

CdS、CdSe 协同敏化 ZnO 薄膜电极及光电化学性能

赵文燕¹, 田传进¹, 谢志鹏^{1,2}, 汪长安^{1,2}, 付乌有³, 杨海滨³

(1. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(3. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 首先采用提拉法, 在透明导电玻璃(FTO)表面制备 ZnO 籽晶层, 然后用水热法制备 ZnO 纳米棒阵列, 再用连续离子层吸附法(SILAR)成功地将 CdS、CdSe 量子点沉积在 ZnO 表面, 形成光阳极。利用 X 射线衍射仪(XRD), 场发射扫描电子显微镜(SEM), 电化学工作站研究了样品的结构、形貌和光电化学性能。结果表明: 与 ZnO 纳米棒相比, 复合 CdS、CdSe 以后, 样品的光电性能有很大的提高。其中, CdS、CdSe 的沉积圈数均为 4 圈时, CdSe(4c)/CdS(4c)/ZnO 样品的光电转换效率最大, 为 1.894%, 是纯 ZnO 电极的 17 倍。

关键词: ZnO 纳米棒; CdS 量子点; CdSe 量子点; 光电转换效率

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-383-05

纳米科技的发展, 为太阳能电池技术的快速进步带来了机遇, 以纳米结构材料作为新一代太阳能电池材料, 构建纳米结构太阳能电池已成为近年来太阳能电池研究领域的热点, 也是世界各国激烈争夺的一个科技制高点^[1-3]。为了提高光电转换效率, 降低成本, 提高电池的稳定性, 解决环境污染, 我们需要改进太阳能电池制备技术。

ZnO 因具有独特的光学、电学及化学性质, 制备方法简单等优点而成为太阳能电池理想的光电极材料^[4-6]。但是由于 ZnO 的禁带宽度($E_g=3.37$ eV)宽而不能充分利用太阳光, 导致其光电转换效率比较低。经过大量的研究发现, 采用窄禁带半导体 CdS ($E_g=2.4$ eV)对 ZnO 薄膜进行修饰, 两者形成复合半导体薄膜是一种有效的措施^[7,8]。一方面由于 CdS 的窄禁带宽度可以扩展太阳能电池的光谱响应范围; 另一方面, 2 种禁带宽度不同的半导体形成异质结后能够在界面区建立起内建电场, 有效地分离光生载流子, 降低载流子的复合几率, 延长寿命, 这些都将是提高薄膜的光电转换效率^[9]。

1990 年 Yoo 及其合作者报道了具有量子尺寸的 CdS 对 ZnO 电极的敏化作用, 在单色光照射下可以大大提高其光电转换效率^[10]。但是与有机染料敏化相比, 其光电转换效率仍然偏低, 因此, 我们选用 CdSe、CdS 协同敏化 ZnO 纳米棒阵列以更好地提高其光电性能,

以期可以取代有机染料敏化太阳能电池。本研究以 FTO 透明导电玻璃为基底, 采用溶胶-凝胶法和水热法制备 ZnO 纳米棒阵列, 连续化学浴沉积法 (S-CBD) 合成 CdS、CdSe 量子点, 共同敏化 ZnO 薄膜电极, 得到了制备 ZnO 薄膜的最佳生长条件以及 CdS、CdSe 协同敏化 ZnO 薄膜的最优结果。

1 实验

醋酸锌, 六水合硝酸锌, 六次甲基四胺, 硒粉, 氯化铬, 硫化钠, 亚硫酸钠均为分析纯试剂, 北京化工厂生产。

D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (德国 BRUKER-AXS 有限公司); JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜 (日本电子); CHI-660D 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); CEL-5500/350 型氙灯光源 (北京中教金源科技有限公司)。

