔薄膜上吸附量子点, 将其作为吸光剂和光敏化剂. 而常用的对电极一般为Cu₂S电极, 或者是Pt电极、碳材料电极. 存在于阴极和阳极之间的电解质常使用S²⁻/S_n²⁻水溶液, 也有报道使用I⁻/I₃⁻和Co²⁺/Co³⁺等电解质. 量子点太阳能电池的量子点敏化剂吸收光子后被激发, 产生的电子迅速注入TiO₂(又称电子受体), 然后氧化态的量子点被电解质中的S²⁻还原, 从而获得再生, 继续吸收光子激发. 同时, 激发电子通过导电玻璃传送至外电路,

流经负载后到达对电极, 而电解质中的S_n²⁻在对电极处被还原, 从而形成循环^[12,17,18]. 要获得优异的电池性能、高的电池光电转换效率, 必须采用更加高效的量子点沉积方法, 同时提高电子注入效率, 减少光生电子与电解质、空穴以及其他接触面复合.

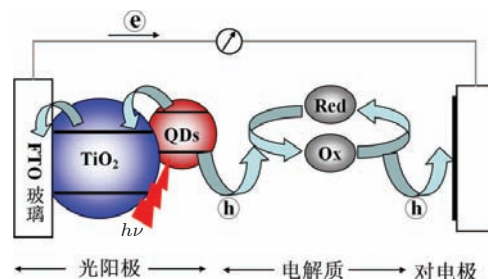


图1 量子点敏化太阳能电池组成结构及工作原理图

3 量子点敏化太阳能电池中量子点的沉积方法

对于量子点敏化太阳能电池器件而言, 在金属氧化物基底上获得高覆盖率的高质量量子点无疑是提高电池光电性能的重要部分. 从沉积途径来划分, 目前量子点的沉积方法主要可分为两大类(示意于图2): 在TiO₂介孔膜上直接生长量子点和采用预先合成量子点吸附组装. 前者又可分为: 化学浴沉积(chemical bath deposition, CBD)和连续离子层吸附生长(successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR); 后者分为: 连接分子辅助法、直接吸附和电泳沉积. 这些沉积方法在研究者的不断发展和优化中逐渐完善, 促使量子点敏化太阳能电池的效率不断提升. 其中, 连接分子辅助法在近几年的研究中表现更为突出, 使用该沉积方法组装的电池器件取得了领先的光电转换效率. 以下将详细分类介绍各种沉积方法及对应的优缺点.

3.1 直接生长方法

直接生长量子点方法主要有化学浴沉积(CBD)法和连续离子层吸附生长(SILAR)法. 化学浴沉积(CBD)法通常是在常温或低温条件下, 将TiO₂光阳极膜浸入溶解有阴离子和阳离子前置物的溶液中, 通过缓慢释放活性阴、阳离子而在TiO₂膜上原位成核、生长量子点; 而连续离子层吸附生长(SILAR)法是将TiO₂电极交替浸入阳离子和阴离子前置物溶液中生长量子点. CBD法和SILAR

法属于原位沉积方法的范畴, 是一种简单、易操作的沉积量子点的方法. 通过这两种方法组装的电池器件, 可以获得负载量较高的敏化阳极, 而且量子点和金属氧化物连接紧密, 从而提高电子注入效率.

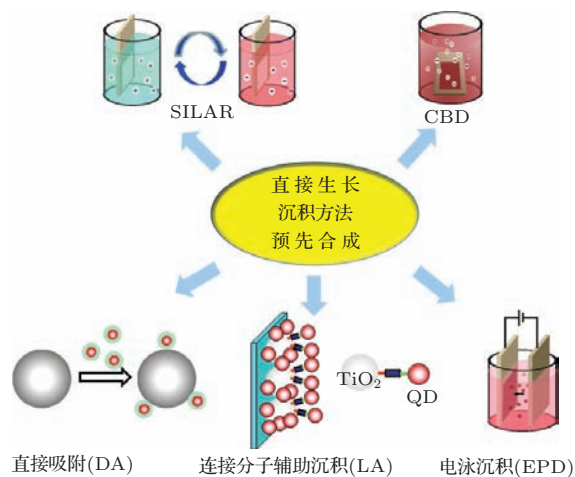


图2 量子点在TiO₂上沉积方法

3.1.1 化学浴沉积(CBD)

早在90年代, Hodes及其合作者^[19,20]就报道了使用CBD法在玻璃基底上生长CdSe, PbSe, CdS量子点, Kamat及其合作者^[21-23]报道了用CBD法在TiO₂, SnO₂, ZnO上沉积CdS, CdSe量子点, 并探索他们的光电性质. 在早期关于CBD法沉积量子点组装电池器件探索中, 量子点覆盖率不高和表面缺陷较多等问题使得器件性能不够理想, 后来研究者们通过沉积多种量子点, 利用种子方法或者双功能分子辅助, 以及使用TiO₂纳米管阵列等多种途径对CBD方法进行改进^[24-30].

在2006年, Niitsoo等^[24]使用CBD法成功地将CdS和CdSe量子点沉积在TiO₂介孔薄膜上, 通过调控反应条件, 他们得到两种不同生长机理(ion-by-ion机理和cluster机理)的量子点沉积方法. 在沉积过程中, 他们通过光照提高量子点的沉积速率, 组装成电池器件后的光电转换效率(PCE)得到明显提高, 达到2.8%. 在2009年, Lee等^[25]同样使用CBD方法在TiO₂上吸附CdS和CdSe量子点, 并比较了不同CBD周期和量子点沉积顺序, 最后得到最优化的组装器件. 当先沉积CdS再沉积CdSe量子点时, 光电转换效率达到4.22%.

