

# Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 对枝状 TiO<sub>2</sub> 阵列的修饰及其 在杂化太阳能电池中的应用

李英品, 魏亚男, 郝彦忠, 冯康宁, 张玉梅, 裴娟, 孙宝

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

**摘要:**为了提供多条电子传输通道,增加窄禁带半导体和有机半导体的负载量,采用一步水热法,在FTO基底上制备了由纳米管和纳米线组装而成的枝状TiO<sub>2</sub>;通过化学浴沉积法,在枝状TiO<sub>2</sub>上成功地制备了窄禁带半导体Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>;利用SEM,XRD,紫外-可见吸收光谱,瞬态光电流,稳态荧光光谱及J-V曲线等手段,对样品形貌、晶型、吸光性能和光电性能进行了表征和测试,探究Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>沉积时间对电池效率的影响。结果表明:稀疏的枝状TiO<sub>2</sub>阵列垂直于FTO导电玻璃生长,为电荷传输提供了有利条件;Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的加入,加强了电极材料对可见光的吸收,提高了光电流强度及荧光猝灭强度,有利于光生载流子的产生和转移;由枝状TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(3 h)/P3HT/PEDOT:PSS/Au构成的杂化太阳能电池的能量转换效率达到了1.10%,是未沉积Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的杂化太阳能电池能量转换效率的10倍。在多级结构TiO<sub>2</sub>上沉积Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,有利于提高电极材料对可见光的吸收,加强光生载流子的传输能力,拓宽光谱响应范围,提高光电性能,对于解决单纯TiO<sub>2</sub>电极吸收强度较弱和光谱响应范围较窄等问题具有重要意义。

**关键词:**电化学;枝状TiO<sub>2</sub>;Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>;化学浴沉积法;杂化太阳能电池

中图分类号:O649 文献标志码:A

## Array of dendritic TiO<sub>2</sub> modified with Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and its application in hybrid solar cells

LI Yingpin, WEI Yanan, HAO Yanzhong, FENG Kangning, ZHANG Yumei, PEI Juan, SUN Bao

(School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

**Abstract:** In order to provide multiple electron transmission channels and increase the load of narrow gap semiconductor and organic semiconductor, the array of TiO<sub>2</sub> dendritic structure assembled by nanotube and nanowire is constructed on FTO glass by hydrothermal method. Narrow gap semiconductor Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> is fabricated on dendritic TiO<sub>2</sub> successfully by chemical bath deposition (CBD) method. By means of SEM, XRD, UV visible absorption spectrum, transient photocurrent, steady-state fluorescence spectrum and J-V curve, the morphology, crystal shape, light absorption and photoelectric properties of the samples are

收稿日期:2018-05-15;修回日期:2018-06-08;责任编辑:张士莹

基金项目:国家自然科学基金(21173065, 21603053);河北省自然科学基金(B2014208062, B2014208066, B2010000856)

第一作者简介:李英品(1977—),女,河北深泽人,副教授,博士,主要从事纳米结构材料制备和光电性能方面的研究。

通信作者:郝彦忠教授。E-mail: yzhao@hebust.edu.cn

裴娟副教授。E-mail: peijuan2009@126.com

李英品,魏亚男,郝彦忠,等.Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>对枝状TiO<sub>2</sub>阵列的修饰及其在杂化太阳能电池中的应用[J].河北科技大学学报,2018,39(4):372-378.

LI Yingpin, WEI Yanan, HAO Yanzhong, et al. Array of dendritic TiO<sub>2</sub> modified with Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and its application in hybrid solar cells[J].

Journal of Hebei University of Science and Technology, 2018, 39(4): 372-378.

characterized and tested. The effect of deposition time on power conversion efficiency (PCE) is further studied. The results show that sparse  $\text{TiO}_2$  dendritic structure formed vertical to the FTO substrate might be a benefit for the fast electron transport; the addition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  strengthens the absorption of visible light, improves the photocurrent intensity, increases the intensity of fluorescence quenching and facilitates the generation and transfer of photogenerated carriers; the PCE of hybrid solar cell (HSC) based on dendritic  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{Au}$  structure reaches 1.10%, and this PCE is 10 times that of the HSC without  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . The deposition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  on the multistage structure  $\text{TiO}_2$  is conducive to improving the absorption of visible light, strengthening the transmission capacity of the optical carrier, broadening the spectrum response range and improving the photoelectric performance. It is of great significance to solve the problems of weak absorption intensity and narrow spectrum response range of simple  $\text{TiO}_2$  electrodes.