取 100 mL 乙二醇甲醚, 加入 10.975 g 醋酸锌和 3.1 mL 单乙醇胺, 在 60 °C 下搅拌 2 h 待溶液变成透明溶胶, 用提拉法制备 ZnO 籽晶层, 结束后, 放入 300 °C 的干燥箱中烘干 10 min, 重复 10 次再将样品 500 °C 热处理 2 h。之后将长有 ZnO 籽晶层的 FTO 放入 0.1 mol/L 的硝酸锌和 0.1 mol/L 的六亚甲基四胺水热釜中, 于 90 °C 干燥箱中保温 10 h 后取出清洗干燥, 得 ZnO 纳米棒/FTO 阵列薄膜。再把 ZnO 纳米棒分别浸入 0.1

收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51302118); 景德镇市科技局青年基金 (103037201); 江西省教育厅科学基金 (GJJ13619); 吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题 (201313); 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放课题 (KF1211)

作者简介: 赵文燕, 女, 1981 年生, 博士, 讲师, 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403, 电话: 0798-8499678, E-mail: zhaowenyan@jci.edu.cn

mol/L 的氯化镉乙醇溶液中和 0.1 mol/L 硫化钠水溶液中，取出冲洗烘干。最后把 CdS(*n*)/ZnO 纳米棒依次浸入到 0.1 mol/L 的硒代硫酸钠水溶液和 0.1 mol/L 的氯化镉乙醇溶液中。取出后烘干在氩气保护下 400 °C 热处理 1 h。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为 CdS、CdSe 分别沉积 4 圈所得样品的 XRD 图谱，右上角的插图为其放大图。由图可以看出，该谱线含有的 ZnO 的谱图，其相对峰值和峰位均可与 JCPDS 卡 (36-1451) 相对应，且(002)峰强度明显增高，这表明产物为六方晶系的 ZnO，生长方向为[0001]；由放大图可知，此衍射峰除 ZnO 的衍射峰以外，还在 2θ 角度大约为 26.528°、51.825°和 49.741°出现了小峰。这些峰值分别对应着六方纤锌矿结构 CdS[JCPDS No. 41-1049]的 {002}，{112} 晶面和立方闪锌矿相 CdSe[JCPDS No. 19-0191]的{311}晶面。说明 CdS 和 CdSe 均成功地复合在了 ZnO 纳米棒的表面。

2.2 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 分析

如图 2 所示为样品的扫描电镜 (FESEM) 图片。其中图 2a 是单纯的 ZnO 纳米棒侧面图，插图为其正面图，从图中可以看出，ZnO 纳米棒垂直生长在 FTO 表面，排列整齐，表面光滑，长度约 3 μm，棒的顶端为正六边形，平均直径约 300 nm，但有的破损，有的中间有凹洞。图 2b~2e 为 CdS/ZnO 样品，沉积 CdS 分别为 2 圈、4 圈、6 圈、8 圈，从图可以清楚地看出

沉积 2 圈 CdS 后，ZnO 纳米棒表面均匀地分布着少量的小颗粒，与未沉积 CdS 的样品相比 (见图 2a)，表面明显粗糙了很多，说明 CdS 已沉积在了 ZnO 纳米棒的表面，颗粒的尺寸大约为 30 nm。沉积 4 圈 CdS 后，CdS 颗粒明显增多，沉积 6 圈 CdS 后，ZnO 顶端几乎全部被 CdS 颗粒覆盖，沉积 8 圈后，CdS 颗粒不仅覆盖了 ZnO 纳米棒的表面，而且 ZnO 的顶端有一层 CdS 颗粒的堆积，厚度大约 100 nm，说明随着沉积圈数的增多，ZnO 纳米棒表面吸附的 CdS 的量越来越多。图 2f 为 CdSe/CdS/ZnO 样品，其中敏化 CdS 和 CdSe 均为 4 圈。从图中可以看出，ZnO 纳米棒被 CdS 和 CdSe 颗粒完全包裹，说明 CdS 和 CdSe 成功地包覆在 ZnO 纳米棒上。

