

Ag₂Se 量子点共敏化固态染料敏化太阳能电池光电性能研究

杨英^{1,2,3}, 潘德群^{1,2,3}, 张政^{1,2,3}, 陈甜^{1,2,3}, 韩晓敏¹, 张力松¹, 郭学益^{1,2,3}

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 有色金属资源循环利用湖南省重点实验室, 长沙 410083; 3. 有色金属资源循环利用湖南省工程研究中心, 长沙 410083)

摘要: 采用水相共沉积法制备 Ag₂Se 量子点(QDs), 并与染料共敏化制备固态染料敏化太阳能电池(DSSCs)。考察了 Ag₂Se 量子点不同敏化方式(TiO₂/N719/QDs, TiO₂/QDs/N719)及敏化时间(0~5 h)对 DSSCs 性能的影响。通过透射电子显微镜(TEM)和紫外-可见光谱图(UV-Vis)对 Ag₂Se 量子点结构及光学性质进行了表征; 采用光调制光电流/电压谱(IMPS/VS)以及交流阻抗谱(EIS)对器件中载流子传输过程进行了研究。TiO₂/QDs/N719 的电池器件比 TiO₂/N719/QDs 具有更高的单色光量子转化效率(IPCE)及光电转化效率, 这是由于 TiO₂/QDs/N719 可以吸附更多的量子点和染料。随着 Ag₂Se 量子点敏化时间的延长, 光电转化效率先提高后降低, 最高达到 3.97%。Ag₂Se 量子点在器件中起到了阻挡层作用, 可以促进电子传输, 抑制电子-空穴复合。而随着量子点敏化时间超过 2 h, 电子陷入陷阱的几率增加, 导致器件的光伏性能下降。

关键词: Ag₂Se 量子点; 水相共沉积法; 共敏化; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: TM914 文献标识码: A

Photovoltaic Performance of Ag₂Se Quantum Dots Co-sensitized Solid-state Dye-sensitized Solar Cells

YANG Ying^{1,2,3}, PAN De-Qun^{1,2,3}, ZHANG Zheng^{1,2,3}, CHEN Tian^{1,2,3},
HAN Xiao-Min¹, ZHANG Li-Song¹, GUO Xue-Yi^{1,2,3}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha 410083, China; 3. Hunan Engineering Research Center of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha 410083, China)

Abstract: Ag₂Se quantum dots (QDs) was synthesized by co-deposition method which was further applied as co-sensitizer in solid-state dye-sensitized solar cells (DSSCs). The effects of different sensitization methods of Ag₂Se QDs (TiO₂/N719/QDs, TiO₂/QDs/N719) and sensitization time (0-5 h) on the performance of QDs/dye co-sensitized solar cells were studied. Structure and optical properties of Ag₂Se QDs were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). Furthermore, the transmission of charge carriers of solar cell devices was characterized by photo-modulated photocurrent/voltage spectrum (IMPS/VS) and electrochemical impedance spectra (EIS). It was found that the device with TiO₂/QDs/N719 showed higher incident pho-

收稿日期: 2018-05-17; 收到修改稿日期: 2018-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(61774169); 中南大学创新驱动计划项目(2016CX022); 留学回国基金资助以及湖南省自然科学基金(2016JJ3140); 中南大学研究生创新项目(1053320170116, 1053320170565); 中南大学本科生创新项目(cx20170271, 201710533300)
National Natural Science Foundation of China (61774169); Third Innovation Driven Project of Central South University (2016CX022); Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholar, Natural Science Foundation of Hunan (2016JJ3140); The Projects of Innovation for Graduate Student of Central South University (1053320170116, 1053320170565); The Projects of Innovation for Undergraduate Student of Central South University (cx20170271, 201710533300)

作者简介: 杨英(1980-), 女, 副教授. E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn

通讯作者: 郭学益, 教授. E-mail: xyguo@csu.edu.cn

ton-to-current efficiency (IPCE) and photoelectric efficiency than those of $\text{TiO}_2/\text{N719}/\text{QDs}$, which was due to the fact that $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{N719}$ photoanode adsorbed more QDs and dyes. With the extension of Ag_2Se QDs sensitization time, the photovoltaic properties of DSSCs firstly ascended and then descended, achieving the highest photoelectric conversion efficiency 3.97%. The incorporation of Ag_2Se QDs could effectively promote the electron transport and inhibit the electron-hole recombination, which benefited from a blocking layer that QDs served in device. As sensitization time prolonged over 2 h, the photovoltaic performances of device deteriorated, which was attributed to the augmented trap sites in Ag_2Se QDs layer.

Key words: Ag_2Se quantum dots; co-deposition method; co-sensitized; dye-sensitized solar cell

染料敏化太阳能电池(DSSCs)虽然以低廉的价格, 环境友好的特点而备受青睐, 但是发展至今, 光电转换效率一直难以突破瓶颈^[1-4]。近年, 量子点作为一种独特的敏化剂, 具有带隙可调^[5-6]、吸收系数高^[7]和多激子效应^[8]等优点, 可代替有机染料进行光阴极或光阳极敏化, 提升光电效率。量子点太阳能电池(QDSSCs)的理论光电转化效率高达 44%, 突破了 Shockley-Queisser 的 31%的效率极限^[9], 目前基于液态电解质的 QDSSCs 最高光电转换效率已达 11.6%^[10]。

由于量子点性能优异, 一些科研工作者将量子点引入 DSSCs 中, 进行量子点和染料的双重敏化, 可以进一步提高 DSSCs 的光电转换效率^[11-14]。目前量子点主要用连续离子沉积法(SILAR)、化学浴沉积(CBD)以及非原位法(包括连接剂辅助吸附和直接吸附)敏化光阳极^[15]。SILAR 和 CBD 的劣势是难以控制量子点的形貌和粒径, 非原位法则没有类似的缺点。 Ag_2Se 量子点在可见光和近红外区域吸光性能优异^[16], 有多种合成方法可供选择, 如溶剂热法^[17]、热注射法^[18]等, 但这些方法需要高温或者高压, 合成方法复杂且要用到有毒试剂。本课题组利用水相共沉积法制备粒径可控的 Ag_2Se 量子点, 该方法操作简单, 无毒无害。本课题组前期制备了不同粒径的 Ag_2Se 量子点, 采用直接吸附法制备器件^[19], 测试电池性能表明 Ag_2Se 量子点作为 DSSCs 的敏化剂和阻挡层可以有效提高器件的光电性能。本研究在此基础上, 进一步系统地研究了 Ag_2Se 量子点的不同敏化方式和不同敏化时间对固态量子点/染料共敏化太阳能电池的影响, 用光调制光电流谱、光调制光电压谱和电化学阻抗分析电子传输和电荷复合情况。

