

锰掺杂硒硫化镉光阳极的制备与光电性能

白述铭¹ 田建华^{*,1,2} 马换梅¹ 朱坤磊¹ 单忠强¹

(¹ 天津大学化工学院, ² 天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室, 天津 300072)

摘要: 将适量 Se 加入到 Na₂S 甲醇水溶液中反应生成 Na₂SSe₂ 阴离子前驱体, 以 Cd(NO₃)₂、Mn(CH₃COO)₂ 为阳离子前驱体, 通过连续离子层吸附反应(SILAR)分别制备出 CdSSe₂/TiO₂ 或 Mn²⁺掺杂的 Mn-CdSSe₂/TiO₂ 量子点敏化光阳极。采用拉曼光谱、X 射线光电子能谱和能量色散 X 射线能谱分析确定阴离子前驱体和量子点的价键结构和组成; 通过紫外可见吸光光谱表征量子点的光吸收性能; 利用 *J-V* 曲线和 IPCE 分别对 CdS、CdSSe₂ 和 Mn-CdSSe₂ 量子点敏化的 TiO₂ 光阳极的光电性能进行了表征。实验结果表明, 采用 0.12 mol·L⁻¹ Se 和 0.5 mol·L⁻¹ Na₂S 制备的阴离子前驱体、0.5 mol·L⁻¹ Cd²⁺ 和 0.3 mol·L⁻¹ Mn²⁺ 阳离子前驱体, 通过 SILAR 法制备的 Mn-CdSSe₂/TiO₂ 光阳极, 能量转换效率比 CdSSe₂/TiO₂ 和 CdS/TiO₂ 光阳极分别提高了 90% 和 247%。

关键词: 量子点敏化太阳能电池; 硒硫化钠; 锰掺杂的硒硫化镉; 光阳极

中图分类号: TM914; O614.24²; O613.51; O613.52

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)07-1365-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.197

Preparation and Photoelectric Performance of Mn-Doped-CdSSe₂ Quantum Dots Sensitized Electrode

BAI Shu-Ming¹ TIAN Jian-Hua^{*,1,2} MA Huan-Mei¹ ZHU Kun-Lei¹ SHAN Zhong-Qiang¹

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, ² Tianjin Key Laboratory of Membrane Science and Desalination Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Sodium sulfide-selenium prepared by adding Se powder into the Na₂S methanol-water solution was used as the anionic precursor, and the methanol-water solution of Cd(NO₃)₂ and Mn(CH₃COO)₂ was used as the cationic precursor, respectively. Then, cadmium sulfide-selenium quantum dots sensitized TiO₂ photoanodes (CdSSe₂/TiO₂) and Mn²⁺ doped cadmium sulfide-selenium quantum dots sensitized TiO₂ photoanodes (Mn-CdSSe₂/TiO₂) were successfully prepared by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) for Quantum dots solar cell (QDSC). The Raman spectrum, XPS were applied to analyze the chemical bonds of the Na₂SSe₂ precursors. EDX and UV-Vis were investigated the composition and light absorption property of Mn-CdSSe₂/TiO₂ photoanode. *J-V* curves and IPCE were used to characterize photovoltaic performance of the as-prepared CdS/TiO₂, CdSSe₂/TiO₂ and Mn-CdSSe₂/TiO₂ photoanodes. The results reveals that the Mn-CdSSe₂/TiO₂ photoanode with enhanced energy conversion efficiency has been fabricated by SILAR method using the anionic precursors prepared with 0.12 mol·L⁻¹ Se and 0.5 mol·L⁻¹ Na₂S, the cationic precursor of 0.5 mol·L⁻¹ Cd²⁺ and 0.3 mol·L⁻¹ Mn²⁺. Compared with the CdSSe₂/TiO₂ and CdS/TiO₂ photoanodes, the efficiency of the Mn-CdSSe₂/TiO₂ photoanode is increased by 90% and 247%, separately.

Key words: quantum dots sensitized solar cell; sodium sulfide-selenium; Mn doped sodium sulfide-selenium; photoanode

收稿日期: 2015-03-24。收修改稿日期: 2015-05-21。

国家 973 项目基金(No.2015CB251100)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jhtian@tju.edu.cn

量子点敏化太阳能电池(quantum dots sensitized solar cell, QDSC)是一种新型的太阳能电池,由于量子点具有多激发子效应和能带可调性等优点,在新能源领域受到广泛关注^[1]。虽然量子点太阳能电池在理论上拥有相当高的理论转换效率^[2],但目前 QDSC 的能量转化效率仍低于 10%,所以研究人员正从多方面对 QDSC 进行改进。

