

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20091151403

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于硫属化合物半导体的量子点敏化太阳能电池

Quantum Dots Sensitized Solar Cells Based on Chalcogenide  
Semiconductors

王 慧

指导教师姓名: 周剑章 副教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2012年5月

论文答辩日期: 2012年6月

学位授予日期: 2012年6月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012年5月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

<b>目 录</b>	
<b>摘 要</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>XIII</b>
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 太阳能电池的研究背景</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 太阳能电池的基本原理和分类</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 硅基太阳能电池 .....	3
1.2.2 化合物薄膜太阳能电池.....	5
1.2.3 有机聚合物太阳能电池.....	6
1.2.4 敏化纳米晶太阳能电池.....	7
<b>1.3 无机半导体量子点敏化太阳能电池的结构和工作原理</b> .....	<b>11</b>
1.3.1 量子点敏化太阳能电池的结构.....	11
1.3.2 量子点敏化太阳能电池的工作原理 .....	12
<b>1.4 无机半导体量子点敏化太阳能电池的研究现状</b> .....	<b>13</b>
1.4.1 光阳极基体材料的研究现状.....	13
1.4.2 敏化剂的研究现状.....	18
1.4.3 电解质研究现状 .....	24
1.4.4 对电极的研究现状.....	26
<b>1.5 本论文的研究目的和设想</b> .....	<b>30</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>32</b>
<b>第二章 实验部分</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1 主要试剂</b> .....	<b>39</b>
<b>2.2 电极</b> .....	<b>40</b>
2.2.1 工作电极 .....	40
2.2.2 辅助电极 .....	42
2.2.3 参比电极 .....	42
<b>2.3 实验条件</b> .....	<b>42</b>
<b>2.4 实验仪器与设备</b> .....	<b>42</b>

<b>第三章 CdSe/CdS 量子点共敏化 ZnO 纳米棒阵列电极的制备及其在太阳能电池中的应用</b> .....	<b>49</b>
<b>3.1 引言</b> .....	<b>49</b>
<b>3.2 ZnO 纳米棒阵列的电化学沉积法制备和表征</b> .....	<b>51</b>
3.2.1 ZnO 纳米棒阵列修饰电极的制备 .....	51
3.2.2 ZnO 纳米棒修饰电极的形貌、结构和光谱性质 .....	52
<b>3.3 CdSe/CdS 量子点共敏化 ZnO 纳米棒电极的制备及其光电化学性能</b> ...	<b>56</b>
3.3.1 CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒复合电极的制备 .....	56
3.3.2 CdSe 量子点敏化 ZnO 纳米棒和 CdSe/CdS 量子点共敏化 ZnO 纳米棒复合电极的制备 .....	56
3.3.3 量子点敏化 ZnO 纳米棒电极的形貌和结构表征 .....	58
3.3.4 量子点敏化 ZnO 纳米棒电极的光谱表征 .....	62
3.3.5 量子点敏化 ZnO 纳米棒电极的光电化学性能测试 .....	65
<b>3.4 量子点敏化太阳能电池的组装及性能测试</b> .....	<b>69</b>
3.4.1 量子点敏化太阳能电池的组装 .....	69
3.4.2 量子点敏化太阳能电池的性能测试 .....	70
3.4.3 量子点敏化太阳能电池性能的影响因素 .....	71
<b>3.5 本章小结</b> .....	<b>76</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>78</b>
<b>第四章 硫属化合物半导体对电极在量子点敏化太阳能电池中的应用</b> .....	<b>81</b>
<b>4.1 引言</b> .....	<b>81</b>
<b>4.2 CoS 纳米粒子薄膜的电化学沉积法制备和性能表征</b> .....	<b>83</b>
4.2.1 CoS 薄膜的电化学沉积机理 .....	83
4.2.2 CoS 薄膜的表面形貌和组成表征 .....	85
4.2.3 CoS 薄膜的电化学性能研究 .....	86
4.2.4 以电化学沉积 CoS 为对电极的 QDSSC 的性能测试 .....	87
<b>4.3 CoS 纳米粒子薄膜的化学浴沉积法制备和性能表征</b> .....	<b>88</b>



4.3.1 化学浴沉积法制备 CoS 纳米粒子膜的机理和形貌表征.....	88
4.3.2 基于化学浴沉积法制备 CoS 电极的对称型夹层电解池的电化学阻抗分析.....	90
4.3.3 CoS 电极/多硫化物电解质界面的极化曲线分析.....	93
<b>4.4 CdSe/CdS 量子点共敏化 ZnO 纳米管 QDSSC 的组装与性能测试 .....</b>	<b>96</b>
4.4.1 基于 CoS 对电极的量子点敏化 ZnO 纳米管太阳能电池的性能.....	97
4.4.2 几种基于不同对电极的 QDSSC 的性能比较.....	103
<b>4.5 本章小结 .....</b>	<b>105</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>107</b>
<b>硕士在学期间的科研成果 .....</b>	<b>109</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>111</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**CONTENTS**