1 实验方法

1.1 实验试剂

TiO_2 片子(膜厚 12 μm); N719 染料(二-四丁铵-双(异硫氰基)双(2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基)钌(II)); 硝

酸银 (AgNO_3 , 99.99%); 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 98%); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 99.99%); 亚硫酸钠(Na_2SO_3 , 99.99%); 硒粉(Se, 99.99%); 巯基丙酸(3-MPA, 99.99%); 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.99%)。

1.2 制备 Ag_2Se 量子点

1.2.1 合成 Na_2SeSO_3

将 0.8 g 单质硒粉、3.8 g 亚硫酸钠和 50 mL 去离子水加入单口瓶中, 在磁力搅拌下于 90 °C 加热回流反应 12 h, 得到澄清透明溶液, 避光保存。取少量 Na_2SeSO_3 溶液稀释至 2 mmol/L 备用。

1.2.2 制备 Ag_2Se 量子点溶液

向三口瓶中依次加入 5 mL 4 mmol/L AgNO_3 溶液, 0.5 mL 3-MPA, 磁力搅拌 10 min, 加入 1 mL 1.5 g/L 的 PVP 溶液, 用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 至 10.2~10.5 后, 迅速加入 5 mL 2 mmol/L 的 Na_2SeSO_3 溶液, 继续搅拌得到棕黄色透明的 Ag_2Se 量子点反应液。加入异丙醇, 离心分离, 将产物分散到 5 mL 无水乙醇中, 得到 2 mmol/L 的 Ag_2Se 量子点溶液。

1.3 组装 DSSCs 器件

制备不同敏化方式的光阳极: 在 N719 染料的乙醇溶液(0.4×10^{-3} mol/L)中浸泡 24 h, 标记为 TiO_2/dye ; TiO_2 片子依次在 Ag_2Se 量子点溶液和 N719 溶液中浸泡 1 和 24 h, 标记为 $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{dye}$; TiO_2 片子依次在 N719 溶液和量子点溶液中浸泡 24 和 1 h, 标记为 $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{QDs}$ 。

制备不同量子点敏化时间的光阳极: TiO_2 片子首先在 Ag_2Se 量子点中各浸泡 1、2、3、4 或 5 h, 然后在 N719 染料中浸泡 24 h。

制备电解质: 将 0.4062 g 琼脂糖加入到 20 g *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 80 °C 水浴恒温搅拌 4 h, 再加入 0.2582 g I_2 和 0.1361 g LiI, 常温搅拌 4 h 后得到电解质^[20-21]。

器件组装: 所制备的共敏化光阳极均滴加琼脂糖基聚合物固态电解质, 80 °C 烘烤 45 min 后, 盖上 Pt 对电极, 在干燥箱中 65 °C 干燥 1.5 h, 完成器件组装。

1.4 材料和器件的表征

在 200 kV 进行透射电镜(Tecnai G2 F20 S-Twin)观测。用 UV-1800 紫外-可见光光度计(岛津公司)测试光阳极的紫外-可见吸收光谱, $\lambda=400\sim 1100$ nm。采用光谱响应测试系统(QE-R)测试入射单色光-电子转化效率(IPCE)。采用 CH1604D 电化学工作站和太阳光模拟测量电池的 $J-V$ 曲线, 所用光源为氙灯(AM1.5, 100 mW/cm^2), 其中模拟光通过标准二极管(Si 1708)校准, 器件的测试面积为 0.25 cm^2 。用可控强度调制光谱仪进行强度调制光电流谱/光电压谱(IMPS/IMVS)以及电化学阻抗谱(EIS)测试。IMPS 和 IMVS 测试条件: 光源为 $\lambda=627$ nm 的红光 LED, 稳态光的光照强度为 10 mW/cm^2 , 正弦调制光的振幅为背景光强的 10%, 频率范围 $10^{-1}\sim 10^3$ Hz。EIS 的测试条件: 交流扰动信号的振幅为 10 mV , 偏压为 -0.8 V , 频率范围 $10^{-1}\sim 10^5$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 Ag₂Se 量子点的表面形貌分析

图 1(a)所示是水相共沉淀法制备的 Ag₂Se 量子点的透射电镜照片(TEM), 从图中可以看出, Ag₂Se

量子点颗粒均匀、分散性好、团聚现象较少, 具有规则统一的球形颗粒形貌。图 1(b)是 200 个 Ag₂Se 量子点的粒径统计图, 从图中可以看出粒径主要分布在 6~15 nm, 集中在 ~ 8 nm, 与平均尺寸 8.51 nm 相吻合。高分辨透射电镜照片(图 1(c)和(d))显示了 Ag₂Se 量子点的晶格条纹, 晶面间距为 0.24 nm, 对应 β -Ag₂Se 相的(013)面^[22-23]。

图 2(a)是 Ag₂Se 量子点分散在无水乙醇中的紫外-可见光谱图, (b)是相应的 Tauc 图谱, 计算得到 Ag₂Se 量子点(8.51 nm)的禁带宽度为 1.65 eV, 测试结果与粒径大于 10 nm 的 Ag₂Se 块体材料(0.07~0.15 eV)不同, 这是由于 Ag₂Se 量子点禁带宽度受到了量子点粒径大小的影响^[24-26]。

2.2 不同敏化方式的 DSSCs 表征

优先染料敏化还是优先量子点敏化直接改变 TiO₂ 光阳极的光谱响应, 进而影响器件的光电效率。图 3(a)是不同敏化方式光阳极的紫外-可见光吸收谱图。由图可以看出, TiO₂/QDs/dye 的吸收强度优于 TiO₂/dye 和 TiO₂/dye/QDs, 说明依次用量子点和染料吸附的光阳极有利于增强器件对太阳光的吸收, 并且 TiO₂/dye 比 TiO₂/dye/QDs 着色更深, 这是因为 N719 中的 COO⁻ 和 COOH 以氢键和二齿桥接键合到