掺杂是一种可以改变材料光电性质的方法,掺杂离子种类和掺杂量是影响掺杂效果主要因素^[3]。Lee 等^[4]将镁离子掺杂到硒化镉量子点中,拓宽了量子点的吸光范围,进而增强量子点对可见光的利用率,使硒化镉 QDSC 的光电转化效率从 0.7% 提高至 1.03%。Huang 等^[5]对硫化铅量子点进行铜离子掺杂,提高了电子与空穴的分离速度,降低了激子复合几率,使得硫化铅 QDSC 的光电转换效率提高到 2.02%。Lee 等^[6]对硫化铅量子点进行二价汞离子掺杂,通过 SILAR 制备量子点光阳极,将 QDSC 的短路电流密度提高到 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。除了以上几种离子外,锰离子的掺杂同样也可以很好地改善量子点的光学性能,进而提升 QDSC 的光电转化效率。Pralay 等^[7]在硫化镉量子点掺杂二价锰离子,获得的锰掺杂的硫化镉量子点光阳极与 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{RGO}$ (还原氧化石墨烯)对电极组装 QDSC,得到的光电转换效率由 1.6% 提高到 2.53%。

本文以单质 Se 和 Na_2S 在甲醇水溶液中反应生成的 Na_2SSe_2 为阴离子前驱体制备 CdSSe_2 量子点,并对 CdSSe_2 量子点进行锰离子掺杂。研究了阴离子前驱体溶液中的 Se 和 Na_2S 物质的量之比对量子点组成的影响,并采用拉曼光谱分析、X 射线光电子能谱(XPS)和能量色散 X 射线能谱(EDX)确定阴离子前驱体与量子点的价键结构与分子组成。研究了阳离子前驱体溶液中锰离子浓度对 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 量子点敏化光阳极光电性能的影响。并通过对 QDSC 的 $J-V$ 曲线、IPCE 与交流阻抗谱进行表征,研究了不同量子点的敏化效果。

1 实验部分

本实验使用的 FTO 导电玻璃和二氧化钛(P25)购自大连七色光太阳能科技开发有限公司,其余试剂均购自天津市光复精细化工研究所。

1.1 阴离子前驱体溶液的制备

制备 CdS 量子点所采用的阴、阳离子前驱体分别为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$,溶剂

为 50vol% 的甲醇水溶液。

CdSSe_2 和 Mn-CdSSe_2 量子点阴离子前驱体的制备方法是,将适量 Se 溶入 20 mL 含 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 的 50vol% 甲醇水溶液中,55 °C 下避光搅拌反应 24 h;阳离子前驱体是 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和不同浓度的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的混合物。在拉曼光谱、EDX、XPS 等分析测试时使用的阴离子前驱体,是通过将含 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Se}$ 或 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Se}$ 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液,在 55 °C 下避光搅拌反应 24 h 后制的。拉曼光谱测试时使用的固体样品是将阴离子前驱体滴于载玻片上,并置于 55 °C 鼓风烘箱中烘干制的。

1.2 量子点光阳极的制备与太阳能电池的组装

1.2.1 TiO_2 浆料的制备

选用松油醇作为分散介质,选用乙基纤维素作为粘结剂来制备 TiO_2 浆料。先将 0.3 g 的乙基纤维素,2.4 g 的松油醇溶解于 50 ml 的乙醇中。待到乙基纤维素完全溶解之后,再向其中加入 0.6 g TiO_2 (P25),搅拌 24 h 后取出悬浮液并移至旋蒸瓶中,在恒温 50 °C、转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下旋蒸,以除去悬浮液中的乙醇。当旋蒸瓶中底物变为粘稠的白色膏状物时停止旋蒸,将白色膏状物取出并置于玛瑙研钵中,研磨 20 min 之后装入密封瓶中备用。

1.2.2 二氧化钛薄膜(FTO/TiO_2)的制作

利用刮涂法,将二氧化钛(P25)浆料刮涂至 FTO 导电玻璃上,置于 500 °C 下煅烧 30 min。

1.2.3 量子点组装

采用 SILAR 方法在 FTO/TiO_2 上组装量子点。首先将制作好的 FTO/TiO_2 薄膜在阳离子前驱体溶液中浸渍,5 min 后取出,分别用水与乙醇将电极冲洗;然后在阴离子前驱体溶液中继续浸渍 5 min,然后分别用水和乙醇冲洗。以上即为一个 SILAR 敏化周期。通过多次循环重复这一过程获得不同沉积厚度的量子点光阳极。

1.2.4 QDSC 电解液的制备

在含 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 的 50vol% 甲醇水溶液中加入单质 S($n_{\text{S}}/n_{\text{Na}_2\text{S}}=5$),在 40 °C 下恒温反应 24 h,以合成多硫电解液^[8]。

