

## 石墨烯量子点/CdS/CdSe 共敏化太阳能电池

刘永强<sup>1,2</sup>, 黄浩<sup>1,2</sup>, 翟进生<sup>1,2</sup>, 马梦君<sup>1,2</sup>, 范佳杰<sup>1,2</sup>

(郑州大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 国家低碳环保材料智能设计国际联合研究中心, 郑州 450001)

**摘要:** 以三维锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 微球为上层光散射层材料, 以商业纳米 TiO<sub>2</sub> 为下层连接材料, 采用刮刀法制备了一种新颖的双层 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 并应用于量子点敏化太阳能电池(QDSSC)。其中, 石墨烯量子点(GQDs)采用滴液法引入, CdS/CdSe 量子点采用连续离子层吸附法(SILAR)制备。采用场发射扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、紫外-可见漫反射光谱及荧光光谱对样品进行表征。实验还制备了 CdS/CdSe 量子点敏化及石墨烯量子点/CdS/CdSe 共敏化太阳能电池, 并研究了石墨烯量子点及 CdS 不同敏化周期及对电池性能影响。研究表明, 石墨烯量子点及 CdS 不同敏化周期对薄膜的光学性质、电子传输及载流子复合均有较大影响。优选条件下, TiO<sub>2</sub>/QGDs/CdS(4)/CdSe 电池的光电转换效率为 1.24%, 光电流密度为 9.47 mA/cm<sup>2</sup>, 显著高于 TiO<sub>2</sub>/CdS(4)/CdSe 电池的这些参数(0.59% 与 6.22 mA/cm<sup>2</sup>)。这主要是由于 TiO<sub>2</sub> 表层吸附石墨烯量子点后增强了电子的传输, 减少了载流子的复合。

**关键词:** 石墨烯量子点(GQDs); CdS/CdSe 量子点; TiO<sub>2</sub> 微球; 共敏化太阳能电池

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Graphene Quantum Dots/CdS/CdSe Co-Sensitized Solar Cells

LIU Yong-Qiang<sup>1,2</sup>, HUANG Hao<sup>1,2</sup>, ZHAI Jin-Sheng<sup>1,2</sup>, MA Meng-Jun<sup>1,2</sup>, FAN Jia-Jie<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. International Centre for Designer Low-Carbon and Environmental Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Using three-dimensional anatase TiO<sub>2</sub> microspheres as light scattering overlayer and commercial TiO<sub>2</sub> nanocrystalline as connecting underlayer, novel double-layered TiO<sub>2</sub> films were prepared by a doctor blade method for quantum dots sensitized solar cell (QDSSC) application. The graphene quantum dots (GQDs) were introduced by dripping, and the CdS/CdSe quantum dots were deposited by continuous ion-layer adsorption (SILAR) method, respectively. The prepared quantum dots sensitized thin films were characterized by field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Uv-vis diffuse reflectance spectra, and fluorescence spectra. CdS/CdSe quantum dots sensitized and GQDs/CdS/CdSe co-sensitized solar cells were fabricated, respectively. And the effects of GQDs and CdS quantum dots with different deposition cycles on the microstructures and the photovoltaic performance of the double-layered TiO<sub>2</sub> QDSSCs were investigated and discussed. The results revealed that the introduced GQDs and the CdS deposition cycle obviously influenced the optical properties of the double-layered TiO<sub>2</sub> film. The electron transfer and charge-recombination process are also affected by the CdS deposition cycle and the introduced GQDs. Optimally, the conversion efficiency and photocurrent density of the TiO<sub>2</sub>/QGDs/CdS(4)/CdSe solar cell is 1.24% and 9.47 mA/cm<sup>2</sup>, respectively, which are higher than those (0.59% and 6.22 mA/cm<sup>2</sup>, respectively) of the TiO<sub>2</sub>/CdS(4)/CdSe cell. This is due to the effective electrons transport and reduced

收稿日期: 2016-12-23; 收到修改稿日期: 2017-02-16

基金项目: 国家自然科学基金(51402263, U1304514) National Natural Science Foundation of China (51402263, U1304514)

作者简介: 刘永强(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1015221794@qq.com

通讯作者: 范佳杰, 副教授. E-mail: fanjiajie@zzu.edu.cn

charge recombination within the co-sensitized cell.