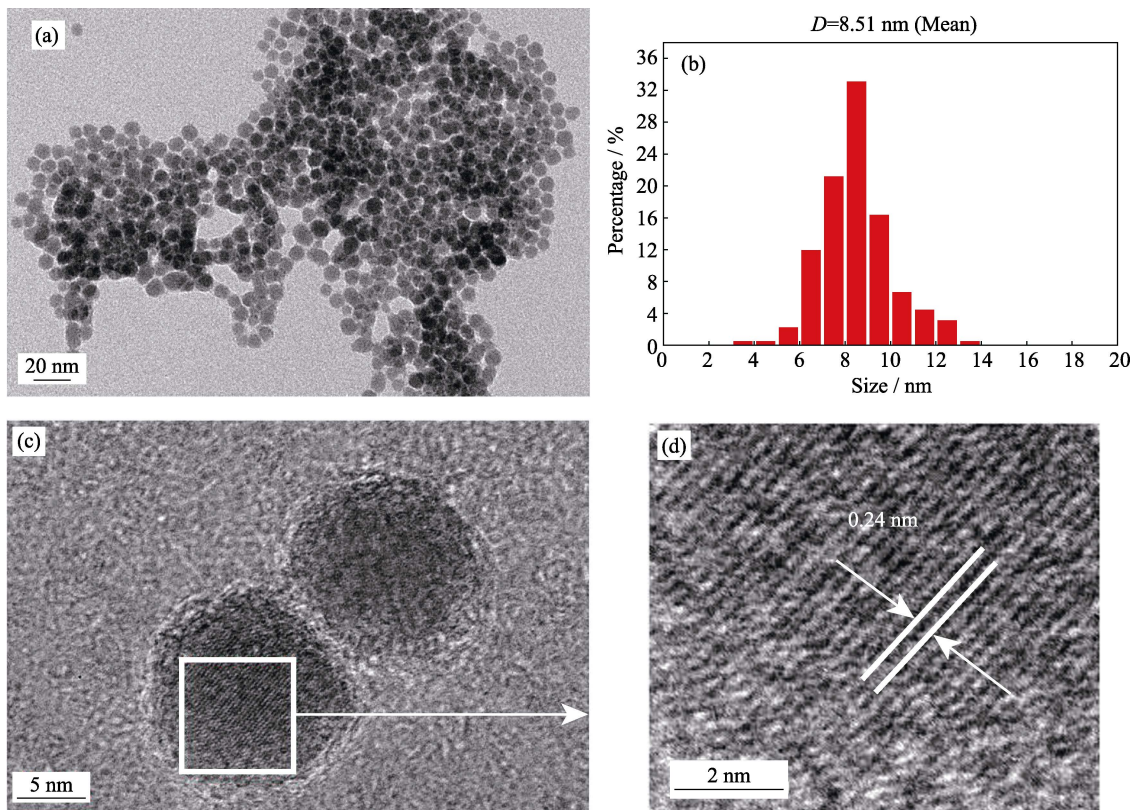


图 1 Ag₂Se 量子点的(a)透射电镜照片, (b)粒径分布直方图, (c)高分辨透射电镜照片和(d)放大高分辨透射电镜照片

Fig. 1 (a)Transmission electron microscope (TEM) image, (b) size distribution histogram, (c) HRTEM image, and (d) zoom-in HRTEM image of the Ag₂Se quantum dots

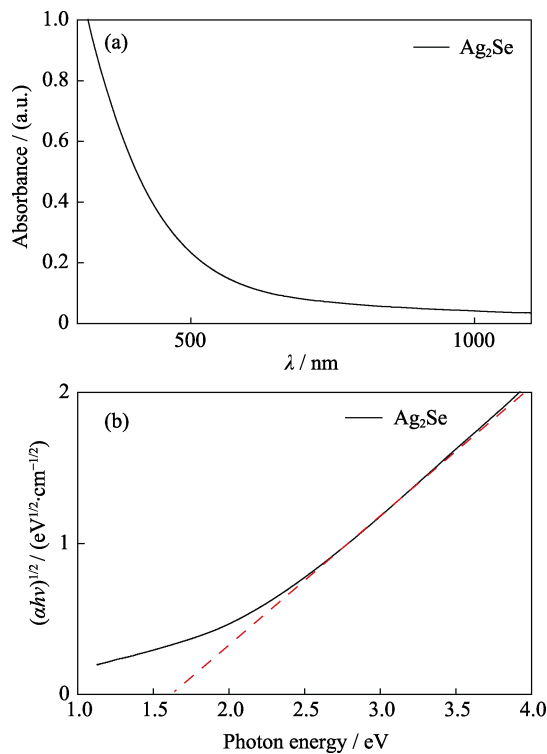


图 2 (a) Ag_2Se 量子点乙醇溶液的紫外-可见光谱图; (b) 相应的 Tauc 图谱

Fig. 2 (a) Absorption spectrum and (b) corresponding Tauc plot of the Ag_2Se quantum dots in ethanol solution

TiO_2 ^[27], 当 TiO_2 薄膜吸附了足够的 N719 再浸泡到 Ag_2Se 量子点的乙醇溶液中会发生脱附, 留下空位可以吸附表面带有巯基^[28-29]的 Ag_2Se 量子点。由于 Ag_2Se 量子点对光的吸收强度低于 N719 染料, 所以 $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{QDs}$ 光阳极的光谱吸收强度弱于 TiO_2/dye 的光谱吸收强度; 而对于 $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{dye}$ 光阳极, Ag_2Se 量子点的粒径小于 TiO_2 , 导致光阳极比表面积增加, 由于染料可以吸附于 TiO_2 以及 Ag_2Se 量子点上, 所以染料的吸附量比在单纯的 TiO_2 光阳极上更多, 促使 $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{dye}$ 具有更优良的光谱吸收强度^[30]。