1.3 分析方法和仪器

实验相关材料的拉曼光谱测试是在美国热电公司 DXR Microscope 型激光显微拉曼光谱上进行,激光波长为 532 nm,扫描范围为 $100 \sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。能量

色散 X 射线光谱(EDX)测试采用美国 Thermo 公司的 Noran System 7 能谱仪与日本日立公司 S-4800 扫描电子显微镜。TEM 使用荷兰 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜完成。XPS 分析采用珀金埃尔默公司生产的 PHI1600 ECSA 系统,X 射线辐射源为 Al K,测试的谱图利用碳在 284.6 eV 处应出现的 1s 峰进行标定。

采用 Keithley 2400 数字源表与 Zolix S150 太阳模拟器,在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照条件下进行单体 QDSC 的 $J-V$ 曲线的测试。光照强度由标准硅太阳能电池进行校准(中国计量科学研究院)。电化学阻抗使用 Iviumstat 电化学工作站进行测试,测试的偏置电压为电池的开路电压,振幅为 5 mV,频率范围为 $10^5 \sim 10^{-1} \text{ Hz}$,测试在暗态下进行。

光阳极的紫外可见吸收光谱(UV-Vis)测试采用 Perkin Elmer UV-1800 紫外可见光谱仪。入射光子-电子转换效率(IPCE)测试采用 Newport 单色仪(Xe 灯)。

2 结果与讨论

2.1 阴离子前驱体组成分析

阴离子前驱体是由 Se 与 Na_2S 反应得到的,反应式为^[9]:



首先对烘干后的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 样品、单质 Se、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Se}$ 反应(指 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Na_2S 溶液中加入 Se 的物质的量与 Na_2S 物质的量的比例是 1:0.5,下同)得到的反应产物分别进行了拉曼光谱测试,测试结果分别如图 1a、图 1b 和图 1c 所示。由图可见,当 Se 与 Na_2S 反应后,反应产物的拉曼光谱分别在 $253.4, 349, 384.5 \text{ cm}^{-1}$ 处出现特征峰。其中, 253.4 cm^{-1} 处的峰与 Se 的 Se-Se 键特征峰对应, 349 与 384.5 cm^{-1} 应为 Se-S 键的特征峰^[10]。当加入 Na_2S 中的 Se 低于反应计量比,以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 与 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Se}$ 反应为例,其产物的拉曼光谱(见图 1d)仍出现上述 3 组特征峰。同时,观察到在 442 cm^{-1} 出现特征峰,该特征峰与硫化钠相应的特征峰位置一致(见图 1c)。由此说明, Na_2S 与低于反应计量比 Se 的反应,产物有可能包含 Na_2SSe_2 和剩余的 Na_2S 。

将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 与 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Se}$ 反应得到的阴离子前驱体与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 反应,并使用 XPS 对得到的固体产物进行分析,如图 2 所示。图 2a 表明产物中含镉、硒、硫、碳与氧,其中位于 532.1 eV 处氧元素的峰来源于产物对氧气的吸附^[12],而在 284.6 eV 出现的 $\text{C}1\text{s}$ 为掺入体系内用于标定谱图的碳^[13]。图 2b 与图 2c 为硫和硒的 XPS 谱图,谱图显示硫的 $2p$ 峰与硒的 $3d$ 峰分别出现在 162.0 与 54.9 eV 处。这说明,产物中的硫元素^[14-15]与硒元素的价态都为负值^[16-17],且从图 2d 可以看出,在 $0 \sim 20 \text{ eV}$ 范围内出现了 Cd 的 $4d$ 峰^[19],不存在硒单质所拥有的 $4s$ 峰^[18]。因此结合图 1 拉曼谱图可以确

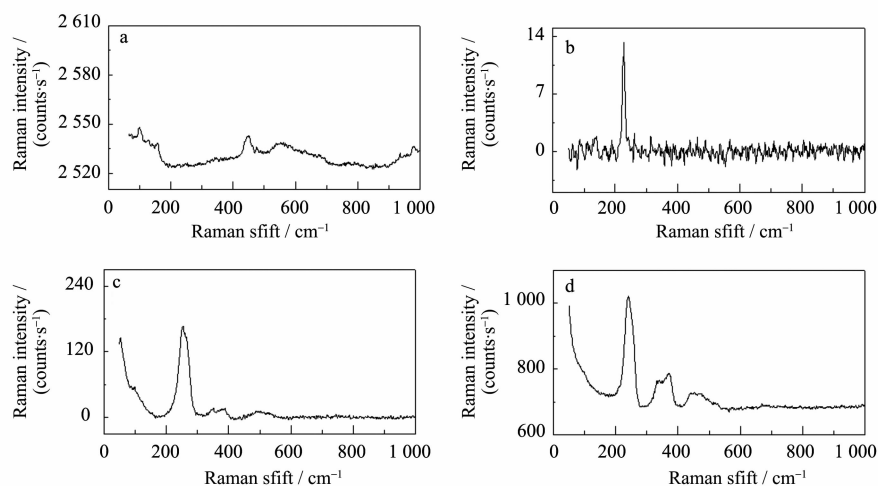


图 1 (a) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、(b) Se、(c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Se}$ 反应得到的阴离子前驱体和(d) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 与 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Se}$ 反应得到的阴离子前驱体的拉曼光谱