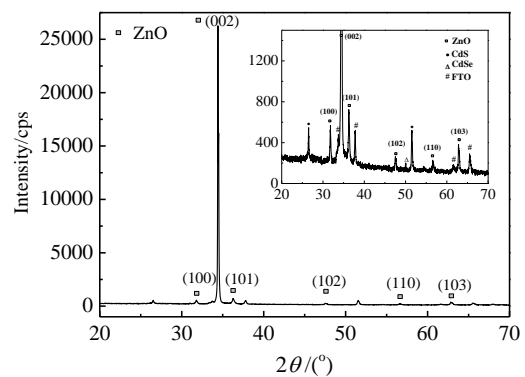


图 1 CdSe/CdS/ZnO 样品的 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD patterns of CdSe/CdS/ZnO sample

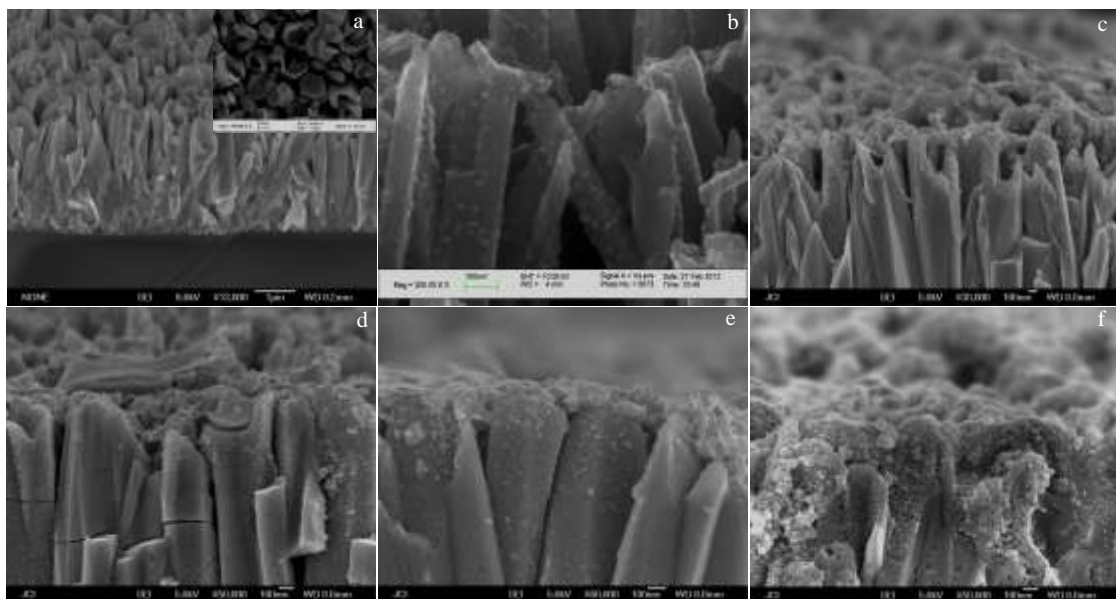


图 2 ZnO、不同圈数 CdS 沉积的 ZnO 及 CdS、CdSe 协同敏化 ZnO 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of bare ZnO nanorods (a), CdS(2c)/ZnO (b), CdS(4c)/ZnO (c), CdS(6c)/ZnO (d), CdS(8c)/ZnO (e), and CdSe(4c)/

CdS(4c)/ZnO (f)

2.3 光电性能测试分析

光电化学性能测试采用三电极体系进行,入射光强度为 100 mW/cm^2 ,光照面积为 1 cm^2 。制备的样品为工作电极,石墨片为对电极、饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, $0.25 \text{ mol/L Na}_2\text{S}$ 和 $0.35 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$ 混合水溶液为电解液。