图 3(b) 是不同 Ag_2Se 量子点敏化方式的太阳能电池的 $J-V$ 特性曲线, 由此得到开路电压 V_{oc} , 短路电流密度 J_{sc} , 填充因子 FF , 光电转换效率 η (表 1)。 $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{dye}$ 的 V_{oc} 明显高于 TiO_2/dye , 从 0.69 V 提高到 0.74 V, J_{sc} 从 $8.78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高到 $9.18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, η 由 2.96% 提升到 3.59%, 说明量子点先于染料吸附的光阳极有助于提升器件的光电转换效率。而对于 $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{QDs}$, 由于 Ag_2Se 量子点溶液使光阳极上的 N719 染料脱附, 短路电流降低, 所以 $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{QDs}$ 器件的光电转换效率较 TiO_2/dye 低。

图 4 是不同 Ag_2Se 量子点敏化方式的太阳能电池 IPCE 曲线, 从图中可以发现 $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{dye}$ 器件

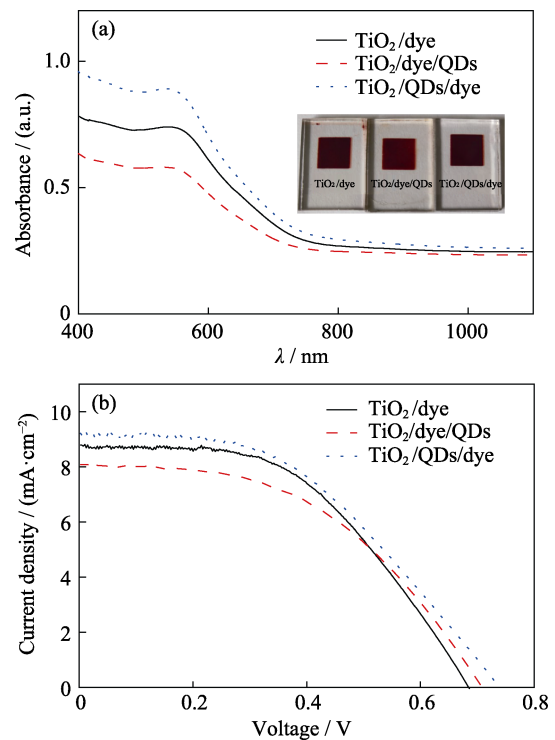


图 3 (a) 不同敏化方式光阳极的紫外-可见吸收光谱分析, 插图为光阳极照片; (b) 不同敏化方式 DSSCs 的 $J-V$ 曲线

Fig. 3 (a) UV-Vis spectra of photoanodes with different Ag_2Se QDs sensitization methods with inset showing photographs of photoanodes, and (b) $J-V$ curve of DSSCs with different sensitization methods

表 1 不同敏化方式的光电参数

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs with different sensitized methods

Sample	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
TiO_2/dye	8.78	0.69	0.50	2.96
$\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{QDs}$	8.08	0.71	0.48	2.74
$\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{dye}$	9.18	0.74	0.53	3.59

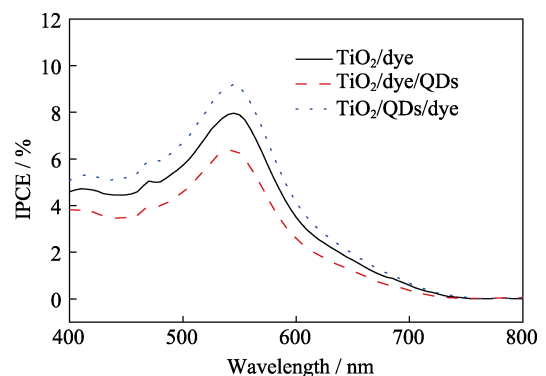


图 4 不同敏化方式的太阳能电池 IPCE 曲线

Fig. 4 IPCE spectra of DSSCs with different sensitization methods

在波长 400~750 nm 波长范围内均高于 TiO_2/dye , 进一步证明 Ag_2Se 量子点有利于提高器件的光电转化

性能, 从而拥有较高的短路电流; 而 $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{QDs}$ 器件的 IPCE 最低, 这是由于 N719 脱附导致器件吸光性能减弱, J_{sc} 降低。

2.3 Ag_2Se 量子点不同敏化时间的固态基量子点-染料共敏化太阳能电池

TiO_2 光阳极在量子点溶液中浸泡的时间直接影响量子点吸附密度, 进而影响器件的光伏性能。图 5(a) 是 Ag_2Se 量子点和染料共敏化固态基太阳能电池的结构示意图, 其中量子点和染料可一起作为光吸收剂。图 5(b) 是器件各组成部分的能带图, 由文献[13] 可知电解质和 N719 染料的能带数据, 根据图 2(b) 的吸收光谱 Tauc 数据可计算 Ag_2Se 量子点禁带宽度是 1.65 eV, 导带位置为 -2.5 eV^[19], 由此推算其价带位置为 -4.15 eV, 高于 TiO_2 导带, 这有利于 Ag_2Se 量子点激发的电子传输到 TiO_2 , 同时能有效阻止 TiO_2 中电子与电解质产生复合, 从而提升器件的 V_{oc} 。

Ag_2Se 量子点的敏化时间直接影响 TiO_2 光阳极吸附密度, 从而导致吸收光谱的变化, 图 6(a) 是 TiO_2/QDs 、 TiO_2/dye 、 $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{dye}$ 的紫外-可见吸收光谱图, 结果表明 $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{dye}$ 光阳极有利于对太阳能谱的吸收。图 6(b) 是 TiO_2 光阳极在 Ag_2Se 量子点中浸泡 1、2、3、4 或 5 h 的紫外-可见吸收光