Fig.1 Raman spectra of (a) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (b) Se, (c) precursor which was prepared by $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ selenium and (d) precursor which was prepared by $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ and $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ selenium

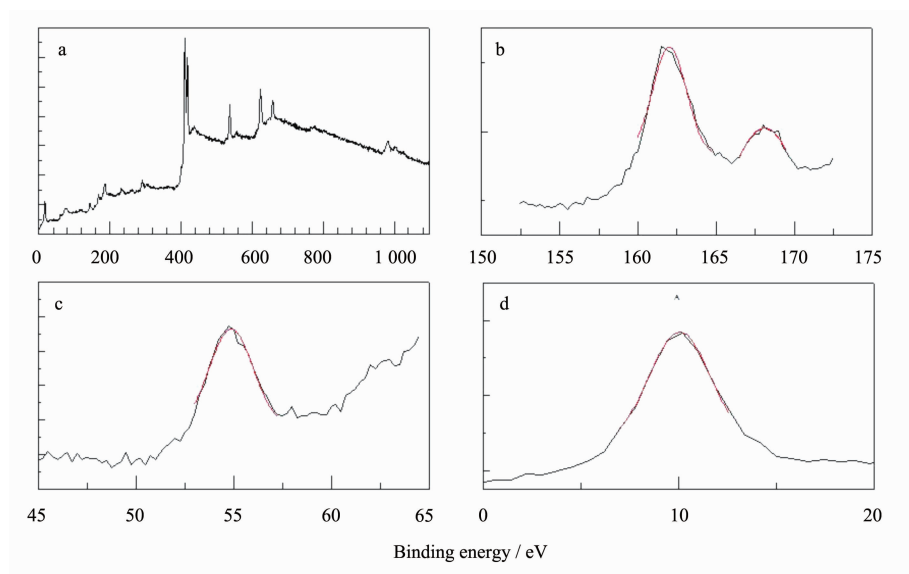


图 2 将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$ 加入到 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Se}$ 与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 反应体系中,得到的固体产物的 XPS;

(a)全谱图,(b) S 的 $2p$ 峰谱图,(c) Se 的 $3d$ 峰谱图,(d) Cd 的 $4d$ 峰谱图

Fig.2 Survey XPS spectra of (a) the solid product which was prepared by $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$, $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Se}$ and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$. The peaks of (b) $\text{S}2p$, (c) $\text{Se}3d$ and (d) $\text{Cd}4d$

定硒硫离子组成为 $(\text{SSe}_2)^{2-}$ 。

上述分析说明 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Se}$ 与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 反应得到的阴离子前驱体为 $(\text{SSe}_2)^{2-}$ 和 S^{2-} ,但是 EDX 的分析表明,附着在二氧化钛电极上的镉离子

与锰离子更倾向于吸附 $(\text{SSe}_2)^{2-}$ 。图 3 是锰与镉离子同时作为阳离子前驱体时得到的量子点的 EDX 测试结果。使用 ZAF 定量校正程序对图 3a 与图 3b 中的 EDX 点扫描谱图进行分析,得到硒、硫、镉与锰的