在2007年, Lin等^[26]将传统CBD沉积方法进行了改进, 通过先直接吸附CdS量子点, 再继续使

用CBD法生长量子点, 从而提高量子点负载量. 这种沉积预先合成的量子点后再进行CBD生长的方法称为种子-CBD法. 在2009年, Fan等^[27]将种子-CBD法同样用于CdSe量子点太阳能电池. 除了使用“种子”量子点促进晶体生长, 研究者们还通过引入双功能分子改善晶体质量. 在2011年, Yu等^[28]将TiO₂膜放入含有NaHTe, Cd(CH₃COO)₂, NaOH, 巯基乙酸(TGA)的水溶液中, 进行水热反应生长CdTe量子点. 在加入了TGA的情况下, 通过调节CBD的反应温度能方便地控制量子点的尺寸和表面态, 并获得3.8%的光电转换效率. 2013年, Yan等^[29]首先在双功能分子修饰的TiO₂上吸附Cd²⁺, 将其作为种子用CBD方法生长量子点. 通过这种方法, 量子点在TiO₂膜上沉积更均匀, 且覆盖率更高, 电池效率高达4.23%, 并通过电化学阻抗(EIS)和IMPS/IMVS表征, 得出这种改进后的CBD沉积方法不仅能提高电荷传输效率, 还能减少界面间的电子复合.

相比较于TiO₂纳米颗粒, 使用TiO₂纳米管阵列进行量子点沉积被认为可以实现更高负载量和更高电子注入效率. 在2008年, Sun等^[30]将TiO₂纳米管阵列应用于量子点敏化太阳能电池, 结合CBD方法在TiO₂上沉积CdS量子点, 通过这种TiO₂纳米管阵列结构更快速、有效地将光生电子注入TiO₂, 从而减少电子与空穴复合, 将电池效率提高到4.15%.

3.1.2 连续离子层吸附生长(SILAR)

根据CBD方法类似的生长机理, 使用SILAR方法在金属氧化物薄膜上沉积量子点也得到了广泛的应用和研究. 在1994年, Vogel等^[31]通过SILAR方法在TiO₂, SnO₂等多种金属氧化物上沉积了PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃和Bi₂S₃量子点. 在2002年, Plass等^[32,33]用SILAR方法在TiO₂上沉积了PbS量子点, 并组装成固态电池器件. 早期SILAR方法沉积量子点组装器件同样存在光生电子复合等问题, 所以研究者们从各方面对SILAR法沉积量子点以及器件的组装进行改进.

在2009年, Lee等^[34]利用SILAR方法在TiO₂上分别沉积PbS和CdS量子点, 并在此基础上首次使用钴配合物氧化还原电对([Co(*o*-phen)₃]^{2+/3+})组装成可再生的太阳能电池器件. 由于钴配合物电解液可有效地传输空穴, PbS量子点敏化太阳能电池的外量子效率(incident photon to cur-

rent efficiency, IPCE)超过了50%, CdS电池的也达到40%, 光电转换效率分别为2.01%和1.13% (在94 W/m²光照下). 而且, Lee等^[35]还克服了Se²⁻和Te²⁻前驱体不稳定的难点, 首次使用SILAR方法在TiO₂上吸附CdSe和CdTe量子点, 并利用[Co(*o*-phen)₃]^{2+/3+}作为电解液得到与(Z907Na)染料电池相当的效率. 2011年, Li等^[36]使用TGA处理TiO₂表面, 然后用SILAR法生长CdS量子点, 并利用一种新型有机硫电解质([(CH₃)₄N]₂S/[(CH₃)₄N]₂S_n)组装电池, 得到了3.2%的效率以及历史最高的填充因子(FF: 0.89)和开路电压(V_{oc}: 1.2 V). Baker和Kamat^[37]利用SILAR方法将CdS量子点沉积在TiO₂纳米管阵列上, 通过IPCE的表征, 发现TiO₂纳米管阵列的IPCE值(55%)明显高于TiO₂纳米颗粒(26%)的敏化阳极. 尽管研究者在电解液和TiO₂形貌上做出改善, 但是仍不能有效地抑制电子复合, 因此, 通过SILAR进一步生长钝化层的多层吸附方法得到了发展.

SILAR方法可以通过分别对阴、阳离子生长时间等条件的控制来实现多层不同量子点的均匀沉积. 2010年, Lee等^[38]通过SILAR方法组装了多层吸附的CdS/CdSe/ZnS量子点电池器件. 这种多层吸附的手段不仅能提高量子点的负载量、增加电池的光电流, 还能利用外层宽禁带量子点的钝化作用减少电子复合. González-Pedron等^[39]通过SILAR方法沉积CdSe量子点, 再继续生长CdS和ZnS, 利用聚硫电解液和Cu₂S对电极组装电池, 获得了1个模拟太阳光照下3.84%的效率, IPCE达到了82%的记录值, 并使用电化学阻抗、开路电压衰减等多种表征方法研究了器件中电子复合情况, 为研究者们使用电化学表征手段研究量子点敏化太阳电池提供了借鉴. 在2012年, Santra和Kamat^[40]使用SILAR方法沉积了Mn掺杂CdS/CdSe量子点, 电池效率突破5%. 作者在SILAR的过程中加入Mn²⁺后, 生长的量子点中产生了Mn d-d过渡态能级(⁴T₁-⁶A₁), 这个过渡态能限制光生电子的传输路径, 减少其与空穴和电解液的复合, 使得电池效率得到提升.

3.2 预先合成量子点方法

虽然直接生长量子点方法能简单、直接地进行量子点沉积, 但是其生长的量子点存在晶体质

量不佳、粒径分布不均、表面缺陷多等问题, 导致直接生长方法组装的太阳电池器件性能难以继续得到突破性发展. 而使用预先合成量子点方法, 尤其是连接分子辅助法(LA), 可以实现高覆盖率, 并获得高质量、表面缺陷少的量子点敏化剂^[41,42]. 进行预先合成量子点沉积的方法主要分为: 直接吸附(direct absorption, DA)、电泳沉积(electrophoretic deposition, EPD)和连接分子辅助法(linker-assisted deposition, LA).

3.2.1 直接吸附(DA)和电泳沉积(EPD)

采用DA法对量子点进行沉积是最简便的方法, 即将TiO₂膜放入预先合成并纯化后的量子点溶液中进行长时间吸附. 在1998年, Zaban等^[43]已经报道了利用DA法将InP量子点吸附在TiO₂膜上. 之后, Gimenez等^[44]报道了TOP修饰的CdSe, 通过纯化后溶解在CH₂Cl₂溶液中, 然后直接吸附在TiO₂膜上, 从而电池性能得到了改善. 虽然DA法操作简便, 但是纯化后量子点容易在溶液中团聚或者出现在TiO₂膜上吸附不均等问题.