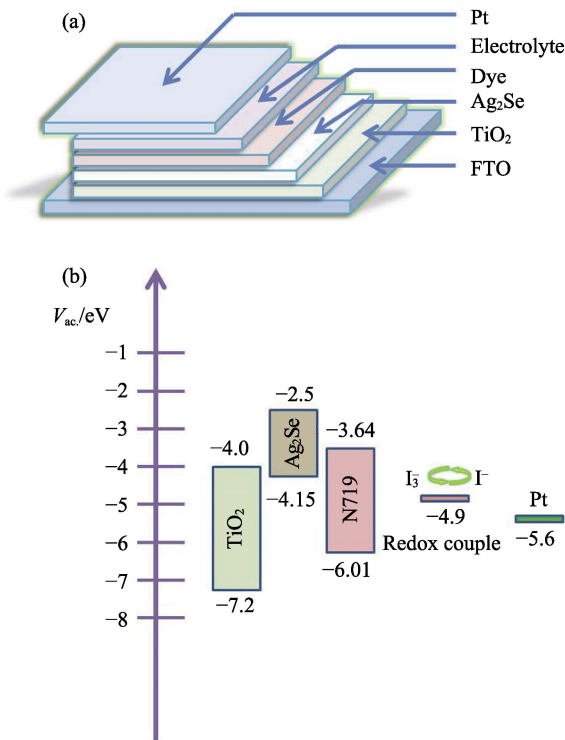


图 5 固态基 Ag_2Se 量子点和染料共敏化太阳能电池的(a) 结构示意图和(b)能带机理图

Fig. 5 (a) Device structure and (b) energy level diagram of solid-state Ag_2Se QDs and dye co-sensitized solar cell

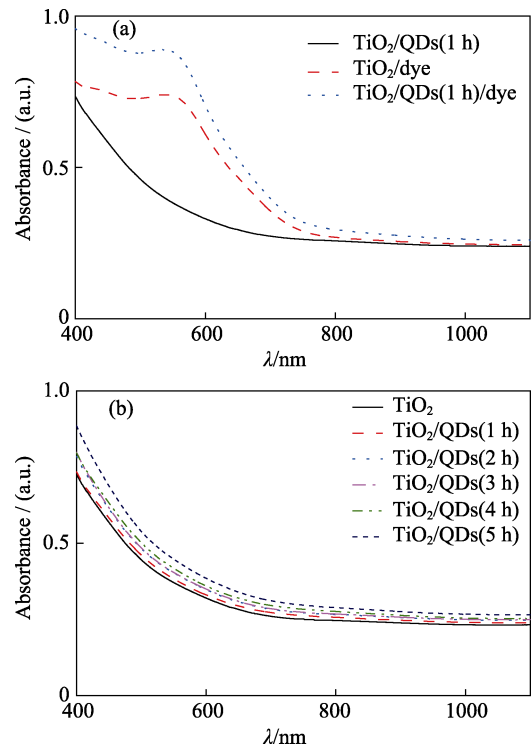


图 6 (a) Ag_2Se 量子点敏化、N719 敏化以及 $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{N719}$ 共敏化光阳极的紫外-可见吸收光谱图; (b) Ag_2Se 量子点敏化不同时间的光阳极的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 6 (a) UV-Vis absorption spectra of Ag_2Se QDs sensitized, N719 sensitized and Ag_2Se QDs/N719 co-sensitized photoanodes, and (b) UV-Vis absorption spectra of photoanodes with different sensitization time of Ag_2Se QDs

谱图, 随着 TiO_2 光阳极在 Ag_2Se 量子点中浸泡时间的延长, TiO_2 光阳极上吸附的 Ag_2Se 量子点密度增加, 导致吸收光谱的强度逐渐增强。

图 7 是纯 Ag_2Se 量子点敏化太阳能电池和量子点不同敏化时间的共敏化太阳能电池的 $J-V$ 曲线, 其性能参数如表 2 所示。结果表明纯 Ag_2Se 量子点敏化器件的 η 相当低, 这是因为 I^-/I_3^- 电解质容易引起量子点的光降解和腐蚀, 不适用于量子点敏化太阳能电池^[31-33]。但 Ag_2Se 量子点引入 DSSCs 后, η 从 2.96% 提高到 3.97%。一方面 Ag_2Se 量子点敏化时间的延长, TiO_2 光阳极吸附的 Ag_2Se 量子点的负载量增加, 导致光生电子增加; 另一方面 Ag_2Se 量子点作为阻挡层可以增强电子传输性能, 抑制电子空穴的复合, 有效控制器件的暗反应, 使 J_{sc} 增大^[34], 从 $8.78\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高到 $9.53\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 光电性能得到明显的提升。但当量子点敏化时间进一步延长时, 随着量子点密度增大, 电子的复合中心也同时增多, 导致电子陷入陷阱的几率增加, J_{sc} 慢慢降低^[35]。由于电解质相同, 到多孔膜的渗透性能相同, 所以 FF 变化不大^[21]。此外, 器件的 V_{oc} 取决于电解质氧化还原电位和半导体的费米能级, 但是 Ag_2Se 量子

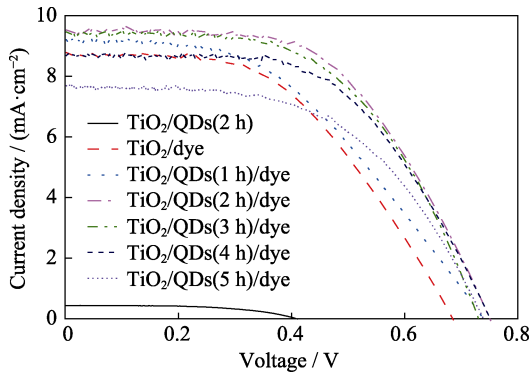


图 7 纯 Ag_2Se 量子点敏化太阳能电池和 Ag_2Se 量子点敏化不同时间的共敏化太阳能电池 J - V 曲线

Fig. 7 J - V curves of pure Ag_2Se quantum dot sensitized solar cell and co-sensitized solar cells with different Ag_2Se QDs sensitization time

表 2 Ag_2Se 量子点敏化不同时间的共敏化太阳能电池光电参数

Table 2 Photovoltaic parameters of co-sensitized solar cells with different Ag_2Se QDs sensitization time

Sample	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(2\text{ h})$	0.44	0.41	0.55	0.10
TiO_2/dye	8.78	0.69	0.50	2.96
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(1\text{ h})/\text{dye}$	9.18	0.74	0.53	3.59
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(2\text{ h})/\text{dye}$	9.53	0.75	0.55	3.97
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(3\text{ h})/\text{dye}$	9.46	0.73	0.55	3.82
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(4\text{ h})/\text{dye}$	8.69	0.75	0.56	3.68
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(5\text{ h})/\text{dye}$	7.69	0.74	0.55	3.10