图 3 为在光照的条件下,不同 CdS 沉积圈数的 CdS(*n*)/ZnO 电极在三电极体系下所测得的 *J-V* 曲线。运用公式 $\eta=(V_{oc}J_{sc}F_F)/P_{in}$,我们得到此组样品的光电性质相关参数,列于表 1 中,其中, η , V_{oc} , I_{sc} , F_F , P_{in} 分别代表光电转换效率,开路电压,短路电流,填充因子,入射光功率,而 J_{sc} , V_m , J_m 分别代表短路电流密度,最大功率点电压和最大功率点电流。结合图 3a 和表 1 可以看出,单纯 ZnO 光阳极短路电流密度为 0.412 mA/cm^2 ,沉积 CdS 之后, CdS(*n*)/ZnO 电极的光电流密度都有明显增大。随着 CdS 沉积圈数的增加, CdS(*n*)/ZnO 电极的电流密度呈现先增大后减小的趋势。在沉积圈数为 4 的时候,短路电流密度为 1.856 mA/cm^2 ,光电化学转换效率为 0.796%,是复合 CdS 前的 7.17 倍。这是因为随着 CdS 沉积圈数的增加, CdS 在 ZnO 纳米棒薄膜上沉积的量不断增加(图 2),对可见光的吸收逐渐增强,致使产生的光生载流子数量增加;除此之外, CdS 与 ZnO 纳米棒界面生长形成了异质结,而且异质结面积随沉积圈数增加而增大,为光生载流子分离提供了更多的通道,有利于提高复合薄膜的光电化学性能。但是,当沉积圈数大于 4 圈时,短路电流密度和效率都开始下降,沉积圈数为 8 圈时短路电流密度降到 1.001 mA/cm^2 ,光电转换效率为 0.487%。这是因为,当沉积圈数为 4 圈时, CdS 颗粒对 ZnO 纳米棒完全包裹,此时继续沉积 CdS 已不能增加异质结区面积,只会导致 CdS 颗粒的团聚,进而使 CdS 粒子之间的晶界处发生空穴电子复合,不利于空穴电子对的分离,进而导致电极光电化学转换效率的下降。其相应的电流-时间曲线(图 3 插图)也与 *J-V* 曲线相吻合。除了光电流密度的变化规律,我们还观察到不同样品的开路电压也有所变化,如图 3 所示,单纯 ZnO 纳米棒薄膜电极的开路电压(V_{oc})为 1.15 V,而沉积了 CdS 之后, CdS(*n*)/ZnO 光阳极的 V_{oc} 都明显增大,并且,随着沉积圈数的增加, CdS(*n*)/ZnO 光阳极的 V_{oc} 逐渐增加,当 CdS 沉积 8 圈时,开路电压升到 1.29 V,这将有利于提高其光电转换效率。

由图 3 可知,当 CdS 沉积圈数为 4 圈时,样品的光电性能最佳。因此,我们选用 CdS(4c)/ZnO 样品为基底,在此基础上敏化 CdSe,研究 CdSe 的沉积圈数对

样品的光电性能的影响,以求得到最优条件。图 4 为

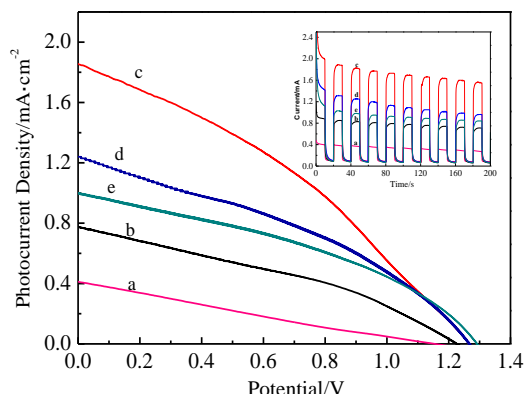


图 3 ZnO、不同圈数 CdS 沉积 ZnO 的 *J-V* 曲线及 *I-t* 图
Fig.3 *J-V* curves and the corresponding *I-t* curves for the ZnO nanorods (a) and CdS-sensitized ZnO electrodes: (b) CdS(2c)/ZnO, (c) CdS(4c)/ZnO, (d) CdS(6c)/ZnO, and (e) CdS(8c)/ZnO