**Key words:** graphene quantum dots (GQDs); CdS/CdSe quantum dots; TiO<sub>2</sub> microspheres; co-sensitized solar cells

半导体量子点(QDs)由于具有高的消光系数、带隙可控及多重激发等优点而受到广泛研究<sup>[1-3]</sup>。然而, CdS、CdSe、PbS 和 PbSe 等量子点敏化太阳能电池的效率却远低于其他种类的太阳能电池<sup>[4-6]</sup>。量子点在 TiO<sub>2</sub> 等宽禁带半导体上沉积的过程直接影响量子点的沉积量及量子点与 TiO<sub>2</sub> 的接触紧密性, 而沉积量决定了对光的吸收能力, 接触性决定了电子的传输性能。

CdS 相对于 TiO<sub>2</sub> 具有更高的导带边, 有利于激发电子的注射, 然而 CdS 禁带宽度(2.25 eV)限制了光吸收波长, 低于 550 nm, 而 CdSe 的光吸收波长可以达到 700 nm, 但电子注射效率低于 CdS, 因此可以结合两种光敏化剂的优势, 采取量子点共敏化来制备电池。此外, 石墨烯量子点(GQDs)作为一种高导电性材料, 它的引入也有利于电池性能的改变。

TiO<sub>2</sub> 的形貌、孔结构和晶粒尺寸都会显著影响电池的光电性能<sup>[4-6]</sup>。但是, 单一结构的纳米 TiO<sub>2</sub> 往往受到自身结构的限制。比如说, 对于大尺寸材料来讲, 其光散射能力较强, 但与导电薄膜基体接触较差, 从而提高其复合速率<sup>[7]</sup>。针对这个问题, 研究者从结构设计上着手, 对导电玻璃基体进行 TiCl<sub>4</sub> 预处理, 生成致密的金红石相 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜<sup>[8]</sup>。但是锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 由于具有较好的导电性、较高的表面活性而在光阳极中具有应用优势<sup>[6]</sup>。另外, 鉴于该方法所得到的薄膜较薄, 并不能很好地连接上层大尺寸薄膜与导电基体, 因此本工作采用刮刀法制备的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒薄膜作为导电玻璃基底与上层的连接层, 防止上层膜的不均匀性而导致短路现象<sup>[7]</sup>。上层为制备的三维(3D)网状纳米球<sup>[9]</sup>结构, 除了具有大的比表面积可以吸附较多光敏化剂外, 网状结构还有利于电子的快速传递及光的散射作用。在此基础上, 本工作还研究了 CdS 不同敏化周期及 GQDs 加入前后对量子点敏化太阳能电池(QDSSCs)性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜电极的制备

对 F 掺杂二氧化锡(FTO)导电玻璃依次用丙酮、异丙醇进行超声清洗各 20 min, 然后取出用氮气吹

干, 并进行 UV 处理 30 min。将水热法制备的二氧化钛微球按照二氧化钛:松油醇:乙基纤维素 = 1:5:0.4(质量比)置于研钵中充分研磨<sup>[10-11]</sup>。配置 A/B 两种浆料: A 浆料二氧化钛为纳米级颗粒, 粒径在 5~10 nm; B 浆料二氧化钛为制备的微米球, 粒径约 1.5~2.5 μm。采用刮刀法涂覆 A 浆料, 在 80℃干燥。采用同样的方法再刮涂两层浆料 B, 干燥后将样品置于 450℃下退火 2 h, 升温速率为 3℃/min, 炉冷至室温取出。

### 1.2 CdS/CdSe 量子点的沉积

采用连续离子层吸附法(SILAR)沉积量子点 CdS/CdSe<sup>[12]</sup>。首先配制浓度为 0.05 mol/L 的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 乙醇溶液(溶液 A)和 0.05 mol/L 的 Na<sub>2</sub>S 甲醇溶液(溶液 B); 将 0.3 mol/L 的 Se 粉加入 0.6 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液中 70℃保温 7 h 得到 Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> 溶液(溶液 C)。按照以下步骤沉积量子点:

1) 将制备好的薄膜电极浸渍到溶液 A 中 1 min, 使 TiO<sub>2</sub> 薄膜吸附溶液中的 Cd<sup>2+</sup>, 然后用乙醇进行冲洗, 洗掉未紧密吸附的 Cd<sup>2+</sup>。

2) 再将薄膜电极浸渍到溶液 B 中 1 min, 使已经吸附在 TiO<sub>2</sub> 薄膜上的 Cd<sup>2+</sup>与溶液中的 S<sup>2-</sup>充分反应形成 CdS, 并吸附在基体上, 然后用甲醇溶液冲洗, 将未吸附紧密的 CdS 冲洗干净。

上述过程为量子点 CdS 沉积的一个周期, 如此循环浸泡 0~6 周期, 吹干待用。

将沉积不同周期的 CdS 样品浸渍到溶液 A 中 1 min, 使 TiO<sub>2</sub> 薄膜吸附溶液中的 Cd<sup>2+</sup>, 然后用乙醇进行冲洗, 洗掉未紧密吸附的 Cd<sup>2+</sup>。再将薄膜浸渍到溶液 C 中 50℃保温 1 h 得到 CdSe, 然后用乙醇溶液冲洗表面的杂质离子, 完成量子点 CdSe 的沉积, 吹干得到 A 组样品。