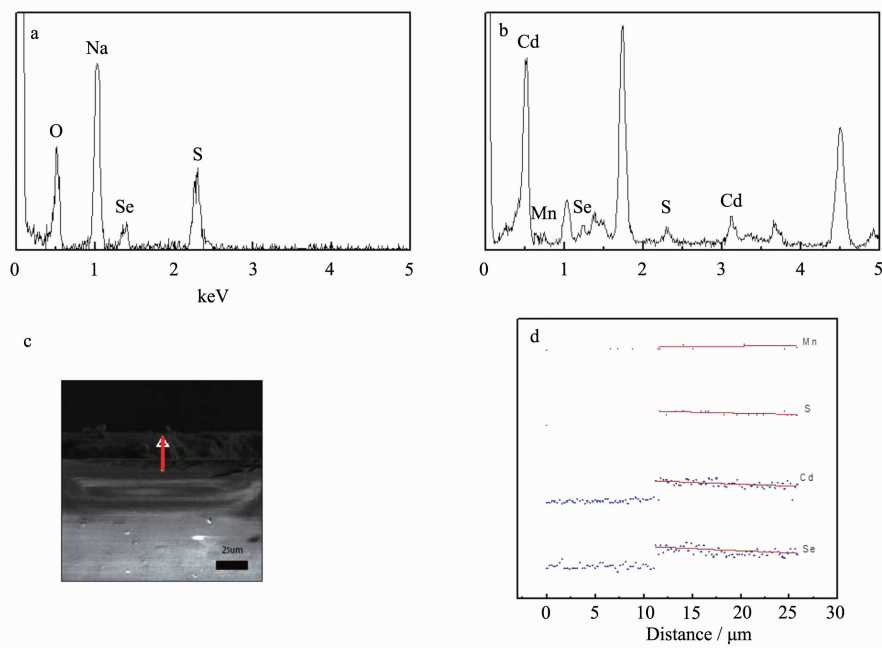


图 3 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 与 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Se}$ 反应得到的阴离子前驱体的 EDX 点扫描谱图(a)与硒硫化镉光阳极的 EDX 点扫描谱图(b)、SEM 照片(c)与线扫描谱图(d)

Fig.3 EDS dot scan of sodium sulfide-selenium(a) and cadmium sulfide-selenium photoanode(b). The SEM image (c) and EDS line scans of cadmium sulfide-selenium photoanode(d)

含量分别为 38%、22%、32%与 8%;而阴离子前驱体中氧、硒、硫、钠的含量为 50%、2%、9%、39%,对比测试结果可以看出量子点的主要组成是 Mn-CdSSe₂。所以本文对量子点的表示仅表示其主要成分 CdSSe₂ 及 Mn-CdSSe₂。图 3d 为 EDX 线扫描谱图,从谱图中可以看出,SILAR 法所制备的 Mn-CdSSe₂ 敏化 TiO₂ 光阳极上的敏化材料均匀分布于二氧化

钛薄膜中。

2.2 量子点光阳极的性能表征

图 4 为负载了 CdSSe₂ 量子点的二氧化钛与纯二氧化钛的 TEM 谱图。从图 4a 中可以观察到二氧化钛具有明显的晶格条纹,但经过 SILAR 处理后,二氧化钛的晶格条纹被许多量子点纳米粒子所覆盖。

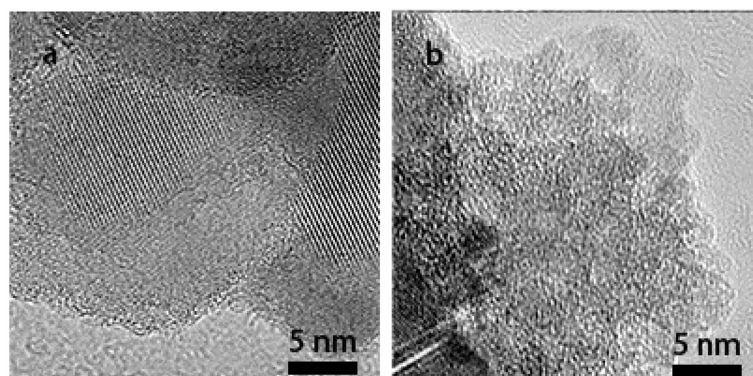


图 4 二氧化钛在负载了量子点前(a)、后(b)的 TEM 图(量子点尺寸约为 5 nm)

Fig.4 TEM images of bare TiO₂ (a) and QDs/TiO₂ (b) (the size of QDs is about 5 nm)

光阳极的吸光性能采用 UV-Vis 表征。图 5 为 CdS、CdSSe₂ 和 Mn-CdSSe₂ 敏化的 TiO₂ 光阳极(分别记为 CdS/TiO₂、CdSSe₂/TiO₂ 和 Mn-CdSSe₂/TiO₂) 的 UV-Vis 谱图,所用的阴离子前驱体溶液中含 0.5

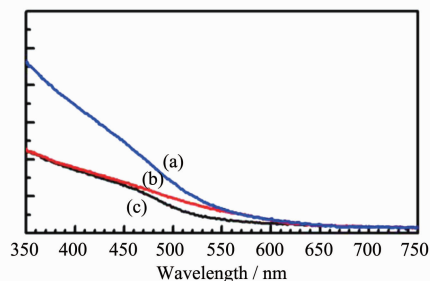


图 5 (a)Mn-CdSSe₂/TiO₂、(b)CdSSe₂/TiO₂ 与(c)CdS/TiO₂ 光阳极的 UV-Vis 谱图

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of (a) Mn-CdSSe₂/TiO₂, (b) CdSSe₂/TiO₂ and (c) CdS/TiO₂ photoanodes

mol·L⁻¹ Na₂S 和 0.12 mol·L⁻¹ Se。由图 5 可见,CdSSe₂/TiO₂ 光阳极拥有比 CdS/TiO₂ 光阳极更宽的吸光范围,在 450~600 nm 的范围内吸光强度明显高于 CdS/TiO₂ 光阳极。