表 1 沉积 CdS 不同圈数时 CdS(*n*)/ZnO 复合薄膜光电转化参数

Table 1 Parameters obtained from the photocurrent-voltage measurements for the composited film with different CdS electrodeposit times

CdS circle	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_m/V	$J_m/\text{mA cm}^{-2}$	F_F	Efficiency/%
0	1.156	0.412	0.556	0.200	0.233	0.111
2c	1.224	0.778	0.790	0.412	0.341	0.325
4c	1.267	1.856	0.736	1.082	0.339	0.796
6c	1.265	1.242	0.824	0.687	0.360	0.566
8c	1.292	1.001	0.852	0.572	0.377	0.487

CdSe 沉积不同圈数 CdSe(*n*)/CdS(4c)/ZnO 电极的 *J-V* 曲线,从图中可以看出,其开路电压随着沉积 CdSe 圈数的增加越来越小,说明 CdSe 的引入会使样品的开路电压减小。结合公式 $\eta=(V_{oc}J_{sc}F_F)/P_{in}$,我们得到这组样品的光电性质相关参数,列于表 2 中,结合图 4 和表 2 可以发现,随着 CdSe 沉积圈数的增加, CdSe(*n*)/CdS(4c)/ZnO 电极的短路电流密度先增大后减小, CdSe 沉积圈数为 4 圈时,样品的光电转换效率最高,为 1.894%,是 CdS(4c)/ZnO 电极的 2.4 倍,单纯 ZnO 电极的 17 倍。这也是因为随着 CdSe 沉积圈数的

增加,对可见光的吸收逐渐增强,产生了更多的光生载流子,同时,CdS和CdSe接触面又可以形成异质结,

下降。故在图4插图的*I-t*曲线上,随着沉积圈数提升,样品光电流呈先上升后下降的趋势。这些原创性的结论对我们研究ZnO电极的光电转换效率非常重要。

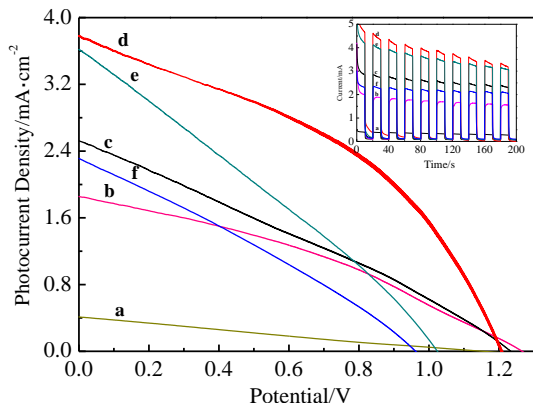


图4 ZnO、CdS(4c)ZnO及CdSe沉积CdS(4c)/ZnO的*J-V*曲线及*I-t*图

Fig.4 *J-V* curves and the corresponding *I-t* curves for the ZnO nanorods (a) and CdS, CdSe Co-sensitized ZnO electrodes: (b) CdS(4c)/ZnO, (c) CdSe(2c)/CdS(4c)/ZnO, (d) CdSe(4c)/CdS(4c)/ZnO, (e) CdSe(6c)/CdS(4c)/ZnO, and (f) CdSe(8c)/CdS(4c)/ZnO

表2 沉积CdSe不同圈数时CdSe(*n*)/CdS(4c)/ZnO复合薄膜光电转化参数

Table 2 Parameters obtained from the photocurrent-voltage measurements for the composited film with different CdSe electrodeposit times