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Background</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Working Principle and Classification of Solar Cells</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Silicon Semiconductor Solar Cells.....	3
1.2.2 Compound Thin Film Solar Cells .....	5
1.2.3 Organic Polymer Solar Cells.....	6
1.2.4 Sensitized Semiconductor Nanocrystal Solar Cells.....	7
<b>1.3 Structure and Working Principle of Inorganic Semiconductor Quantum Dots Sensitized Solar Cells</b> .....	<b>11</b>
1.3.1 Structure of Inorganic Semiconductor Quantum Dots Sensitized Solar Cells.....	11
1.3.2 Working Principle of Inorganic Semiconductor Quantum Dots Sensitized Solar Cells .....	12
<b>1.4 Research Progress of Inorganic Semiconductor Quantum Dots Sensitized Solar cells</b> .....	<b>13</b>
1.4.1 Research Progress of Base Materials of Photoelectrodes .....	13
1.4.2 Research Progress of Sensitizers.....	18
1.4.3 Research Progress of Electrolytes .....	24
1.4.4 Research Progress of Counter Electrodes.....	26
<b>1.5 Scope and main points of this work</b> .....	<b>30</b>
<b>References</b> .....	<b>32</b>
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1 Reagents</b> .....	<b>39</b>
<b>2.2 Electrodes</b> .....	<b>40</b>

2.2.1 Work Electrodes	40
2.2.2 Auxiliary Electrodes	42
2.2.3 Reference Electrodes	42
<b>2.3 Experiment conditions</b>	<b>42</b>
<b>2.4 Instruments</b>	<b>42</b>
<b>Chapter 3 Preparation of CdSe/CdS Quantum Dots Co-sensitized ZnO Nanorod Arrays Photoelectrode and Its Application in Solar Cells</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Introduction</b>	<b>49</b>
<b>3.2 Electrodeposition and Characterization of ZnO Nanorod Arrays Modified Electrodes</b>	<b>51</b>
3.2.1 Preparation of ZnO Nanorod Arrays Modified Electrodes	51
3.2.2 Morphology, Crystal and Spectral Properties of ZnO Nanorod Arrays Modified Electrodes	52
<b>3.3 Preparation and Photoelectrochemical properties of CdSe/CdS Quantum Dots Co-sensitized ZnO Nanorod Arrays Photoelectrode</b>	<b>56</b>
3.3.1 Preparation of CdS Quantum Dots Sensitized ZnO Nanorod Arrays Photoelectrodes	56
3.3.2 Preparation of CdSe Quantum Dots Sensitized and CdSe/CdS Quantum Dots Co-sensitized ZnO Nanorod Arrays Photoelectrodes	56
3.3.3 Morphology and Crystal Properties of Quantum Dots Sensitized ZnO Nanorod Arrays Photoelectrodes	58
3.3.4 Spectral Properties of Quantum Dots Sensitized ZnO Nanorod Arrays Photoelectrodes	62
3.3.5 Photoelectrochemical Properties of Quantum Dots Sensitized ZnO Nanorod Arrays Photoelectrodes	65
<b>3.4 Fabrication and Characterization of Quantum Dots Sensitized Solar Cells</b>	<b>69</b>
3.4.1 Fabrication of Quantum Dots Sensitized Solar Cells	69

3.4.2 Characterization of Quantum Dots Sensitized Solar Cells.....	70
3.4.3 Influencing Factors of Energy conversion efficiency of Quantum Dots Sensitized Solar Cells.....	71
<b>3.5 Summary .....</b>	<b>76</b>
<b>References.....</b>	<b>78</b>
 <b>Chapter 4 Application of Chalcogenide Semiconductor Counter</b>	
<b>Electrode in Quantum Dots Sensitized Solar Cells.....</b>	<b>81</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>81</b>
<b>4.2 Electrodeposition and Characterization of CoS Nanoparticle Thin Films.....</b>	<b>83</b>
4.2.1 Electrodeposition and Mechanism of CoS Nanoparticle Thin Films .....	83
4.2.2 Morphology and Composition of CoS Nanoparticle Thin Films.....	85
4.2.3 Electrochemical Properties of CoS Nanoparticle Thin Films.....	86
4.2.4 Characterization of QDSSC with CoS Counter Electrodes Prepared by Electrochemical Deposition Method.....	87
<b>4.3 Chemical Bath Deposition of CoS Nanostructured Films and Electrochemical Properties .....</b>	<b>88</b>
4.3.1 Chemical Bath Depositional Mechanism and Morphology Characteristic of CoS Nanoparticle Thin Films.....	88
4.3.2 Electrochemical Impedance Spectroscopic Measurements of Symmetric Sandwich-type Cells.....	90
4.3.3 Measurement of Polarization Curves on the Interface between CoS Counter Electrode and Polysulfide Redox Couple .....	93
<b>4.4 Fabrication and Characterization of CdSe and CdS Quantum Dots Co-sensitized ZnO Nanotube Arrays Based Solar Cells.....</b>	<b>96</b>
4.4.1 Quantum Dots Co-sensitized ZnO Nanotube Arrays Based Solar Cells with CoS Counter Electrodes .....	97
4.4.2 Comparison of Photoelectric Properties of Several QDSSC based different Counter Electrodes.....	103
<b>4.5 Summary .....</b>	<b>105</b>