2.3 量子点前驱体溶液组成对光阳极性能的影响

为了研究阴离子前驱体溶液中 Se 含量的变化对光阳极性能的影响,分别以 0.5 mol·L⁻¹ Na₂S 与不同物质的量浓度的 Se 反应制备阴离子前驱体 Na₂SSe₂ 溶液。Se 含量分别为 0、0.1、0.12、0.17、0.25 和 1 mol·L⁻¹ (即完全反应可生成 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SSe₂),然后用 SILAR 方法分别制备了 CdS/TiO₂ 和 CdSSe₂/TiO₂ 光阳极。将所制备的光阳极与 Au 片对电极组装成单体 QDSC 进行光电池性能测试。图 6a 为测试得到的 J-V 曲线,相应的参数见表 1。结果表明,相比于 CdS/TiO₂(即阴离子前驱体硒含量 0

表 1 CdSSe₂ 太阳能电池的光电性能参数

Table 1 Photovoltaic parameters of QDSCs with CdSSe₂

Content of Se / (mol·L ⁻¹)	J_{sc} / (mA·cm ⁻²)	V_{oc} / V	FF	η / %
1.00	3.75	0.383	0.339	0.49
0.17	5.04	0.486	0.384	0.94
0.12	5.14	0.526	0.466	1.26
0.10	5.81	0.516	0.400	1.20
0.00	3.09	0.540	0.420	0.70

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), QDSC 的能量转换效率逐渐提升, 当阴离子前驱体中硒含量达到 $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, QDSC 的光电转换效率在达到最大。Se 含量继续增大, QDSC 的开路电压逐渐下降, 短路电流提高的逐渐降低, 当硒含量为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 的光电转换效率已经低于 CdS/TiO_2 光阳极。

Mn^{2+} 的掺杂量对 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极光电性能的影响见图 6b。该实验采用 $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硒含量的阴离子前驱体溶液, $0.1, 0.2, 0.3, 0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 含量的阳离子前驱体溶液。表 2 为不

同锰离子含量的 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的光电性能参数。从表中数据可以看出, 掺入适量 Mn^{2+} 离子的 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极, 由于锰离子独特的能带域^[7], 其光电转换效率大幅度提高。当 Mn^{2+} 离子含量超过 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在有限的 TiO_2 表面 Cd^{2+} 与 Mn^{2+} 的竞争吸附会导致 CdSSe_2 量子点的损失, 从而造成 QDSC 光生电流的下降。利用 SILAR 法制备的 Mn-CdSSe_2 QDSC 的最高性能转换效率为 2.43% , 比 $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 和 CdS/TiO_2 光阳极分别提高了 90% 和 247% 。

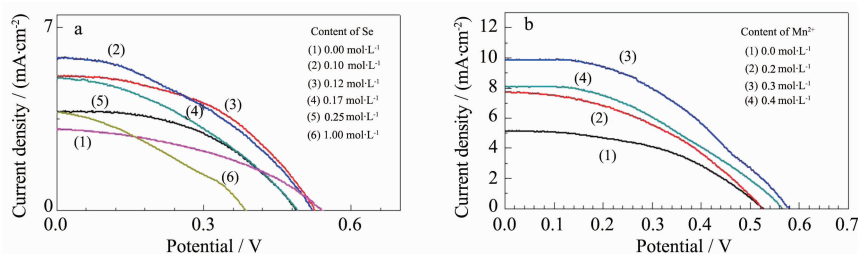


图 6 (a)溶有不同浓度硒的阴离子前驱体所制备的 $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的 J - V 曲线; (b)溶有不同浓度锰离子的阳离子前驱体所制备的 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的 J - V 曲线

Fig.6 (a) J - V curves of QDSCs with $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ which is prepared by different concentration of Se in anionic precursors; (b) J - V curves of QDSCs with $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ which is prepared by different concentration of Mn^{2+} in cationic precursors

表 2 Mn-CdSSe_2 QDSC 的光电性能参数

Table 2 Photovoltaic parameters of QDSC with Mn-CdSSe_2

Content of Mn^{2+} / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	J_{sc} / ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} / V	FF	η / %
0.4	8.07	0.563	0.398	1.81
0.3	9.76	0.579	0.430	2.43
0.2	7.74	0.524	0.414	1.68
0.0	5.14	0.526	0.466	1.26