### 1.3 石墨烯量子点/CdS/CdSe 量子点的沉积

利用旋涂法将购买的浓度为 1 mg/mL 的石墨烯量子点滴在已制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜上, 使其铺展开来(每组样品均为用移液枪取 50 μL 滴加在面积为 10 mm × 10 mm 大小的薄膜样品上)并在 60℃干燥。

随后, 按 1.2 所述方法进一步进行量子点 CdS/CdSe 的沉积。同样采用 SILAR 法, 在已沉积的量子点 CdS/CdSe 表面修饰一层 ZnS 薄膜, 具体步骤为: 将已沉积量子点的光电极依次浸泡在 0.1 mol/L 的 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 溶液和 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>S 溶

液中, 浸泡时间均为 2 min, 取出后用去离子水冲洗, 干燥得到 B 组样品。

#### 1.4 量子点共敏化太阳能电池的组装

在敏化电极上覆盖铂对电极, 并用针管注入电解质, 形成一个三明治型电池<sup>[13]</sup>。电池有效电极尺寸为 5 mm × 5 mm。以多硫电解液作为电解质: 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>S + 2 mol/L S + 0.2 mol/L KCl + 0.5 mol/L NaOH 溶液。

#### 1.5 测试与表征

采用 Hitachi S-4800 和 SU8010 型场发射扫描电镜观察样品的形貌(A 组样品)。用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射(XRD)仪表征样品的晶体结构(A 组样品)。用 Shimadzu 3600 型的紫外-可见分光光度计测量薄膜样品的光吸收强度, 以 BaSO<sub>4</sub> 作为参比。采用电化学工作站测试电化学交流阻抗谱(EIS), 测试条件为暗态, 测试频率范围为 0.01~10<sup>5</sup> Hz, 交流激励信号 10 mV, 采用 Z-View 软件进行拟合。用 Keithley 2400 数字源表采集太阳光模拟器(Newport 94023A)模拟 AM 1.5 (光强 100 mW/cm<sup>2</sup>)辐照下样品的光电流-光电压(*I-V*)特性曲线。电池的量子效率(IPCE)曲线在 Newport 的 IPCE 系统进行测量。样品重复测试三次, 误差在 5%以内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌表征

图 1(a)为 TiO<sub>2</sub> 微球的 SEM 照片, (b)、(c)为量子点敏化后(CdS/CdSe)薄膜的平面和断面 SEM 照片, (d)为薄膜的 EDX 图谱。从图 1(a)可以看到, TiO<sub>2</sub> 微球粒径约为 1.5~2.5 μm, 呈现多孔网状结构。从图 1(b)可以看出, TiO<sub>2</sub> 薄膜敏化后, 量子点吸附在薄膜表面, 顶端部分区域发生团聚现象, 这主要由于随着敏化周期增加, 量子点数目而增多造成的。从图 1(c)可以看出, 所制备的双层膜下层致密层厚度约 3 μm, 上层光散射层厚度约 12 μm, 且上下层之间的连接性较好, 有利于电子的快速传输。图 1(d)EDX 分析可以看到 Ti、O、Cd、S、Se 元素含量分别为 38.768%、40.671%、10.932%、3.161%和 6.467%, 表明量子点 CdS/CdSe 已沉积在 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面。

图 2 给出了敏化前后样品的 TEM 照片。从图 2(a)可以看到, 纯 TiO<sub>2</sub> 微球粒径约 1.5 μm, 且周围由呈叶脉的带状组成网络状 3D 结构。经过量子点 CdS/CdSe 敏化后, 带状叶脉处会粘附许多量子点。从图 2(c)可以看到, 量子点尺寸大小约 5 nm, 在 TiO<sub>2</sub> 微球边缘可以看到, 晶面间距为 0.335 nm 和 0.372 nm 晶格条纹,