电泳沉积在早期被用于在导电基底或者聚合物上沉积半导体、金属或者绝缘纳米颗粒, 后来, 研究者们尝试将这种方法用于太阳电池的组装, 进行预先合成量子点的沉积. 电泳沉积主要利用电场对量子点的驱动力, 加速其在电极上沉积. Herman及其合作者^[45,46]报道了使用EPD法将CdSe量子点同时吸附在阳极和阴极上. 之后, Rosenthal等^[47]使用电泳沉积方法将CdSe沉积在TiO₂上, Brown和Kamat^[48]也将CdSe-C60和SCCNT-CdSe纳米颗粒沉积在导电基底上, 得到了理想的吸附情况. 2010年, Salant等^[49]利用EPD法将CdSe量子点沉积在TiO₂膜上, 他们发现电泳沉积方法能将沉积时间缩短至2 h, 量子点负载量提高非常明显, 电池效率达到1.7%. Santra等^[50]还报道了用EPD法沉积CuInS₂(CIS)量子点的工作, 组装电池器件后效率达到3.91%. 2011年, Yu等^[51]利用EPD法在分等级TiO₂微米球上沉积CdS和CdSe量子点, 利用TiO₂微米球中的外延纳米棒的形貌特点和电场的驱动力获得高量子点覆盖率, 而且这种特殊形貌的TiO₂微米球具有光散射性质, 能够提高量子点对光的利用率以及促进光生电子的传输, 使得CdS, CdSe量子点共敏化电池获得98%的电子收集效率和4.8%的光电转换效率.

3.2.2 连接分子辅助法(LA)

利用双功能连接分子, 使得其一端(如巯基)作为配体与量子点紧密连接, 另外一端(如羧基)通过共价键或非共价键与金属氧化物薄膜基底连接, 通过这种方法将量子点敏化剂沉积在TiO₂等金属氧化物薄膜上的方法称为连接分子辅助法(LA). 这种方法相比于CBD和SILAR方法, 能更好的控制量子点晶体质量和粒径分布, 减少量子点表面缺陷态, 还可以实现核壳结构、多元合金等多种结构更优化的量子点敏化剂沉积到TiO₂上. 在早期, 使用LA法沉积敏化剂的电池效率只有1%—2%, 近年来不断发展, 电池效率突破性地达到了6%—7%, 使得这种量子点沉积方法被更多研究者关注与使用. 通常, 进行LA法沉积量子点有两种形式: 原位交换和离位交换, 如图3所示.

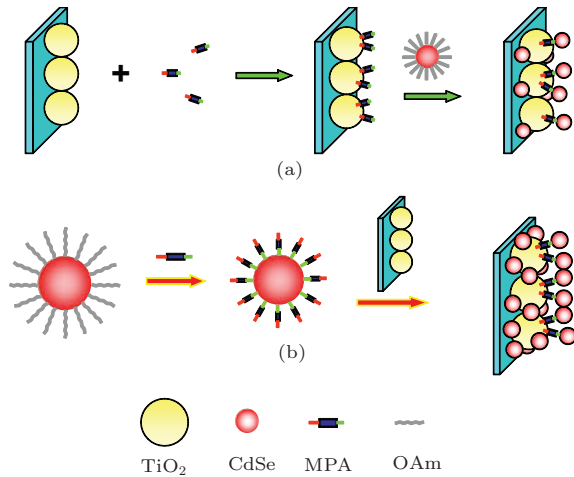


图3 原位交换(a)和离位交换(b)过程示意图

原位交换连接分子辅助法, 是首先用双功能连接分子修饰TiO₂介孔膜结合, 然后将其浸入预先合成量子点溶液, 从而实现量子点沉积的方法. 在2007年, Mann和Watson^[52]使用十六酸(HDA)和巯基十六酸(MHDA)浸泡TiO₂薄膜基底, 然后吸附TOP, TOPO包覆的CdSe量子点, 并在10%—14%的MHDA(90%—86% HDA)条件下得到了高量子点负载量. 基于早年的研究成果, 研究者们继而将这种原位交换的LA法应用于光伏器件的组装. 在2008年, Lee等^[53]使用3-巯基丙基三甲氧基硅烷交换TiO₂表面配体, 然后吸附CdSe量子点组装成太阳能电池器件. Kongkanand等^[54]进一步利用原位交换方法, 将不同尺寸CdSe量子点吸附在TiO₂纳米颗粒和TiO₂纳米管上, 对比了

量子点粒径以及TiO₂形貌对电池性能的影响, 基于这种电子传输更具优势的CdSe-TiO₂纳米管结构的研究. 原位交换方法不仅被成功用于CdSe量子点沉积中, 还用在禁带更窄的CdTe量子点沉积中, 解决了CBD和SILAR直接生长方法难以稳定生长CdTe量子点的困难. 2009年, Kamat及其合作者^[55]用原位交换的LA法, 将CdTe量子点沉积在TiO₂上, 组装成量子点敏化太阳能电池, 比较了CdSe和CdTe电池光电转换效率和IPCE等各方面的性质, 并通过瞬态荧光衰减表征了CdTe电池具有更高电子注入效率, 与CdTe的导带位置更接近TiO₂导带位置的理论结果一致.

Guijarro等^[56]对比了直接吸附和原位交换的方法, 通过原子力显微镜表征得出直接吸附的CdSe量子点容易在TiO₂表面团聚, 而且其量子点负载量到达一定值后电池效率明显下降, 但使用巯基丙酸(MPA)原位交换的组装电池的效率随负载量增加而增加. Mora-Seró等^[57]使用半胱氨酸作为连接分子进行原位交换量子点沉积, 并将其与MPA, TGA比较, 通过IPCE等表征对比各连接分子的作用, 为研究者们增加了一种性能突出的连接分子类别.