图 7 是对 QDSC 的交流阻抗测试结果。图 7a 是不同 Se 含量的阴离子前驱体溶液制备的 $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的 Nyquist 曲线, 图 7b 是采用 $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硒含量的阴离子前驱体和 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 锰离子含量的阳离子前驱体溶液制备的 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的 Nyquist 曲线。在 $1\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ 范围内, Nyquist 谱图只出现一个半圆, 并未出现高频区描述对电极表面电荷转移状态的微小半圆^[21-22]。这是由于该测试仪器对高频区测试有一定的频率限制造成的, 并不影响对光阳极的阻抗性质分析。所以 Nyquist 谱图

相应的模拟电路图仅包含代表光阳极的串联电阻的 R_s , 光阳极与电解液之间的模拟电容 C_{PE} 以及复合电阻 R_c 。

表 3 是采用 Z VIEW 软件对图 7a Nyquist 曲线的拟合结果。表 3 的数据表明, CdSSe_2 比 CdS 的电子寿命(τ)要短。随着阴离子前驱体溶液中 Se 含量的增加, 光阳极的复合电阻 R_c 与 C_{PE} 逐渐减小, 这意味着从量子点溢出的电子与电解质复合的几率会增大^[22]。所以, 适宜的 CdSSe_2 含量和少量的 CdS 的存在对提高量子点的光电性能是有益的。这与本文图

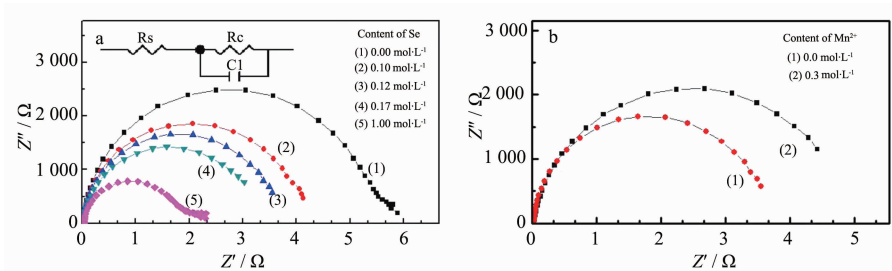


图 7 (a)溶有不同浓度硒的阴离子前驱体所制备的 $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的 Nyquist 曲线; (b)溶有 0 与 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 锰离子的阳离子前驱体所制备的 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的 Nyquist 曲线

Fig.7 (a) Nyquist curves of QDSCs with $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ which is prepared by different concentration of Se in anionic precursors; (b) Nyquist curves of QDSCs with $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ which is prepared by 0 and $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Mn^{2+} in cationic precursors

表 3 CdSSe_2 QDSC 的交流阻抗拟合数据

Table 3 Electrochemical impedance results of QDSCs with CdSSe_2

Content of Se / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	R_c / Ω	$C_{\text{CPE}} / \mu\text{F}$	τ / ms
1.00	1 657	0.87	1.45
0.25	3 165	1.28	4.05
0.12	3 604	1.24	4.48
0.10	4 093	1.29	5.29
0.00	5 445	1.37	7.47

5 紫外可见光谱与图 6 的 $J-V$ 曲线的测量结果是一致的。

表 4 是采用 Z VIEW 软件对图 7b Nyquist 曲线的拟合结果。表 4 的数据表明,阳离子前驱体中加入 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 离子后, $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极材料的复合电阻 R_c 和电容 C_{CPE} 增大,光阳极的电子寿命延长,进而减小了量子点与电解质的复合几率。这是适量 Mn^{2+} 的掺杂使光阳极性能得以改善的重要原因之一^[7]。

图 8 是 CdS/TiO_2 、 $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的 IPCE 测量结果。

IPCE 谱图显示,在可见光范围内, CdS/TiO_2 光阳极、采用 $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硒含量的阴离子前驱体溶液得到的 $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极、采用 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的阳离子前驱体溶液制备的 $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 光阳极的

IPCE 的峰值分别为 10%、20%和 45%。这与本文图 5 紫外可见光谱、图 6 的 $J-V$ 曲线、图 7 的 Nyquist 曲线测量结果是一致的。

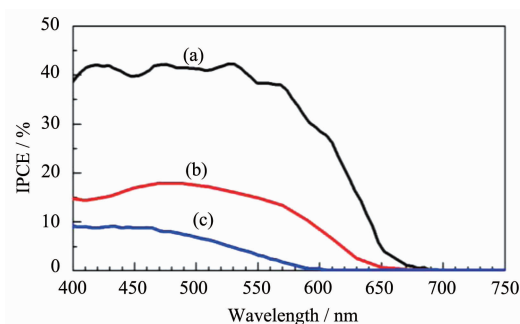


图 8 (a) $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 、(b) $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ 与 (c) $\text{Mn-CdS}/\text{TiO}_2$ 光阳极的 IPCE 谱图