<b>References</b> .....	<b>107</b>
<b>List of Publications</b> .....	<b>109</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>111</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘 要

近年来,太阳能电池的研究得到迅猛发展,但是现有的新型太阳能电池仍然面临性价比低、寿命短等问题,离大规模商品化尚有一定距离。研究开发新型的高效率、低成本的太阳电池仍是当前太阳能利用领域努力的方向。其中,新一代太阳能电池——量子点敏化太阳能电池(QDSSC)由于具备高理论转换效率和低生产成本等潜在优点,正在引起研究者的广泛关注。

量子点敏化太阳能电池是一种新型太阳能电池,其制作工艺简单、价格低廉、稳定性好,是继染料敏化太阳能电池后又一与硅基太阳能电池有竞争力的电池。然而,目前 QDSSC 的光电转换效率仍然远低于传统太阳能电池。因此,提高 QDSSC 的光电转换效率是目前研究的重点。QDSSC 主要由吸附量子点的光阳极、电解质和对电极三部分组成,任何一部分的性能及三者间的匹配,都会影响电池的转换效率和寿命。本论文分别从光阳极和对电极两方面入手,对基于硫属化合物半导体的太阳能电池转换效率的影响因素进行研究,主要包括以下两个部分的工作:

### 1. CdSe和CdS共敏化ZnO纳米棒阵列电极的制备及其光电化学性能

(1) 采用电化学沉积法在FTO基底沉积ZnO纳米棒(NRs)阵列为光阳极基体材料,然后分别采用连续离子层吸附反应法和化学浴沉积法依次沉积CdS和CdSe量子点层,得到CdSe和CdS共敏化ZnO纳米棒阵列电极。运用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X-射线衍射谱(XRD)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)和荧光光谱(PL)对其形貌、晶型结构和光学性质进行表征,并对其光电化学性能进行研究。

(2) 分别以CdS、CdSe以及CdS和CdSe共敏化的ZnO 纳米阵列为光阳极、多硫化物氧化还原电对 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_x$ 为电解质、Pt为对电极构建太阳能电池,对影响其光电转换效率的因素进行初步探究。

### 2. CoS对电极在量子点敏化太阳能电池中的应用

(1) 分别采用电化学沉积法和化学浴沉积法在FTO沉积CoS薄膜,制得CoS对电极。运用SEM和电子能谱(EDS)表征薄膜形貌和组分,采用电化学阻抗(EIS)

和电极/多硫化物氧化还原电对界面的极化曲线表征其电化学性能。比较了沉积和热处理温度等条件对化学浴沉积法制得的CoS电极电化学性能的影响。

(2) 构筑以CdSe/CdS/ZnO NTs为光阳极的QDSSC, 研究了对电极材料对QDSSC光电转换效率的影响。

本论文研究主要取得以下结果:

## 一、CdSe和CdS共敏化ZnO纳米棒阵列电极的制备及其光电化学性能

1. 恒电流阴极还原电化学沉积法制备的 ZnO 为较为覆盖均匀且取向一致的一维六方纤锌矿型纳米棒阵列(ZnO NRs), 具有高度的沿 *c*-轴择优生长, 对可见光透明, 表面态较少, 可将其应用于量子点敏化太阳能电池中。

2. 利用连续离子层吸附反应法和化学浴沉积法可以在 ZnO 纳米棒表面依次沉积 CdS 和 CdSe 量子点。实验结果表明, 共敏化后可以拓宽对太阳光谱的吸收范围, 增加吸收强度; 饱和光电流密度增加, 光电流响应范围增加。

3. CdS 和 CdSe 共敏化的 ZnO NRs 基 QDSSC 比单纯 CdS 和 CdSe 敏化 ZnO NRs 为光阳极的 QDSSC 的光电转换效率都有了明显的提高。说明 CdS 和 CdSe 共敏化后由于 Fermi 能级重排形成的阶梯状能带结构有利于光生电子的注入, 使电池的转换效率增大。

4. 以 CdSe 和 CdS 共敏化 ZnO 纳米阵列的复合电极为光阳极, 构建三明治结构太阳能电池。

(1) 通过对 CdSe 沉积次数对电池光电转换效率影响的研究发现, 电池的转换效率随 CdSe 沉积次数的增加先增加后减小, CdSe 沉积两次时得到电池的转换效率最高, 为 1.54%。

(2) 不同方向的照射方式影响电池的转换效率, 由实验结果可以看出, 从背面照射得到电池的短路光电流密度( $J_{sc}$ )和开路电压( $V_{oc}$ )均小于从正面照射的。但是从背面照射得到的电池的填充因子(FF)要大于从正面照射的。

(3) 以 ZnO 纳米管为光阳极基体材料的 QDSSC 的光电转换效率大于 ZnO 纳米棒 QDSSC 的。

## 二、CoS对电极在量子点敏化太阳能电池中的应用

### 1. CoS 对电极的制备



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库