离位交换连接分子辅助法, 是首先使量子点表面包覆MPA等双功能连接分子, 其一端的巯基可以与量子点产生强的配位能力, 而另一端的羧基能与TiO₂键合, 因此量子点能通过连接分子桥梁与TiO₂牢固地连接. 早在1992年和1994年, Alivisatos及其合作者^[58,59]报道了双功能分子包覆的CdS, CdSe量子点吸附在金、铝薄膜表面. 1995年, Lawless等^[60]报道了将CdS吸附在TiO₂表面. 双功能分子包覆的量子点可以通过水相直接合成, 但这种方法仍存在粒径分布、表面缺陷方面的问题. 为将高质量的量子点沉积在金属氧化物表面, 研究者们发展了离位配体交换方法, 首先合成高晶体质量的有机相量子点, 再将表面包覆的三辛基膦(TOP)、三辛基氧膦(TOPO)、油酸(OA)、油胺(OAm)等有机配体与双功能分子交换, 使其具有与TiO₂亲和能力. 在2001年, Aldana等^[61]使用巯基十一酸(MUA)对CdSe量子点进行配体交换, 用双功能分子替换TOP, TOPO配体, 使得量子点实现水溶性. 之后, 研究者们使用离位配体交换的LA法, 将CdS, CdSe, PbS等量子点沉积在TiO₂, ZnO上, 组装成光伏器件^[62-65].

为提高电池效率, 研究者们对配体交换过程和

沉积条件进行不断优化. 在2009年, Lee等^[66]使用MPA对两种粒径的CdSe量子点进行配体交换, 然后沉积在TiO₂纳米管基底上, 首次组装了不同尺寸量子点共敏化太阳电池. 通过离位配体交换, 他们成功地在2.6 nm和3.0 nm的油相CdSe量子点表面包覆双功能分子, 组装电池的电流密度以及IPCE值都显示出共敏化电池器件高于单独的CdSe电池. 2011年, Chen等^[67]用相同的沉积方法, 制备了2.5 nm和3.5 nm的CdSe量子点共敏化的TiO₂光阳极, 并通过电化学阻抗等证明这种共敏化方法能有效减少电子复合, 提高电池效率, 而原因是较窄带隙3.5 nm CdSe量子点与后吸附的较宽带隙2.5 nm量子点可以形成类似反转type-I的结构, 从而防止电子与空穴或电解液复合. 此外, Chen等^[68]研究了离位配体交换得到的量子点溶液的性质对吸附的影响, 他们将OA包覆的CdSe量子点通过配体交换制备成MPA包覆量子点水相溶液, 并通过调节溶液的pH值来获得最佳的吸附量. 他们发现水相量子点溶液的pH为7时, CdSe量子点吸附最佳且没有团聚, 电池效率值达到1.19%. Sambur等^[69]对比了原位交换方法和离位交换方法沉积CdSe量子点, 通过原子力显微镜表征比较发现离位方法沉积的量子点重复性更好、覆盖率更高, 所组装的电池性能更好.

虽然连接分子辅助法被视为实现高质量、低缺陷量子点沉积的有效途径, 但是所组装的电池光电转换效率在早期仍处于较低水平. 在2012年, 本课题组报道了利用LA法快速、高效地沉积CdSe量子点的研究工作^[70], 突破了以往LA法沉积量子点覆盖率较低以及组装的电池性能差等缺点, 将这种量

子点沉积手段在太阳电池的应用方面推入一个新的高度. 通过我们对连接分子辅助法的优化, 可以实现快速、均匀的量子点沉积以及器件的高性能.

1) 快速沉积: 基于本课题组早期关于量子点配体交换研究成果^[71], 我们成功将高质量有机相CdSe量子点转入水相, 并且获得稳定的、分散性良好的MPA包覆的量子点水溶液. 通过探讨不同吸附时间量子点敏化光阳极膜的吸收情况(图4), 我们发现CdSe量子点的吸收随时间逐步增加, 并在2 h达到饱和, 覆盖率高达34%, 远超过CBD, SILAR及其他沉积方法所报道的吸附覆盖率. 这种快速、有效的沉积方法不仅成功用于CdSe量子点沉积, 还在CdS/CdSe, CdSe_xTe_{1-x}, CdTe/CdSe和CuInS₂(CIS)量子点的沉积中得到验证, 并实现了器件性能的突破^[16,72-74].

2) 均匀吸附: 我们在快速沉积CdSe量子点的同时, 可以实现高质量量子点在TiO₂介孔膜中的均匀吸附, 从而提高量子点负载量, 增加光电流密度, 使光电转换效率达到5.4%. 通过EDS表征, Cd/Ti元素比随膜厚增加而保持不变, 说明了CdSe量子点均匀沉积在TiO₂介孔膜中. 而且, 在此方法沉积CdTe/CdSe量子点的研究中, 通过TEM和SEM图可以形象地看出量子点在TiO₂中均匀分布(如图5), 而且用EDX进行元素分析得到Ti, Cd, Te和Se的比列分别为14.53% ± 0.25%, 1.56% ± 0.06%, 0.58% ± 0.04%和1.12% ± 0.19%, Cd/Ti比例高于其他连接分子辅助法的报道结果0.05%, 有力地证明了这种连接分子辅助法得到的均匀沉积效果.

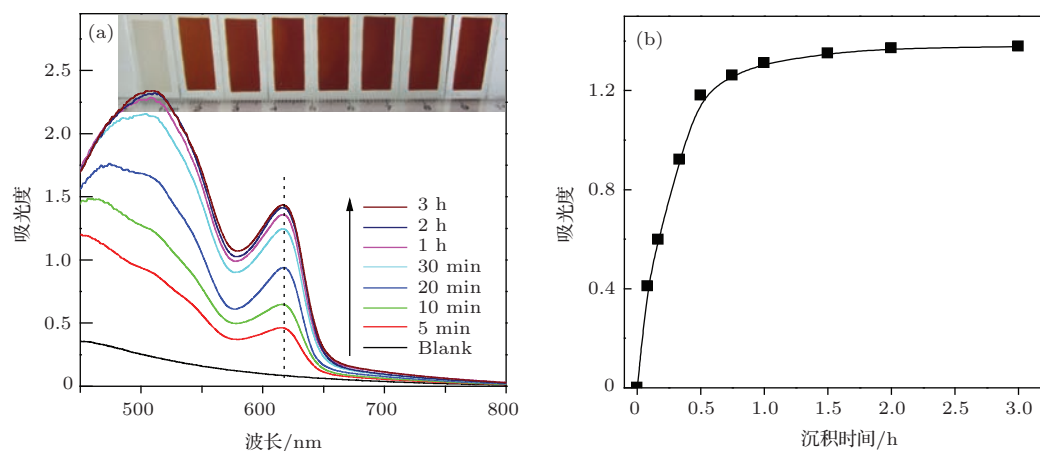


图4 (a) 量子点敏化TiO₂膜吸收光谱随吸附时间变化; (b) 膜吸光度随沉积时间变化^[70]