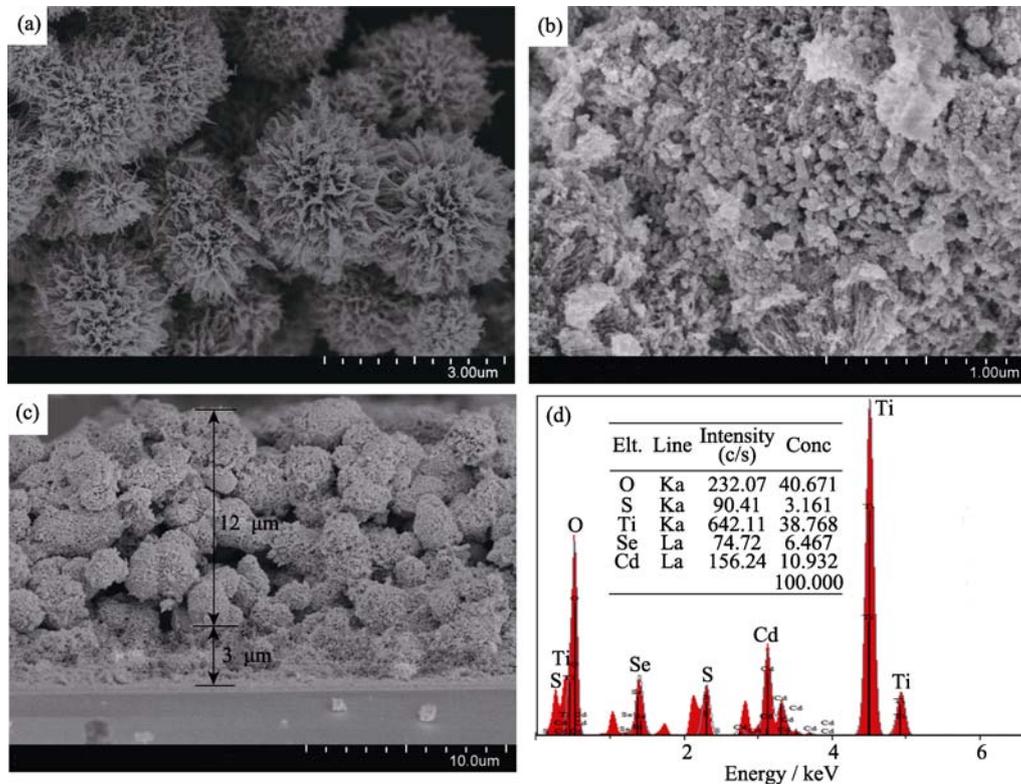


图 1 TiO<sub>2</sub> 微球的 SEM 照片(a), 量子点敏化后(CdS/CdSe)薄膜的平面(b)和断面(c)SEM 照片以及 EDX 图谱(d)  
Fig. 1 SEM images of TiO<sub>2</sub> microspheres (a), surface (b), cross-section (c), and EDX pattern (d) of TiO<sub>2</sub> film sensitized by CdS/CdSe QDs in (c)

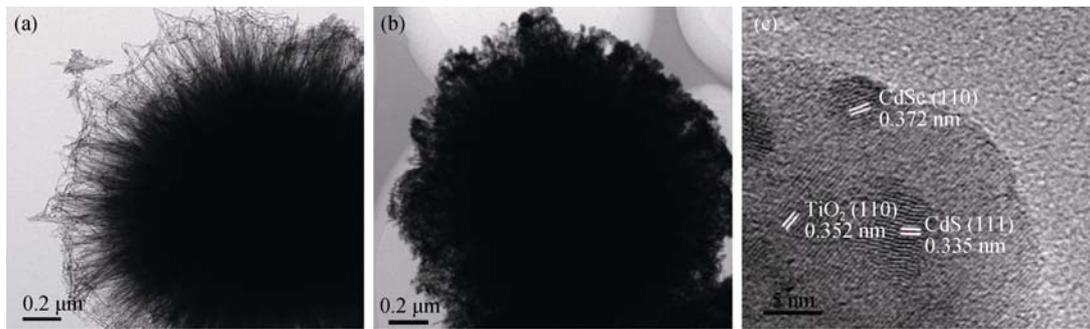


图 2 TiO<sub>2</sub> 微球的 TEM 照片(a)、TiO<sub>2</sub>/CdS(4)/CdSe 的 TEM 照片(b)和 HRTEM 照片(c)  
 Fig. 2 TEM images of TiO<sub>2</sub> microspheres before (a) and after (b) being CdS/CdSe co-sensitized, and HRTEM image of QDs deposited on TiO<sub>2</sub> film (c)

分别对应 CdS 的(111)晶面和 CdSe 的(110)晶面。

### 2.2 薄膜的晶体结构

图 3 为量子点敏化前后 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜的 XRD 图谱。图 3(a)是 FTO 基体的 XRD 图谱。图 3(b)是敏化前二氧化钛薄膜的 XRD 图谱, 其衍射峰与锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>(JCPDS 21-1272)十分吻合, 2θ=25.28°、37.8°、48.05°、53.89°、55.06°处的衍射峰分别对应锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>的 (101)、(004)、(200)、(105)和(211)晶面。另外, 2θ=25.28°衍射峰明显高于其他特征峰, 说明 TiO<sub>2</sub>有择优取向生长的趋势。图 3(c)是经量子点 CdS(4)/CdSe 敏化后电极的 XRD 图谱, 图中并未检测到 CdS 或 CdSe, 这可能由于量子点的吸附量较少造成的。