Fig.8 IPCE spectra of the (a) $\text{Mn-CdSSe}_2/\text{TiO}_2$, (b) $\text{CdSSe}_2/\text{TiO}_2$ and (c) $\text{Mn-CdS}/\text{TiO}_2$ photoanode

表 4 Mn-CdSSe_2 QDSC 的交流阻抗拟合数据

Table 4 Electrochemical impedance results of QDSCs with Mn-CdSSe_2

Content of Mn^{2+} / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	R_c / Ω	$C_{\text{CPE}} / \mu\text{F}$	τ / ms
0	3604	1.24	44.8
0.3	4955	1.92	95.1

3 结 论

采用连续离子层沉积法制备 CdSSe₂ 量子点和 Mn²⁺掺杂的 Mn-CdSSe₂ 量子点; 并通过 SILAR 法形成 CdSSe₂/TiO₂ 和 Mn-CdSSe₂/TiO₂ 敏化光阳极; 以金片为对电极组装成了 QDSC。采用 0.12 mol·L⁻¹ 和 0.5 mol·L⁻¹ Na₂S 反应制备的阴离子前驱体, 得到含少量 CdS 的 CdSSe₂/TiO₂ 光阳极, 其 QDSC 的能量转换效率为 1.26%, 优于 CdS/TiO₂ QDSC 的 0.7%。采用含 0.3 mol·L⁻¹ Mn²⁺掺杂离子的阳离子前驱体, 制备的 Mn-CdSSe₂/TiO₂ QDSC 光电转换效率达到 2.43%。EDX 谱图证实, 锰元素在量子点中的物质的量之比约为 8%。UV-Vis 和 EIS 测量结果表明, CdSSe₂ 可以在更宽的波长范围内吸收光子, 锰离子独特的能带域可以进一步延长 Mn-CdSSe₂ 的电子寿命、改善光吸收和扩大吸光范围。与众多使用金对电极的研究结果相比, 本文的工作明显的改善了光阳极性能。

参考文献:

- [1] HAN ZhiZhong(韩志钟), WEI Li-Yuan(韦力媛), GUO Ye(郭晔), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(9):1856-1862
- [2] Nozik A J. *Physica E*, **2002**, **14**(1):115-120
- [3] CHENG Kan(成戡), FANG Zheng(方正), MA Yun-Fei(马云飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(2):326-332
- [4] Lee W, Kwak W C, Min S K, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**, **10**(11):1699-1702
- [5] Huang Z, Zou X, Zhou H. *Mater. Lett.*, **2013**, **95**:139-141
- [6] Lee J W, Son D Y, Ahn T K, et al. *Sci. Rep.*, **2013**, **3**
- [7] Santra P K, Kamat P V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(5):2508-2511
- [8] Lee Y L, Chang C H. *J. Power Sources*, **2008**, **185**(1):584-588
- [9] Haase V, Kirschstein G, Rieger H, et al. *Gemlin Handbook of Inorganic Chemistry, Selen, Suppl A3*. New York: Springer Berlin Heidelberg. **1981**:318-319
- [10] Machado K D, Dubiel A S, Defflon E, et al. *Solid State Commun.*, **2010**, **150**(29):1359-1363
- [11] Fan H M, Ni Z H, Feng Y P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**(17):171911
- [12] Pashutski A, Folman M. *Surf. Sci.*, **1989**, **216**(3):395-408
- [13] Palchan I, Crespin M, Estrade-Szwarckopf H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **157**(4):321-327
- [14] Shul'ga Y M, Rubtsov V I, Vasilets V N, et al. *Synth. Met.*, **1995**, **70**(1):1381-1382
- [15] Tkachenko O P, Shpiro E S, Wark M, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**, **89**(21):3987-3994
- [16] Kumar S, Kashyap S C, Chopra K L. *J. Appl. Phys.*, **1992**, **72**(5):2066-2068
- [17] Salitra G, Hodes G, Klein E, et al. *Thin Solid Films*, **1994**, **245**(1):180-185
- [18] Bahl M K, Watson R L, Irgolic K J. *J Chem Phys*, **1980**, **72**(7):4069-4077
- [19] Gaarenstroom S W, Winograd N J. *Chem. Phys.*, **1977**, **67**(8):3500-3506
- [20] Shu T, Zhou Z, Wang H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(21):10525-10529
- [21] Chen H, Zhu L, Liu H, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **245**:406-410
- [22] Raj C J, Karthick S N, Park S, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **248**:439-446