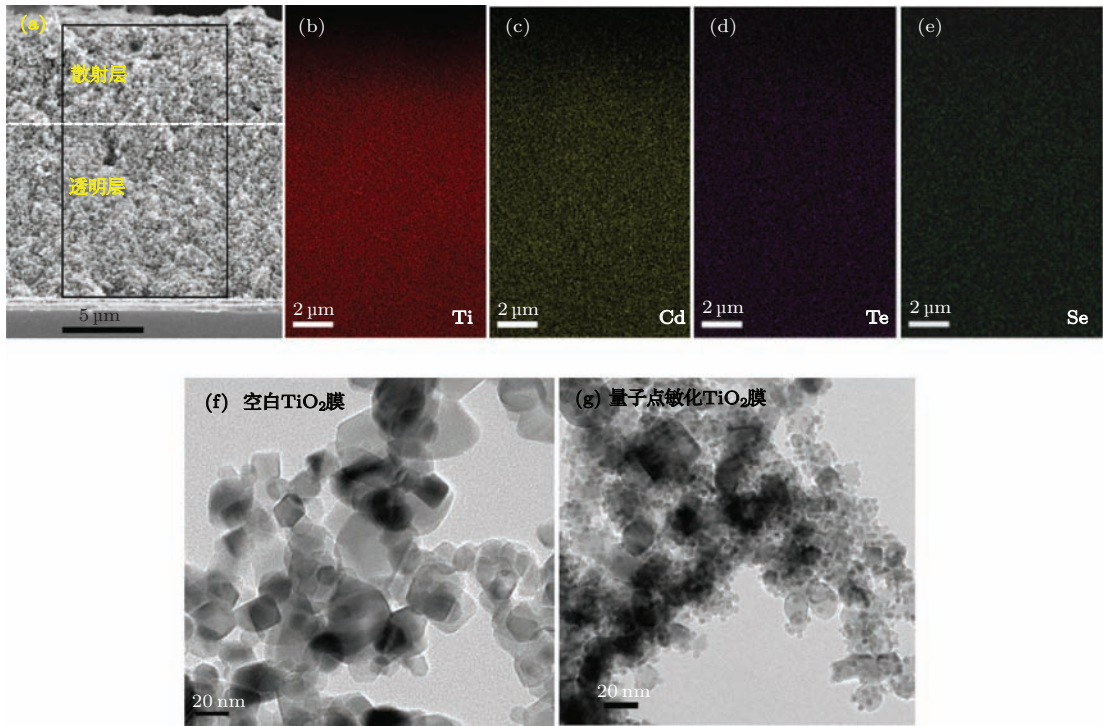


图5 (a) CdTe/CdSe量子点敏化TiO₂膜切面SEM图; EDX光谱中(b) Ti, (c) Cd, (d) Te, (e) Se元素成像图谱; (f) 空白TiO₂膜和(g)量子点敏化TiO₂膜TEM图^[74]

3) 实现电池器件高性能: 长期以来, 研究者们一直在寻找吸光性能更好、光利用效率更高的量子点敏化剂, CdS, CdSe, CdTe, PbS, Bi₂S₃等量子点都被用于研究^[30,75-78]. 但是其中CdS等量子点因禁带宽度太大而损失了对长波长范围光的吸收, 而CdSe等量子点存在电子注入效率不高的问题. 2012年, 本课题组用预先合成量子点方法成功将反转type-I CdS/CdSe核/壳结构量子点应用于电池器件^[72], 解决了同时获得窄禁带宽度和高电子注入效率的难题. 之前Ning等^[79]已经通过SILAR方法在TiO₂阳极上生长CdSe/CdS反转type-I结构量子点和CBD方法生长ZnSe/CdS type-II提高电池电子注入效率, 但所沉积的量子点存在表面缺陷多等缺点. 而我们通过连接分子辅助离位交换

手段, 可以在TiO₂介孔膜上沉积高质量、粒径分布均一(4%—6%)、宽范围吸收(620 nm)的核壳结构量子点, 并借助CdS与CdSe导带位置的梯度分布使光生电子高效地注入TiO₂(图6(a)). 此外, 通过烧结处理光阳极, 量子点表面的连接分子被去除, 而与TiO₂的接触更加紧密, 使得电池的 J_{sc} 和IPCE等各方面性能得到提高, 光电转换效率达到5.32%. 2013年, 本课题组又报道了此沉积方法组装的CdSe_xTe_{1-x}合金量子点敏化太阳电池^[73]. 由于“Optical Bowing”效应, CdSe_xTe_{1-x}合金量子点的禁带宽度达到1.55 eV, 吸收范围能够扩展至NIR范围, 大幅度提高了电池的性能, 获得6.36%的光电转换效率, 并且利用电镀Cu₂S对电极实现电池稳定性的提高.