点作为阻挡层与 TiO_2 亲密接触, 引起半导体费米能级变化, 相比于纯染料敏化器件 V_{oc} 得到明显提升^[36-37]。

图 8(a) 是 Ag_2Se 量子点敏化不同时间的共敏化太阳能电池器件的 Nyquist 交流阻抗图谱, 图中给出了等效电路图以及依据该等效电路做的拟合曲线 (ZSimDemo)。DSSCs 的奈奎斯特电化学阻抗图谱由高频段、中频段和低频段的三个半圆弧组成。高频段的阻抗代表电池中 Pt 对电极与电解质溶液界面间的氧化还原反应电阻 (R_1); 中频段的阻抗代表电池中 $\text{TiO}_2/\text{Dye}(\text{Ag}_2\text{Se})/\text{电解质}$ 三相界面处的复合电阻 (R_2); 低频段的阻抗代表离子在电解质溶液中的扩散阻抗 (R_3)。由于使用的电解质和 Pt 对电极都相同, 所以 R_1 和 R_3 大致相同^[38]。如图 8(b) 所示, 引入 Ag_2Se 量子点阻挡层后, R_2 明显增大, 说明电子的复合受到抑制, 随着 Ag_2Se 量子点敏化时间的延长, R_2 先升高后降低。这是因为 Ag_2Se 量子点阻挡层阻止了注入的电子与电解质中 I_3^- 的复合^[39]; 但是随着 Ag_2Se 量子点敏化时间的进一步延长, 阳光极量子点吸附量也逐渐增加, 而增加的量子点会导致电子更易于陷入陷阱, 使复合电阻逐渐降低。 V_{oc} 变化趋

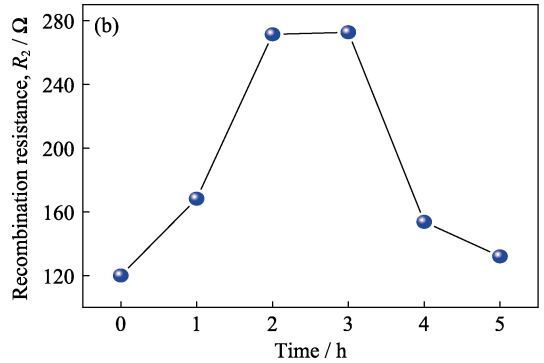
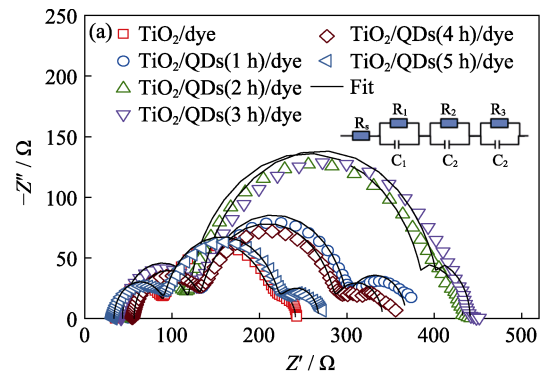


图 8 (a) Ag_2Se 量子点敏化不同时间的共敏化太阳能电池器件的交流阻抗图谱, 插图为等效电路图; (b) R_2 随 Ag_2Se 量子点敏化时间的变化曲线

Fig. 8 (a) Electrochemical impedance plots of co-sensitized solar cells with different Ag_2Se QDs sensitization time with inset showing the equivalent circuit, and (b) the recombination resistance R_2 of DSSCs as a function of different Ag_2Se QDs sensitization time

势本应该一致, 但是 Ag_2Se 量子点作为 TiO_2 阻挡层使 TiO_2 费米能级发生变化^[36-37], 所以即使器件复合电阻 R_2 减小, 但 V_{oc} 变化不明显。最终, Ag_2Se 量子点敏化时间为 2 h 时, 得到最大 V_{oc} 为 0.75 V, FF 为 0.55, 此时器件的 η 最佳。

图 9 是 Ag_2Se 量子点敏化不同时间的共敏化太阳能电池器件的 IMPS/VS 图谱, 根据强度调制光电流 (IMPS) 的虚部随频率变化曲线的最小特征频率 f_c , 可以由 $\tau_c = \frac{1}{2\pi f_c}$ 算出电子传输时间 τ_c ^[40]; 根据强度调制光电压 (IMVS) 的虚部随频率变化曲线的最小特征频率 f_d , 可以由 $\tau_d = \frac{1}{2\pi f_d}$ 计算出电子复合时间常数 τ_d , 电子扩散系数 D_n 由 $D_n = \omega^2 / (2.35\tau_c)$ ^[41] 计算得出, 电子扩散长度 L_n 由 $L_n = \sqrt{\tau_d D_n}$ 得出, 基底对电子的收集效率 η_{cc} 由 $\eta_{cc} = \left(1 - \frac{\tau_c}{\tau_d}\right)$ ^[42-43] 获得。这里所使用的 TiO_2 薄膜厚度是 12 μm , 即 $\omega = 12 \mu\text{m}$, 表 3 是相应的传输动力学参数。随着 Ag_2Se 量子点

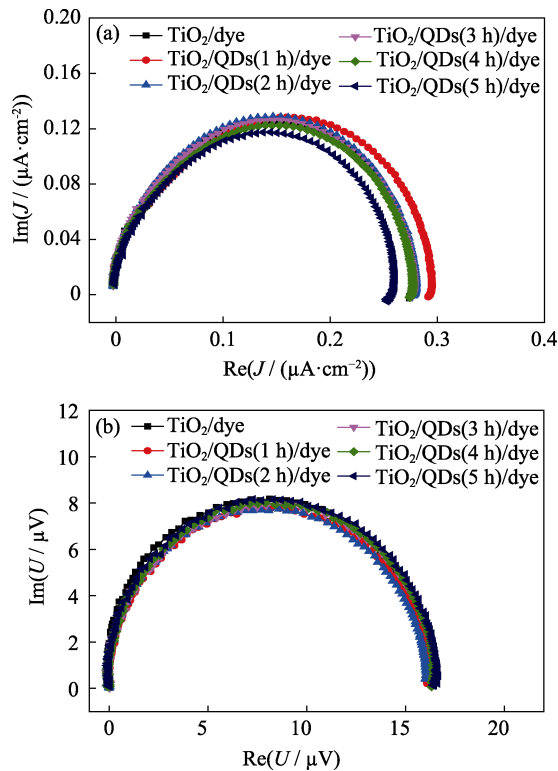


图 9 Ag_2Se 量子点敏化不同时间的共敏化太阳能电池器件的(a) IMPS/VS 和(b)IMVS 图谱

Fig. 9 (a) IMPS and (b) IMVS plots of co-sensitized solar cells with different Ag_2Se QDs sensitization time