### 2.3 光阳极敏化前后的光学性能测试

图 4 对比不同敏化周期电极的吸收光谱及同一敏化周期石墨烯量子点对其吸收性能的影响, 从图中可以看出, 不同敏化周期 TiO<sub>2</sub> 电极的吸收带边在 400 nm 左右, 随着 CdS 沉积次数的增加, 电极吸收光谱向可见光区发生红移, 这主要由于量子点 CdS 的沉积量随着 SILAR 循环次数的增加而增大, 吸收

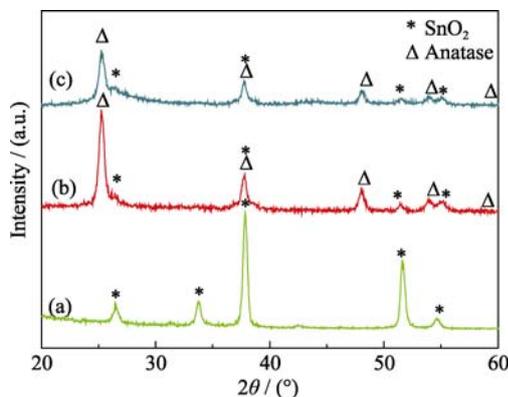


图 3 (a)FTO 基体、(b)FTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜和(c)FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS(4)/CdSe 薄膜的 XRD 图谱  
 Fig. 3 XRD patterns of FTO substrate (a), FTO/TiO<sub>2</sub> (b), and FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS(4)/CdSe (c) films

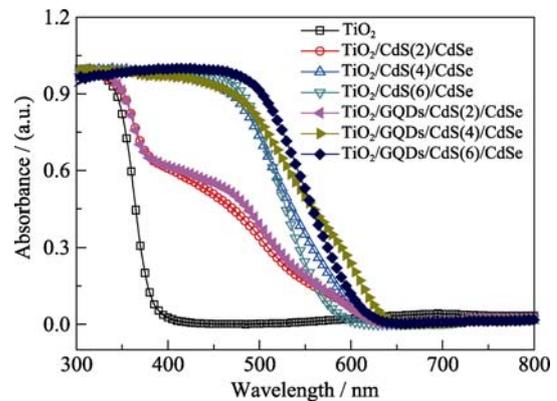


图 4 不同敏化周期薄膜的紫外-可见吸收光谱  
 Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of TiO<sub>2</sub> films sensitized by various QDs

带边的红移也说明敏化后电极薄膜的  $E_g$  呈减小趋势, 这一现象是由量子点的量子效应造成的。同一敏化周期的样品, 加入石墨烯后, 吸收带边发生红移, 可见光区的吸收增强。

对于直接带隙半导体, 其吸收系数  $\alpha$ 可以由方程:  $\alpha = \ln(1/T) \times (1/d)$  得到( $T$  为透射率,  $d$  为膜厚)。采用带隙跃迁方程求出 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学禁带宽度。而吸收系数  $\alpha$ 和光子能量  $h\nu$ 存在关系:  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$ , 因此可以作出  $\alpha^{1/2}$  与  $h\nu$ 的关系图, 如图 5 所示。经计算, TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/CdS/CdSe、TiO<sub>2</sub>/GQDs/CdS/CdSe 的禁带宽度( $E_g$ )分别为 3.10、2.0 和 1.95 eV, 呈减小趋势, 这一现象是由量子点的量子效应造成的。

图 6 给出了滴加不同量石墨烯量子点后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的荧光光谱, 从中可以看到, 随着石墨烯含量的增加, 峰强度呈现降低的趋势。这表明引入石墨烯量子点后薄膜的电子复合速率下降, 当石墨烯量子点超过 50  $\mu$ L 后, 下降的趋势减小。我们前期研究了引入不同掺杂浓度碳材料(碳纳米管和石墨烯)对薄膜荧光淬灭以及电池光电性能的影响<sup>[6,9]</sup>。石墨烯量子点作为一种碳材料, 与其他碳材料类似, 也具有

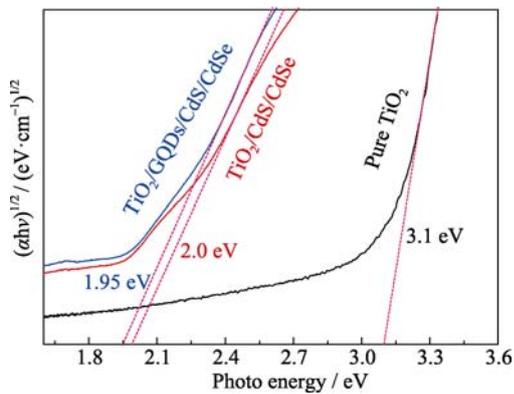
图 5 量子点敏化前后 TiO<sub>2</sub> 的带隙图

Fig. 5 Band gap diagram of TiO<sub>2</sub> before and after quantum dot sensitization