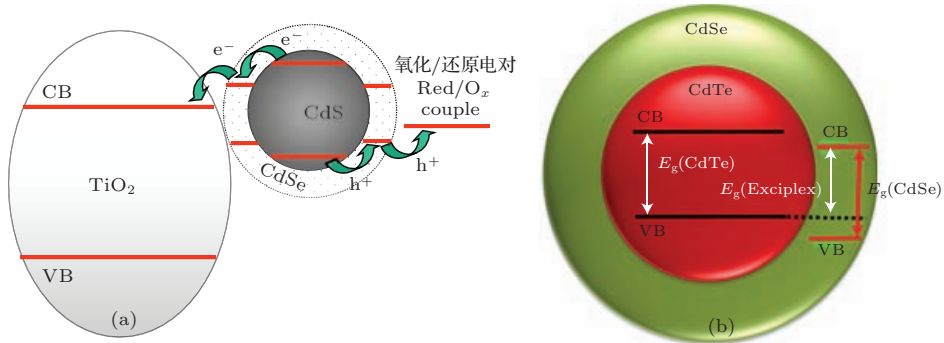


图6 (a) 反转type-I结构CdS/CdSe量子点和(b) type-II结构CdTe/CdSe敏化TiO₂能级分布图^[72,74]

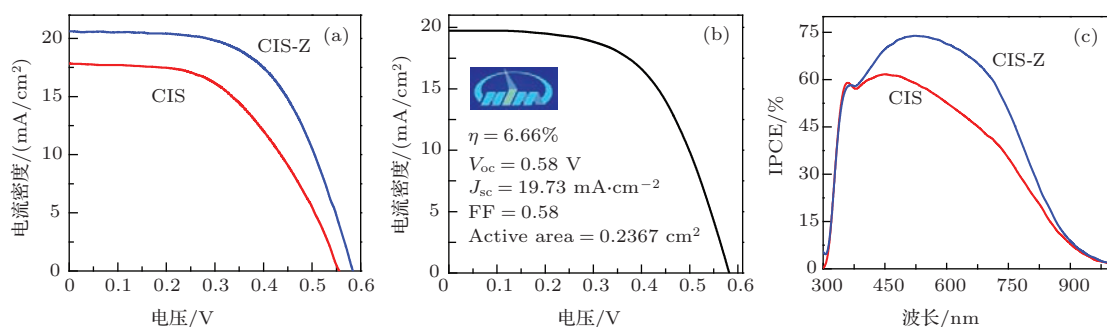


图7 (a) CIS-ZnS量子点(蓝)和CIS量子点(红)敏化太阳能电池 J - V 曲线; (b) CIS-Zn敏化太阳能电池认证效率; (c) IPCE曲线^[16]

在拓宽敏化剂吸光范围、提高电子注入效率的同时,利用各种方法减少电子复合同样是研究的重点.2013年,本课题组报道了CdTe/CdSe type-II结构量子点作为敏化剂的研究(图6(b)),使用LA法组装电池的光电转换效率突破性地达到6.76%^[74].这种CdTe/CdSe type-II结构量子点敏化TiO₂膜吸收和电池的IPCE都到达900 nm的近红外范围,同时这种type-II结构电池的电子注入常数(k_{et}) ($1.91 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$)明显高于CdSe电池 ($0.52 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$),电化学阻抗表征结果也显示这种type-II结构电池能降低电子复合概率.

一直以来,研究者们致力于探索材料更加环保的电池器件,并且已经通过CIS量子点太阳能电池的研究达到了效率5.5%的飞跃^[80-85].2014年,本课题组利用以上预先合成量子点方法的优势,使用不含Cd²⁺和Pb²⁺的“绿色”CIS量子点,用Zn²⁺替换量子点表面的离子形成保护层,然后进行配体交换,使用LA法进行量子点沉积,组装的太阳能电池器件再次刷新了液结量子点太阳能电池效率的记录(图7),达到7.04%^[16].电池效率的突破不仅得益于这种LA法带来的量子点覆盖率的提高,而且源于窄禁带宽的CIS量子点和Zn²⁺交换处理的CIS-ZnS量子点.通过电化学阻抗(EIS)和瞬态吸收(TA)等表征分析可以看出使用Zn²⁺交换处理后,CIS表面生长的ZnS层能够提高电子注入效率和电荷收集效率,从而进一步提高效率.

4 结论与展望

在量子点敏化太阳能电池组装过程中,量子点的沉积过程是直接影响电池对光吸收效率的重要环节,长期以来研究者们不断努力提高沉积过程中量子点的晶体质量、粒径分布,减少量子点表面缺陷,从而减少电子复合.本文分类阐述了直接生长量

子点和预先合成量子点这两类敏化剂沉积手段的发展,对比各种方法的优势和不足.直接生长方法(CBD和SILAR法)虽然能方便、快速地在TiO₂上生长量子点,但是所吸附的量子点由于晶体质量和表面缺陷方面的问题使得其电池光电转换效率难以进一步提高.而预先合成量子点的沉积方法可以利用高质量的有机相量子点,通过直接吸附(DA)、电泳沉积(EPD)和连接分子辅助(LA)的方式进行沉积.其中,连接分子辅助(LA)沉积法能更高效地解决量子点在TiO₂中快速渗透和均匀吸附的问题,以及实现高晶体质量和结构优化的量子点负载,使得这种沉积方法得到更广泛的关注.通过近几年的研究发展,连接分子辅助法已经成为量子点敏化剂吸附覆盖率最高的方法,所报道的电池器件光电转换效率也不断突破最高纪录值,现在已经达到1个模拟太阳光照下7.04%.

在优化沉积方法而获得更高的敏化剂覆盖率的基础上,研究者们需要在更多方面提高电池性能.对于敏化剂本身的优化有待研究者们继续探索,例如利用type-II结构量子点提高电子注入效率、减少电子复合.为提高量子点敏化太阳能电池的商业应用价值,着力于探究更加环保的量子点敏化剂材料同样非常重要.作为禁带宽度窄、消光系数高,而且“绿色”低毒的I-III-VI族量子点是非常理想的敏化剂材料^[86-90].此外,以下方面也是进行量子点敏化太阳能电池优化的发展方向:1)通过使用渗透性更好、还原电位更低、更稳定的电解液,使电池的开路电压和电池稳定性提高;2)通过合适的方法更高效地清除光生空穴,解决残余空穴累积而导致阳极腐蚀、电子空穴复合等问题;3)优化对电极,制备催化活性更高的电极表面材料,从而获得更高的电池填充因子.相信在研究者的共同努力下,量子点敏化太阳能电池的研究将不断深入,其光电转换效率将不断提高.