**Keywords:** electrochemistry; dendrite  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; chemical bath deposition (CBD) method; hybrid solar cell

在能源枯竭和环境问题日益严重的背景下,清洁能源和高效节能技术的开发引起了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。太阳能具有无毒、无污染、安全、使用寿命长等特点,被认为是 21 世纪最重要的新能源。太阳电池具有广阔的发展领域<sup>[2]</sup>,在经历了第 1 代硅基太阳电池和第 2 代薄膜型太阳电池后,第 3 代纳米结构中的有机无机杂化太阳电池因为利用了有机物和无机物的优点,受到人们的广泛关注<sup>[3-7]</sup>。其中,无机半导体纳米材料具有良好的载流子传输能力,在材料合成过程中借助形貌调节和掺杂可以优化禁带宽度;有机聚合物半导体材料具有较高的吸光系数,采用在聚合过程中的掺杂以及对聚合单体的化学修饰等方法来调控光学特性、电学性质和半导体特性<sup>[4,8]</sup>。

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一种重要的宽禁带半导体,禁带宽度为 3.0~3.2 eV,拥有多种晶型(如锐钛矿、板钛矿、金红石),由于其优越的物理化学性质(如合适的能带位置、无毒、成本低、化学性质稳定、生物相容性好等)而成为研究的热点<sup>[9-10]</sup>。众所周知,二氧化钛的形貌、结构和结晶度对光电转化效率非常重要。不同形貌的二氧化钛(如零维的纳米粒子,一维纳米管、纳米线,二维纳米片)成为人们研究的热点<sup>[11]</sup>。其中,二氧化钛的多级结构能够加强对光的反射和散射效应,对光具有较强的吸收能力<sup>[12]</sup>。多级结构的二氧化钛具有比表面积大和电荷传输快速等特性,有利于包覆上更多的窄禁带半导体,加快电荷的传输<sup>[13-14]</sup>。如今二氧化钛已被广泛应用于光催化、传感器、电子场发射体、自清洁装置、锂电池、光电变色等领域,尤其是在太阳电池中的应用更为广泛<sup>[15-20]</sup>。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  是 V—VI 族的一种各向异性的窄禁带无机半导体材料,晶体结构为无限的原子链或层<sup>[21-22]</sup>。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  具有良好的光电性能、优良的热电特性、较高的折射率、较宽的光谱响应范围和合适的价带位置等优点<sup>[23-25]</sup>,其与二氧化钛的带边位置能够良好匹配,有利于光生载流子的传输<sup>[26]</sup>。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  也是负载贵金属纳米粒子的理想半导体材料,对于提高材料的性能具有重要意义<sup>[27]</sup>。因此,在多级结构  $\text{TiO}_2$  上沉积  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,有利于提高电极材料对可见光的吸收,加强光生载流子的传输能力,拓宽光谱响应范围,提高光电性能。这对于解决单纯  $\text{TiO}_2$  电极吸收强度较弱和光谱响应范围较窄等问题具有重要意义。

本文采用水热法成功制备了枝状  $\text{TiO}_2$  的多级结构,并通过化学浴沉积法在枝状  $\text{TiO}_2$  上生长了窄禁带半导体  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,从而进一步提高材料的吸光性能。实验中以有机聚合物半导体 P3HT 作为空穴传输材料, PEDOT:PSS 为空穴传输层, Au 片为对电极,以枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (3 h)/P3HT/PEDOT:PSS/Au 组装而成的杂化太阳电池能量转换效率达到了 1.10%。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

实验室中所用的试剂均为分析纯,未经进一步纯化;所用水溶液均用二次去离子水配制。

### 1.2 枝状 $\text{TiO}_2$ 阵列的制备

在 FTO 基底上,采用水热法制备  $\text{TiO}_2$  枝状结构<sup>[28]</sup>:首先将草酸钛钾溶于 50 °C 的二次水中,再将二甘醇缓慢地倒入草酸钛钾的水溶液中,搅拌 30 min,配成前驱体溶液。之后,使 FTO 玻璃片导电面朝下,置于反应釜中,倒入前驱体溶液,于 180 °C 水热反应 9 h。取出玻璃片,用水和乙醇清洗,吹干,并于稀盐酸溶液中浸泡 2 h。将样品取出后,用水和乙醇清洗,吹干。最后将样品于 500 °C 煅烧 1 h,去除杂质,提高样品的结晶程度。