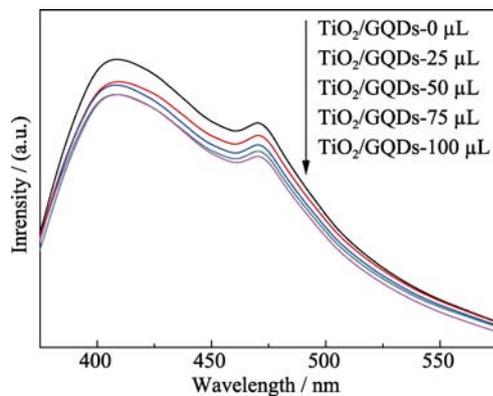
图 6 石墨烯量子点敏化后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的荧光光谱

Fig. 6 PL spectra of TiO<sub>2</sub> films sensitized by various GQDs

较强的光捕获特性。随着石墨烯量子点浓度的增大,其强光吸收特性也使得荧光强度会逐渐降低。但是,过量的石墨烯量子点会与 CdS/CdSe 对光的捕获产生竞争,不利于效率的提高<sup>[6-7,9]</sup>。因此,本工作将石墨烯量子点的量控制在 50 μL。

图 7 给出了不同敏化周期薄膜的荧光光谱,从图中可以看到,不同光阳极薄膜的荧光强度随敏化周期的增加先降低后增加,引入少量 GQDs 后,荧光光谱的峰强度均比之前有所降低,且均在 635 nm 附近有一较强的峰位,半峰宽较窄,表明量子点颗粒大小比较均匀。峰强度越低,表明大部分的激发电子都被转移出去,只有少部分以荧光辐射的形式回到基态,也就是说,激发的电子以有效方式转移到电极表面,这对提高量子点太阳能电池的效率至关重要。随着 CdS 敏化周期的增加,量子点的数目增多,有利于光的吸收,但当敏化周期过多时,量子点容易团聚形成复合中心,增加电子的复合速率。继续引入石墨烯量子点后,改善了电子流向 TiO<sub>2</sub> 的速率,从而提高了电子传输效率。

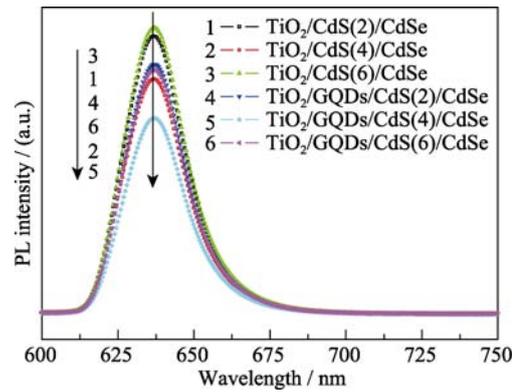


图 7 不同敏化周期薄膜的荧光光谱

Fig. 7 PL spectra of TiO<sub>2</sub> films sensitized by various QDs

## 2.4 量子点共敏化太阳能电池的性能测试

不同敏化周期及引入石墨烯量子点的太阳能电池的  $I-V$  特性如图 8 及表 1 所示。对于 CdS/CdSe 敏化样品来说,随着 CdS 敏化周期的增加,短路电流先增加后减小,在 CdS 敏化 4 个周期时取得最大值 6.22 mA/cm<sup>2</sup>。而电池的开路电压和电池效率随着敏化周期的增加逐渐增大。但与 TiO<sub>2</sub>/CdS(4)/CdSe 样品相比, TiO<sub>2</sub>/CdS(6)/CdSe 电池的效率增加的幅度很小(0.59%到 0.62%),这可能是由于 CdS 过量沉积引发了团聚。引入少量石墨烯量子点后,电流密度均相应有所增加,且在 TiO<sub>2</sub>/GQDs/CdS(4)/CdSe 时电池效率达到最大值为 1.24%。这主要因为引入石墨烯量子点使二氧化钛表面量子点增多,光照下产生的电子较多,光电流密度增大,同时加入石墨烯加快了电子的传输,使短路电流由 6.22 达到 9.47 mA/cm<sup>2</sup>,从而提高了电池效率。当 CdS 敏化周期继续增加时,过量的量子点容易在 TiO<sub>2</sub> 表面团聚,不利于电解液的渗透,从而使电池效率降低。