参考文献

- [1] Kamat P V 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 908
- [2] Kamat P V, Tvrđy K, Baker D R, Radich J G 2010 *Chem. Rev.* **110** 6664
- [3] Bai Y, Mora-Sero I, De Angelis F, Bisquert J, Wang P 2014 *Chem. Rev.* **114** 10095
- [4] Kramer I J, Sargent E H 2014 *Chem. Rev.* **114** 863
- [5] Hodes G 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17778
- [6] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [7] Hetsch F, Xu X Q, Wang H K, Kershaw S V, Rogach A L 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 1879
- [8] Kamat P V 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18737
- [9] Kramer I J, Sargent E H 2011 *ACS Nano* **5** 8506
- [10] Tada H, Fujishima M, Kobayashi H 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 4232
- [11] Kershaw S V, Susha A S, Rogach A L 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 3033
- [12] Ruhle S, Shalom M, Zaban A 2010 *Chem. Phys. Chem.* **11** 2290
- [13] Tang J, Sargent E H 2011 *Adv. Mater.* **23** 12
- [14] Semonin O E, Luther J M, Choi S, Chen H Y, Gao J, Nozik A J, Beard M C 2011 *Science* **334** 1530
- [15] Yella A, Lee H W, Tsao H N, Yi C, Chandiran A K, Nazeeruddin M K, Diau E W, Yeh C Y, Zakeeruddin S M, Gratzel M 2011 *Science* **334** 629
- [16] Pan Z, Mora-Sero I, Shen Q, Zhang H, Li Y, Zhao K, Wang J, Zhong X, Bisquert J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 9203
- [17] Hod I, Zaban A 2014 *Langmuir* **30** 7264
- [18] Kamat P V, Christians J A, Radich J G 2014 *Langmuir* **30** 5716
- [19] Corer S, Hodes G 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 5338
- [20] Yochelis S, Hodes G 2004 *Chem. Mater.* **16** 2740
- [21] Hotchandani S, Kamat P V 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 6834
- [22] Liu D, Kamat P V 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 10769
- [23] Nasr C, Kamat P V, Hotchandani S 1997 *J. Electroanal. Chem.* **420** 201
- [24] Niitsoo O, Sarkar S K, Pejoux C, Ruhle S, Cahen D, Hodes G 2006 *J. Photoch. Photobio. A* **181** 306
- [25] Lee Y L, Lo Y S 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 604
- [26] Lin S C, Lee Y L, Chang C H, Shen Y J, Yang Y M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 143517
- [27] Fan S Q, Kim D, Kim J J, Jung D W, Kang S O, Ko J 2009 *Electrochem. Commun.* **11** 1337
- [28] Yu X Y, Lei B X, Kuang D B, Su C Y 2011 *Chem. Sci.* **2** 1396
- [29] Yan K Y, Chen W, Yang S H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 92
- [30] Sun W T, Yu Y, Pan H Y, Gao X F, Chen Q, Peng L M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1124
- [31] Vogel R, Hoyer P, Weller H 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 3183
- [32] Park S, Clark B L, Keszler D A, Bender J P, Wager J F, Reynolds T A, Herman G S 2002 *Science* **297** 65
- [33] Plass R, Pelet S, Krueger J, Gratzel M, Bach U 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7578
- [34] Lee H J, Chen P, Moon S J, Sauvage F, Sivula K, Bessho T, Gamelin D R, Comte P, Zakeeruddin S M, Seok S I, Gratzel M, Nazeeruddin M K 2009 *Langmuir* **25** 602
- [35] Lee H, Wang M, Chen P, Gamelin D R, Zakeeruddin S M, Gratzel M, Nazeeruddin M K 2009 *Nano Lett.* **9** 4221
- [36] Li L, Yang X, Gao J, Tian H, Zhao J, Hagfeldt A, Sun L 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8458
- [37] Baker D R, Kamat P V 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 805
- [38] Lee H J, Bang J, Park J, Kim S, Park S M 2010 *Chem. Mater.* **22** 5636
- [39] Gonzalez-Pedro V, Xu X, Mora-Sero I, Bisquert J 2010 *ACS Nano* **4** 5783
- [40] Santra P K, Kamat P V 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 2508
- [41] Watson D F 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2299
- [42] Alberoa J, Clifforda J N, Palomaresa E 2014 *Coordin. Chem. Rev.* **263** 53
- [43] Zaban A, Micic O I, Gregg B A, Nozik A J 1998 *Langmuir* **14** 3153
- [44] Gimenez S, Mora-Sero I, Macor L, Guijarro N, Lana-Villarreal T, Gomez R, Diguna L J, Shen Q, Toyoda T, Bisquert J 2009 *Nanotechnology* **20** 295204
- [45] Islam M A, Xia Y, Telesca D A, Steigerwald M L, Herman I P 2004 *Chem. Mater.* **16** 49
- [46] Islam M A, Herman I P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3823
- [47] Smith N J, Emmett K J, Rosenthal S J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043504
- [48] Brown P, Kamat P V 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 8890
- [49] Salant A, Shalom M, Hod I, Faust A, Zaban A, Banin U 2010 *ACS Nano* **4** 5962
- [50] Santra P K, Nair P V, George Thomas K, Kamat P V 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 722
- [51] Yu X Y, Liao J Y, Qiu K Q, Kuang D B, Su C Y 2011 *ACS Nano* **5** 9494
- [52] Mann J R, Watson D F 2007 *Langmuir* **23** 10924
- [53] Lee Y L, Huang B M, Chien H T 2008 *Chem. Mater.* **20** 6903
- [54] Kongkanand A, Tvrđy K, Takechi K, Kuno M, Kamat P V 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4007
- [55] Bang J H, Kamat P V 2009 *ACS Nano* **3** 1467
- [56] Guijarro N, Lana-Villarreal T, Mora-Sero I, Bisquert J, Gomez R 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4208
- [57] Mora-Sero I, Gimenez S, Moehl T, Fabregat-Santiago F, Lana-Villarreal T, Gomez R, Bisquert J 2008 *Nanotechnology* **19** 424007
- [58] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 5221
- [59] Bowen Katari J E, Colvin V L, Alivisatos A P 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 4109
- [60] Lawless D, Kapoor S, Meisel D 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 10329
- [61] Aldana J, Wang Y A, Peng X 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 8844
- [62] Lee H J, Yum J H, Leventis H C, Zakeeruddin S M, Haque S A, Chen P, Seok S I, Gratzel M, Nazeeruddin M K 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 11600