### 1.3 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 的制备

称取 0.65 g 的  $\text{SbCl}_3$ , 溶解到 2.5 mL 的丙酮溶剂中, 再配置 1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液 25 mL。随后将两者混合均匀, 加入二次去离子水 72 mL。将沉积有枝状  $\text{TiO}_2$  的薄膜置于上述溶液中, 放入温度为  $7^\circ\text{C}$  的冰箱冷藏室中沉积, 将所得样品用水和乙醇清洗、吹干。之后, 将枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  的复合膜在  $320^\circ\text{C}$  氮气保护下煅烧 30 min。

### 1.4 电池的组装

将 15 mg/mL 的 P3HT 氯苯溶液在 3 000 r/min 转速下旋涂于枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  的复合膜上, 并于  $90^\circ\text{C}$  烘干。之后, 将 PEDOT:PSS 作为空穴传输层旋涂在枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$  复合膜上, 将所得样品在  $120^\circ\text{C}$  的条件下放入干燥箱中干燥 30 min。之后, 以 Au 为对电极, 对杂化电池 FTO/枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}/\text{PEDOT:PSS}/\text{Au}$  进行光电性能研究。由枝状  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{PEDOT:PSS}/\text{Au}$  和枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}/\text{PEDOT:PSS}/\text{Au}$  组装而成的杂化太阳能电池分别被命名为  $\text{HSC}_{\text{TSP}}$  和  $\text{HSC}_{\text{TSPP}}$ , 经化学浴沉积了 2.5, 3, 3.5 h  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的  $\text{HSC}_{\text{TSPP}}$  分别被命名为  $\text{HSC}_{\text{TS}(2.5\text{ h})\text{PP}}$ ,  $\text{HSC}_{\text{TS}(3\text{ h})\text{PP}}$  和  $\text{HSC}_{\text{TS}(3.5\text{ h})\text{PP}}$ 。 $\text{HSC}_{\text{TSPP}}$  的结构示意图如图 1 所示。

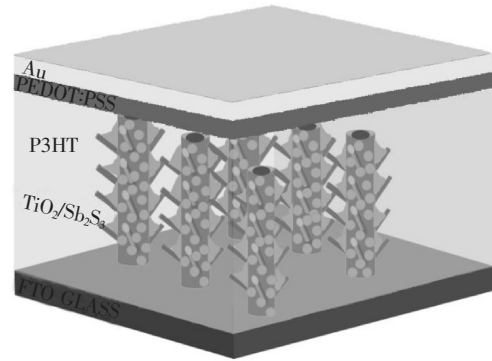


图 1 杂化太阳能电池结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of hybrid solar cell (HSC)

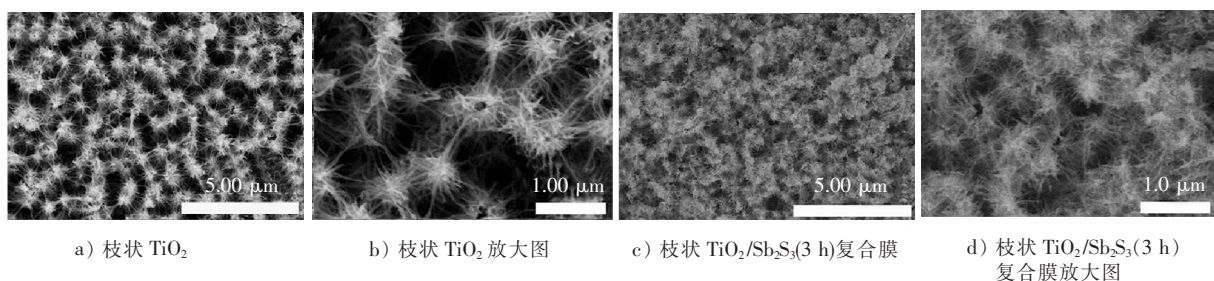
### 1.5 测试与表征

采用 S-4800-I 场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察枝状  $\text{TiO}_2$  的具体形貌; 采用日本 Rigaku 公司的 D/MAX-2500 X 射线衍射仪(XRD)检测枝状  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的晶型; 采用 U-3900 紫外-可见吸收光谱仪(日本 Hitachi 公司)测定电极对可见光的吸收强度和吸收范围; 采用 Model 263A 光电化学测试系统(美国 Perkin Elmer 公司)测量电极的瞬态光电流强度; 采用 F-7000 荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司)测量电极的稳态荧光光谱; 采用 SOL300-23A 太阳光模拟器(美国颐光科技有限公司)对电池  $J-V$  性能进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 图