CdSe circle	V_{oc}/V	$J_{sc}/mA\ cm^{-2}$	V_m/V	$J_m/mA\ cm^{-2}$	F_F	Efficiency/%
0c	1.267	1.856	0.736	1.082	0.339	0.796
2c	1.233	2.524	0.664	1.304	0.278	0.866
4c	1.206	3.787	0.801	2.365	0.415	1.894
6c	1.024	3.617	0.591	1.733	0.277	1.024
8c	0.962	2.312	0.549	1.162	0.287	0.638

有利于提高复合薄膜的光电化学性能。但是,当沉积圈数大于4圈时,短路电流密度和光电转换效率又开始下降,说明CdSe颗粒过多时,也会导致CdSe颗粒的团聚,不利于空穴电子对的分离,进而导致光电转换效率

3 结论

- 1) CdS沉积ZnO纳米棒以后,开路电压会增大,CdSe沉积CdS(*n*)/ZnO以后,其开路电压会减小。
- 2) 随着CdS、CdSe沉积圈数的增加,复合薄膜的光电流密度均呈现先增加后减小的趋势,当CdS沉积圈数均为4圈时,CdS(4c)/ZnO电极的光电转换效率为0.796%,是纯ZnO电极的7倍多,CdSe的沉积圈数均为4圈时,CdSe(4c)/CdS(4c)/ZnO电极的光电转换效率达到最佳值,为1.894%,是纯ZnO电极的17倍,有望成为新一代太阳能电池材料。

参考文献 References

[1] Wu Kai(吴凯). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2016, 32(9): 2129

[2] Steglich M, Bingel A, Jia G *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2012, 103: 62

[3] Yang Jinlong(杨金龙). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2016, 32(7): 1554

[4] Rudolph M, Yoshida T, Miura H *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2015, 119(3): 1298

[5] Wang Yanxiang(王艳香), Li Jing(李晶), Fan Xueyun(范学运) *et al.* *Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2015, 36(6): 601

[6] Xie Rongwei(解榕玮), Zhai Guangmei(翟光美), Wang Heng(王恒) *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2015, 44(6): 1509

[7] Zhang Qiaobao(张桥保), Feng Zengfang(冯增芳), Han Nanan(韩楠楠) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2010, 26(11): 2927

[8] Wang Xu(王旭), Zang Haiming(张海明), Li Jing(李菁). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2013, 42(3): 466

[9] Liu Chengcheng, Liu Zhifeng, Li Yabin *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(16): 7041

[10] Yoo J B, Fahrenbruch A L, Bube R H. *Journal of Applied Physics*[J], 1990, 68(9): 4694

Preparation and Photoelectrochemical Properties of CdS, CdSe Co-sensitized ZnO Film Electrode

Zhao Wenyan¹, Tian Chuanjin¹, Xie Zhipeng^{1,2}, Wang Chang'an^{1,2}, Fu Wuyou³, Yang Haibin³

(1. Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(3. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The heterojunction photoanode of CdS, CdSe quantum dots co-sensitized ZnO nanorod arrays were designed and fabricated through simple methods. In this process, CdS and CdSe quantum dots were prepared by a successive ion layer adsorption reaction (SILAR) method, and one-dimensional ZnO nanorod array films were prepared via ZnO seed layers by a hydrothermal method. The structure, morphology and photoelectrochemical properties of the samples were studied by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (SEM), and electrochemical workstation. The results show that the photoelectric properties of CdS, CdSe quantum dot sensitized electrodes are greatly improved compared with those of ZnO nanorod film electrode. Among them, the photoelectric conversion efficiency value of CdSe(4c)/CdS(4c)/ZnO is 17 times as large as that of ZnO nanorod film electrode, up to 1.894%.

Key words: ZnO nanorods; CdS quantum dot; CdSe quantum dot; photoelectric conversion efficiency

Corresponding author: Tian Chuanjin, Ph. D., Lecturer, College of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, P. R. China, Tel: 0086-798-8499678, E-mail: tianchuanjin@jci.edu.cn