表 3 Ag_2Se 量子点敏化不同时间的共敏化太阳能电池器件的 IMPS/VS 动力学学参数

Table 3 IMPS/VS kinetic parameters of co-sensitized solar cells with different Ag_2Se QDs sensitization time

Sample	τ_d/ms	τ_c/ms	$\frac{D_n}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})}$	$L_n/\mu\text{m}$	η_{cc}
TiO_2/dye	31.77	8.45	7.25	15.18	0.73
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(1 \text{ h})/\text{dye}$	33.65	8.45	7.25	15.62	0.75
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(2 \text{ h})/\text{dye}$	42.37	7.98	7.68	18.04	0.81
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(3 \text{ h})/\text{dye}$	42.37	8.45	7.25	17.52	0.80
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(4 \text{ h})/\text{dye}$	31.77	7.53	8.14	16.07	0.76
$\text{TiO}_2/\text{QDs}(5 \text{ h})/\text{dye}$	23.83	8.45	7.25	13.14	0.65

敏化时间的延长, 电子复合时间常数 τ_d 增大, 表明 Ag_2Se 量子点有利于减少电子复合, 但是当 Ag_2Se 量子点浸泡时间进一步延长时, TiO_2 光阳极 Ag_2Se 量子点密度增大, 导致电子陷入陷阱的几率增加, 使电子复合时间常数 τ_d 减小^[14]。电子扩散长度超过 TiO_2 薄膜厚度时, 有利于 η_{cc} 的提高, 从表 3 可以看出随着 Ag_2Se 量子点敏化时间的延长, L_n 先延长后缩短, Ag_2Se 量子点敏化时间为 2 h 时, 最长 L_n 为 18.04 μm , 由于电子复合时间常数的变化导致电子收集效率也是先提高后降低, 2 h 为 Ag_2Se 量子点的最佳敏化时间, 此时 η_{cc} (81%)最高, J_{sc} (9.53 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 最大。

3 结论

用水相共沉积法合成平均粒径为 8.51 nm 的 Ag_2Se 量子点, 研究了 TiO_2 光阳极不同敏化方式的染料-量子点共敏化固态太阳能电池, $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{dye}$ 器件比 $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{Ag}_2\text{Se}$ 具有更加优异的光电性能; 随着 Ag_2Se 量子点敏化时间的延长, 器件光电转换效率先升高后降低, 当 TiO_2 光阳极在 Ag_2Se 量子点中浸泡 2 h 时, 光电效率最佳, 达到 3.97%, 短路电流为 9.53 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开路电压为 0.75 V。 TiO_2 光阳极在 Ag_2Se 量子点中敏化时间较短时, 一方面 Ag_2Se 量子点可以作为吸光层提高光电子产率, 增大器件短路电流; 另一方面 Ag_2Se 量子点作为阻挡层可以有效抑制电子与电解质中 I_3^- 复合, 有利于提升器件的性能。而随着 Ag_2Se 量子点敏化时间进一步延长, 电子陷入陷阱的几率增大, 导致短路电流密度下降。

参考文献:

- [1] XIE Y S, TANG Y Y, WU W J, *et al.* Porphyrin cosensitization for a photovoltaic efficiency of 11.5%: a record for non-ruthenium solar cells based on iodine electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(44): 14055–14058.
- [2] MATHEW S, YELLA A, GAO P, *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.*, 2014, **6**(3): 242–247.
- [3] OZAWA H, YU O, ARAKAWA H. Dependence of the efficiency improvement of black-dye based dye-sensitized solar cells on alkyl chain length of quaternary ammonium cations in electrolyte solutions. *Chem. Phys. Chem.*, 2014, **15**(6): 1201–1206.
- [4] KAKIAGE K, AOYAMA Y, YANO T, *et al.* Fabrication of a high-performance dye-sensitized solar cell with 12.8% conversion efficiency using organic silyl-anchor dyes. *Chem. Commun.*, 2015, **51**(29): 6315–6317.
- [5] YU W W, PENG X G. Formation of high quality CdS and other II–VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**(13): 2368–2371.
- [6] SARMA D D, NAG A, SANTRA P K, *et al.* Origin of the enhanced photoluminescence from semiconductor CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**(14): 2149–2153.
- [7] SEOL M, KIM H, TAK Y, *et al.* Novel nanowire array based highly efficient quantum dot sensitized solar cell. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(30): 5521–5523.
- [8] ELLINGSON R J, BEARD M C, JOHNSON J C, *et al.* Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. *Nano Lett.*, 2005, **5**(5): 865–871.
- [9] SCHALLER R D, AGRANOVICH V M, KLIMOV V I. High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states. *Nat. Phys.*, 2005, **1**(3): 189–194.
- [10] DU J, DU Z, HU J S, *et al.* Zn–Cu–In–Se quantum dot solar cells with a certified power conversion efficiency of 11.6%. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(12): 4201–4209.
- [11] JI G, LIU Z, GUAN D, *et al.* Ag_2S quantum dots and N3 dye