- [63] Lee W, Kang S H, Min S K, Sung Y E, Han S H 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 1579
- [64] Leschkes K S, Divakar R, Basu J, Enache-Pommer E, Boercker J E, Carter C B, Kortshagen U R, Norris D J, Aydil E S 2007 *Nano Lett.* **7** 1793
- [65] Hyun B R, Zhong Y W, Bartnik A C, Sun L, Abruna H D, Wise F W, Goodreau J D, Matthews J R, Leslie T M, Borrelli N F 2008 *ACS Nano* **2** 2206
- [66] Lee W, Kang S H, Min S K, Sung Y E, Han S H 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 1579
- [67] Chen J, Lei W, Deng W Q 2011 *Nanoscale* **3** 674
- [68] Chen J, Zhao D W, Song J L, Sun X W, Deng W Q, Liu X W, Lei W 2009 *Electrochem. Commun.* **11** 2265
- [69] Sambur J B, Riha S C, Choi D, Parkinson B A 2010 *Langmuir* **26** 4839
- [70] Zhang H, Cheng K, Hou Y M, Fang Z, Pan Z X, Wu W J, Hua J L, Zhong X H 2012 *Chem. Commun.* **48** 11235
- [71] Liu L, Guo X, Li Y, Zhong X 2010 *Inorg. Chem.* **49** 3768
- [72] Pan Z, Zhang H, Cheng K, Hou Y, Hua J, Zhong X 2012 *ACS Nano* **6** 3982
- [73] Pan Z, Zhao K, Wang J, Zhang H, Feng Y, Zhong X 2013 *ACS Nano* **7** 5215
- [74] Wang J, Mora-Sero I, Pan Z, Zhao K, Zhang H, Feng Y, Yang G, Zhong X, Bisquert J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 15913
- [75] Ma W, Luther J M, Zheng H, Wu Y, Alivisatos A P 2009 *Nano Lett.* **9** 1699
- [76] Gonzalez-Pedro V, Sima C, Marzari G, Boix P P, Gimenez S, Shen Q, Dittrich T, Mora-Sero I 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 13835
- [77] Santra P K, Kamat P V 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 877
- [78] Peter L M, Wijayantha K G U, Riley D J, Waggett J P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 8378
- [79] Ning Z J, Tian H N, Qin H Y, Zhang Q O, Agren H, Sun L C, Fu Y 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 15184
- [80] Chang J Y, Su L F, Li C H, Chang C C, Lin J M 2012 *Chem. Commun.* **48** 4848
- [81] Li T L, Lee Y L, Teng H 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5315
- [82] Hu X, Zhang Q, Huang X, Li D, Luo Y, Meng Q 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15903
- [83] Luo J, Wei H, Huang Q, Hu X, Zhao H, Yu R, Li D, Luo Y, Meng Q 2013 *Chem. Commun.* **49** 3881
- [84] McDaniel H, Fuke N, Makarov N S, Pietryga J M, Klimov V I 2013 *Nat. Commun.* **4** 2887
- [85] McDaniel H, Fuke N, Pietryga J M, Klimov V I 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 355
- [86] Aldakov D, Lefrançois A, Reiss P 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 3756
- [87] Allen P M, Bawendi M G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9240
- [88] Booth M, Brown A P, Evans S D, Critchley K 2012 *Chem. Mater.* **24** 2064
- [89] Qin L, Li D, Zhang Z, Wang K, Ding H, Xie R, Yang W 2012 *Nanoscale* **4** 6360
- [90] Li T L, Lee Y L, Teng H S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5089

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Pre-synthesized quantum dot deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells*

Li Wen-Jie Zhong Xin-Hua[†]

(Key Laboratory for Advanced Materials, Institute of Applied Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(Received 22 October 2014; revised manuscript received 4 December 2014)

Abstract

Quantum dot sensitized solar cells (QDSCs) appear to be one of the promising photovoltaic candidates, due to the lower cost of obtaining materials and assembling processes, as well as the advantages of their QD sensitizers which exhibit properties of tailoring the absorbance spectrum to near-infrared (NIR) regions, the multiple exciton generation (MEG), hot electron extraction, etc. However, the difficulty of QDs penetrating into TiO₂ mesoporous film remains to be an obstacle for the development of QDSCs, which comes from (1) their larger size (1–10 nm) compared with dye molecules, (2) steric hindrance from the long chain organic ligands on the surface, and (3) the lack of terminal functional group of the ligand with affinity to TiO₂. These issues imply the importance of implementing an efficient QD deposition method in the fabrication process. Based on summarizing the advantages and shortcomings, this review demonstrates the development of the QD deposition approaches in direct growth deposition methods: the chemical bath deposition (CBD) method, the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, and the pre-synthesized QD deposition methods: linker-assisted deposition (LA), direct absorption (DA) and electrophoretic deposition (EPD). As an overall comparison to be taken for all these deposition approaches, the pre-synthesized QD deposition method has outperformed the direct growth deposition method due to the use of pre-synthesized high quality QD sensitizers for better performance in surface chemistry. Especially, the LA approach in this method exhibits its excellence of fast and uniform QD deposition with high coverage, as well as in building high efficiency QDSC devices. Specifically, the improved structure of the sensitizers such as the inverted type-I, type-II core/shell structures and alloyed configuration through surface ion-exchange, has been employed to boost the charge injection and depress the charge recombination, benefited from LA pre-synthesized QDs deposition method. The advantages of the LA method are fully illustrated by the examples of the most recent work in the achievement of reaching the record efficiency of QDSCs. Finally, outlooks have been given on possible approaches to realize further improvement of fabricating the QDSCs with excellent performance at higher levels.

Keywords: quantum dot sensitized solar cells, deposition approach, pre-synthesized quantum dot, linker-assisted deposition

PACS: 88.40.H-, 81.07.Ta, 78.67.Hc, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.64.038806

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21175043), and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality of China (Grant Nos. 11JC1403100, 12ZR1407700).

† Corresponding author. E-mail: zhongxh@ecust.edu.cn