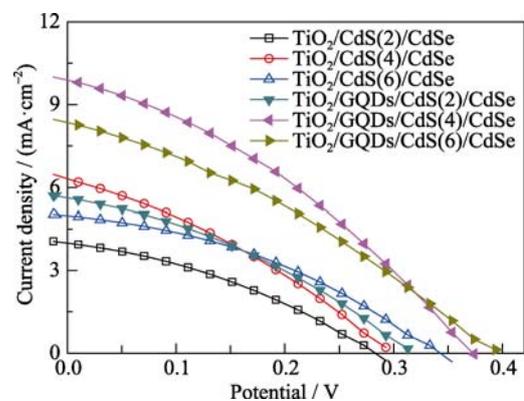
图 8 不同敏化周期薄膜光阳极的 QDSSCs 的  $I-V$  曲线

Fig. 8 Comparison of the  $I-V$  characteristics of QDSSCs made from TiO<sub>2</sub> photoanodes sensitized by various QDs

表 1 基于不同敏化周期薄膜光阳极的 QDSSCs 的  $I-V$  参数比较

**Table 1 Comparison of the  $I-V$  characteristics of QDSSCs made from  $TiO_2$  photoanodes sensitized by various QDs**

Samples	$\eta / \%$	$V_{OC} / V$	$FF$	$J_{SC} / (mA \cdot cm^{-2})$
$TiO_2/CdS(2)/CdSe$	0.39	0.283	0.347	4.00
$TiO_2/CdS(4)/CdSe$	0.59	0.297	0.320	6.22
$TiO_2/CdS(6)/CdSe$	0.62	0.341	0.371	4.90
$TiO_2/QGDs/CdS(2)/CdSe$	0.61	0.316	0.342	5.62
$TiO_2/QGDs/CdS(4)/CdSe$	1.24	0.374	0.342	9.47
$TiO_2/QGDs/CdS(6)/CdSe$	1.05	0.395	0.324	8.23

图 9 给出了不同敏化周期及引入 GQDs 的电池的归一化 IPCE 曲线。通常量子点太阳能电池的 IPCE 光谱与紫外可见吸收光谱图(图 4)一致, 从图 9 可以看出, 随着 CdS 敏化周期的增加, 电池的 IPCE 升高, 这主要由于表面量子点的数目增多和量子点共敏化造成的。对于引入石墨烯量子点的样品而言, 继续增加敏化周期, IPCE 变化较小, 这可能由于表面出现缺陷态, 复合中心增加, 从而降低了电池的光电转换效率。

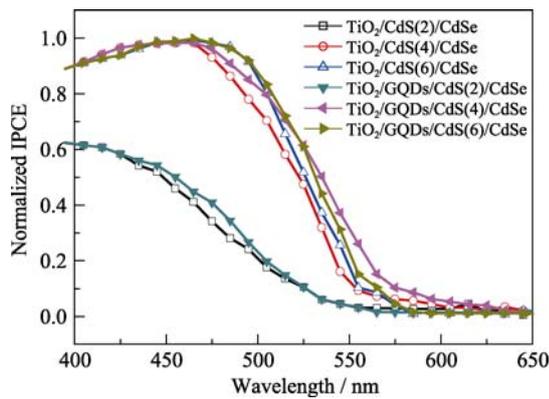


图 9 基于不同敏化周期光阳极 QDSSCs 的 IPCE 图谱  
Fig. 9 IPCE spectra of QDSSCs prepared with various QDs-sensitized  $TiO_2$  photoanodes

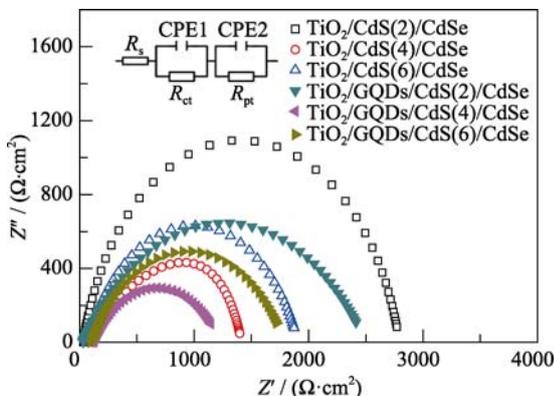


图 10 基于不同敏化周期光阳极 QDSSCs 的 EIS 图谱  
Fig. 10 EIS spectra of QDSSCs prepared with various QDs-sensitized  $TiO_2$  photoanodes