- co-sensitized TiO₂ nanotube arrays for a solar cell. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **282(10)**: 695–699.
- [12] LIU Y, WANG J. Co-sensitization of TiO₂ by PbS quantum dots and dye N719 in dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films.*, 2010, **518(24)**: E54–E56.
- [13] YANG Y, GAO J, ZHANG Z, *et al.* Black phosphorus based photocathodes in wide band bifacial dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 2016, **28(40)**: 8937–8944.
- [14] GUO X Y, GAO J, ZHANG Z, *et al.* Highly efficient interfacial layer using SILAR derived Ag₂S quantum dots for solid-state bifacial dye-sensitized solar. *Mater. Today Energy*, 2017, **5**: 320–330.
- [15] GIMENEZ S, LANA-VILLARREAL T, GOMEZ R, *et al.* Determination of limiting factors of photovoltaic efficiency in quantum dot sensitized solar cells: correlation between cell performance and structural properties. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108(6)**: 064310–1–7.
- [16] SCHOEN D T, XIE C, CUI Y. Electrical switching and phase transformation in silver selenide nanowires. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129(14)**: 4116–4117.
- [17] SAHU A, BRAGA D, WASER O, *et al.* Solid-phase flexibility in Ag₂Se semiconductor nanocrystals. *Nano Lett.*, 2014, **14(1)**: 115–121.
- [18] ZHU C N, JIANG P, ZHANG Z L, *et al.* Ag₂Se quantum dots with tunable emission in the second near-infrared window. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5(4)**: 1186–1189.
- [19] ZHANG Z, YANG Y, GAO J, *et al.* Highly efficient Ag₂Se quantum dots blocking layer for solid-state dye-sensitized solar cells: size effects on device performances. *Mater. Today Energy*, 2018, **7**: 27–36.
- [20] YANG Y, YI P, ZHOU C, *et al.* Magnetic field processed solid-state dye-sensitized solar cells with nickel oxide modified agarose electrolyte. *J. Power Sources*, 2013, **243(6)**: 919–924.
- [21] YANG Y, ZHANG Z, GAO J, *et al.* Metal-organic materials as efficient additives in polymer electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Alloy. Compd.*, 2017, **726**: 1286–1294.
- [22] TIAN Q, DENG D, ZHANG Z, *et al.* Facile synthesis of Ag₂Se quantum dots and their application in dye/Ag₂Se co-sensitized solar cells. *J. Mater. Sci.*, 2017, **52(20)**: 12131–12140.
- [23] GU Y P, CUI R, ZHANG Z L, *et al.* Ultrasmall near-infrared Ag₂Se quantum dots with tunable fluorescence for *in vivo* imaging. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134(1)**: 79–82.
- [24] PEJOVA B, NAJDOSKI M, GROZDANOV I, *et al.* Chemical bath deposition of nanocrystalline (111) textured Ag₂Se thin films. *Mater. Lett.*, 2000, **43(5/6)**: 269–273.
- [25] ANTHONY, PHILIP S. Synthesis of Ag₂S and Ag₂Se nanoparticles in self assembled block copolymer micelles and nano-arrays fabrication. *Mater Lett.*, 2009, **63(9)**: 773–776.
- [26] SIBIYA P N, MOLOTO M J. Effect of precursor concentration and pH on the shape and size of starch capped silver selenide (Ag₂Se) nanoparticles. *Chalcogenide Lett.*, 2014, **11(11)**: 577–588.
- [27] LEE K E, GOMEZ M A, ELOUATIK S, *et al.* Further understanding of the adsorption mechanism of N719 sensitizer on anatase TiO₂ films for DSSC applications using vibrational spectroscopy and confocal Raman imaging. *Langmuir*, 2010, **26(12)**: 9575–9583.
- [28] LUO J, WEI H, HUANG Q, *et al.* Highly efficient core-shell CuInS–Mn doped CdS quantum dot sensitized solar cells. *Chem. Comm.*, 2013, **49(37)**: 3881–3883.
- [29] HU X, ZHANG Q X, HUANG X M, *et al.* Aqueous colloidal CuInS₂ for quantum dot sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(40)**: 15903–15905.
- [30] CUI C, QIU Y W, ZHAO J H, *et al.* A comparative study on the quantum-dot-sensitized, dye-sensitized and co-sensitized solar cells based on hollow spheres embedded porous TiO₂ photoanodes. *Electrochim. Acta*, 2015, **173**: 551–558.
- [31] REN F M, LI S J, HE C L. Electrolyte for quantum dot-sensitized solar cells assessed with cyclic voltammetry. *Sci. China-Mater.*, 2015, **58(6)**: 490–495.
- [32] SHALOM M, DOR S, RUHLE S, *et al.* Core CdS quantum dot/shell mesoporous solar cells with improved stability and efficiency using an amorphous TiO₂ coating. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **11(9)**: 3895–3898.
- [33] SERO I M, BISQUERT J. Breakthroughs in the development of semiconductor-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1(20)**: 3046–3052.
- [34] LAN Z, WU W X, ZHANG S, *et al.* An efficient method to prepare high-performance dye-sensitized photoelectrodes using ordered TiO₂ nanotube arrays and TiO₂ quantum dot blocking layers. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **20(10)**: 2643–2650.
- [35] LI J, LI Z, WANG S, *et al.* Great improvement of photoelectric property from co-sensitization of TiO₂ electrodes with CdS quantum dots and dye N719 in dye-sensitized solar cells. *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48(7)**: 2566–2570.
- [36] XU B, WU J H, ZHANG X K, *et al.* The influence of blocking layer on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. *Journal of Function Materials*, 2008, **39**: 1703–1709.
- [37] LELII C, BAWENDI M G, BIAGINI P, *et al.* Enhanced photovoltaic performance with co-sensitization of quantum dots and an organic dye in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**: 18375–18382.
- [38] GAO J, YANG Y, ZHANG Z, *et al.* Bifacial quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with poly (vinyl pyrrolidone)/polyaniline transparent counter electrode. *Nano Energy*, 2016, **26**: 123–130.
- [39] ELBOHY H, THAPA A, POUDEL P, *et al.* Vanadium oxide as new charge recombination blocking layer for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2015, **13**: 368–375.
- [40] YANG Y, WANG W. Effects of incorporating PbS quantum dots in perovskite solar cells based on CH₃NH₃PbI₃. *J. Power Sources*, 2015, **293**: 577–584.
- [41] LAGEMAAT J V D, FRANK A J. Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films: transient photocurrent and random-walk modeling studies. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105(45)**: 11194–11205.
- [42] OEKERMANN T, ZHANG D, YOSHIDA T, *et al.* Electron transport and back reaction in nanocrystalline TiO₂ films prepared by hydrothermal crystallization. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108(7)**: 2227–2235.
- [43] ZHU K, NEALE N R, MIEDANER A, *et al.* Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays. *Nano Lett.*, 2007, **7(1)**: 69–74.