利用 EIS 图谱研究 QDSSCs 的内部电子传输复合特性, 并采用 Z-View 软件进行拟合, 拟合所采用的等效电路如图 10 插图所示。其中,  $R_s$  为 FTO 产生的串联电阻,  $R_{pt}$  为光阳极与电解液之间的界面电荷转移电阻,  $R_{ct}$  为对电极与电解液界面电荷转移电阻。从图 10 可以看到, 几组样品  $R_s$ 、 $R_{ct}$  变化很小, 这也进一步说明底层纳米颗粒薄膜起到较好的连接和传输作用。相对于 CdS 敏化周期为 2 和 6 的样品, CdS 敏化周期为 4 的样品均具有较小的  $R_{pt}$  值, 这也是  $TiO_2/CdS(4)/CdSe$  和  $TiO_2/GQDs/CdS(4)/CdSe$  均具有较大的光电流的原因。从图 10 还可以直观地看出, 引入 GQDs 样品的 Nyquist 曲线具有更小的半径, 即具有更小的  $R_{pt}$  值。引入 GQDs 后, CdS 敏化周期为 2、4、6 对应电池的  $R_{pt}$  值分别为 2466、1298 和 1692  $\Omega$ , 这表明  $TiO_2/GQDs/CdS(4)/CdSe$  具有最小的传输电阻, 有效减少了电池内部的电子复合, 因而具有最优的光电性能。

### 3 结论

采用双层  $TiO_2$  光阳极: 下层为纳米颗粒, 有较大的比表面积, 同时作为导电玻璃基底与上层的连接层, 防止上层膜的不均匀性而导致短路现象; 上层为制备的 3D 网状纳米球结构, 具有大的比表面积可以吸附较多光敏化剂, 其网状结构还有利于电子的快速传递及光的散射作用。在此基础上研究 CdS 不同敏化周期及引入石墨烯量子点对电池性能的影响。研究表明, 当 CdS 敏化 4 个周期时性能较好, 这是因为随着敏化周期的增加, 量子点的数目增加, 对光的吸收作用增强。但是, 随着敏化周期的进一步增加, 电池性能下降, 这是由于表面发生团聚现象等, 形成了复合中心, 不利于电子传输。采取 SILAR 沉积之前引入少量石墨烯量子点, 可以提升电池性能, 这主要是由于加快了电子向二氧化钛薄膜的注入。

### 参考文献:

[1] LEE Y L, LO Y S. Highly efficiency quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. *Advances Materials*, 2009, **19(4)**: 604–609.

[2] LUO S P, SHEN H, HU W, *et al.* Improved charge separation and transport efficiency in panchromatic-sensitized solar cells with co-sensitization of PbS/CdS/ZnS quantum dots and dye molecules. *RSC Advances*, 2016, **6(25)**: 21156–21164.

[3] PAN Z X, ZHANG H, CHENG K, *et al.* Highly efficient inverted

- type-I CdS/CdSe core/shell structure QD-sensitized solar cells. *ACS nano*, 2012, **6(5)**: 3982–3991.
- [4] YU J G, FAN J J, LV K L. Anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2010, **2(10)**: 2144–2149.
- [5] ZHAO L, YU J G, FAN J J. Dye-sensitized solar cells based on ordered titanate nanorod films fabricated by electrophoretic deposition method. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11(10)**: 2052–2055.
- [6] YU J G, FAN J J, CHENG B. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO<sub>2</sub> hollow spheres/carbon nanorod composite films. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(18)**: 7891–7898.
- [7] DING Y, Ma Y M, TAO L, *et al.* TiO<sub>2</sub> nanocrystalline layer as a bridge linking TiO<sub>2</sub> sub-microspheres layer and substrates for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **272(7)**: 1046–1052.
- [8] SOMMELIGN P M, O'REGAN B C, HASWELL R R, *et al.* Influence of a TiCl<sub>4</sub> post-treatment on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films in dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110(39)**: 19191–19197.
- [9] CHENG P F, DU S S, CAI Y X, *et al.* Tripartite layered photoanode from hierarchical anatase TiO<sub>2</sub> urchin-like spheres and P25: a candidate for enhanced efficiency dye sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117(46)**: 24150–24156.
- [10] YU J G, FAN J J, ZHAO L. Dye-sensitized solar cells based on hollow anatase TiO<sub>2</sub> spheres prepared by self-transformation method. *Electrochimica Acta*, 2010, **55(3)**: 597–602.
- [11] FAN J J, LIU S W, YU J G. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanosheets/graphene composite films. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(33)**: 17027–17036.
- [12] ZHU G, PAN L K, XU T, *et al.* CdS/CdSe-cosensitized TiO<sub>2</sub> photoanode for quantum-dot-sensitized solar cells by a microwave-assisted chemical bath deposition method. *ACS Applied Materials*, 2011, **3(8)**: 3146–3151.
- [13] ZHAO L, FAN J J, LI J, *et al.* Preparation and photoelectric properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanotubes film electrodes. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(6)**: 585–590.