图 2 a) 为枝状  $\text{TiO}_2$  在低放大倍数下的 SEM 图, 可以看出, 稀疏的枝状  $\text{TiO}_2$  阵列垂直于 FTO 导电玻璃生长, 为电荷传输提供了有利路径; 图 2 b) 为枝状  $\text{TiO}_2$  高放大倍数的 SEM 图, 可以看出, 在  $\text{TiO}_2$  枝与枝之间留有足够的空隙, 为之后  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的沉积提供了有利条件, 且枝状  $\text{TiO}_2$  的主干为纳米管, 内部直径为 34 nm 左右; 图 2 c) 和图 2 d) 为化学浴沉积 3 h 后枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (3 h) 复合膜的 SEM 图。由于窄禁带半导体  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的沉积, 枝状  $\text{TiO}_2$  阵列已不再稀疏, 但仍留有空隙, 为空穴传输材料的沉积提供了有利条件。



a) 枝状  $\text{TiO}_2$

b) 枝状  $\text{TiO}_2$  放大图

c) 枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (3 h)复合膜

d) 枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (3 h)复合膜放大图

图 2 不同样品的 SEM 图

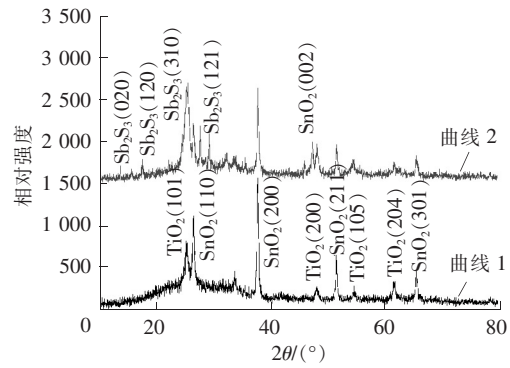
Fig.2 SEM diagrams of different samples

### 2.2 XRD 图谱

图 3 为枝状 TiO<sub>2</sub> 和枝状 TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3 h) 复合膜的 XRD 图谱。由图 3 曲线 1 可知,锐钛矿型的枝状 TiO<sub>2</sub> 对应着(101)、(200)、(105)、(204)晶面;由图 3 曲线 2 可知,辉铋矿型的 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 对应着(020)、(120)、(310)、(121)、(002)晶面,且无其他杂质峰,说明结晶程度良好。

### 2.3 紫外-可见漫反射光谱

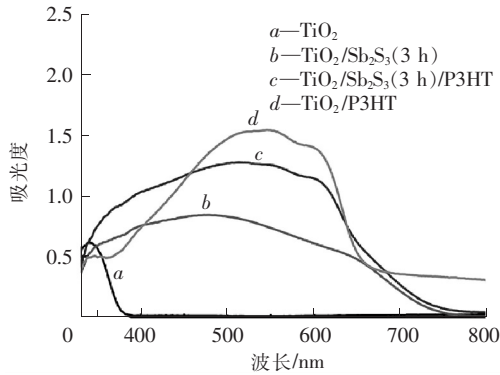
图 4 a) 显示了各种电极的紫外-可见漫反射光谱。比较曲线 a 和 b 可以看到,Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的沉积不仅增加了吸收强度,而且扩大了吸收范围。与曲线 b 相比,p 型半导体材料 P3HT 的加入使曲线 c 表现出较强的吸光能力。由图 4 b) 可以得出 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的吸收带边为 730 nm,对应的禁带宽度为 1.70 eV。由图 4 b) 还可知,Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和枝状 TiO<sub>2</sub> 的带边位置能够良好匹配,有利于光生载流子的传输。枝状 TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3 h)/P3HT 复合膜可以在 n 型 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 p 型 P3HT 之间形成 p-n 异质结,以提高电荷的分离效率<sup>[29]</sup>,枝状 TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3 h)/P3HT 复合膜可为光生电子的产生创造必要的条件。



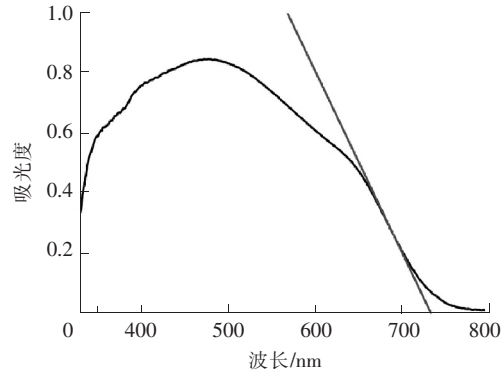
1—FTO/枝状 TiO<sub>2</sub>; 2—FTO/枝状 TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(3 h)复合膜。

图 3 不同样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of different samples



a) 不同电极的紫外-可见漫反射光谱



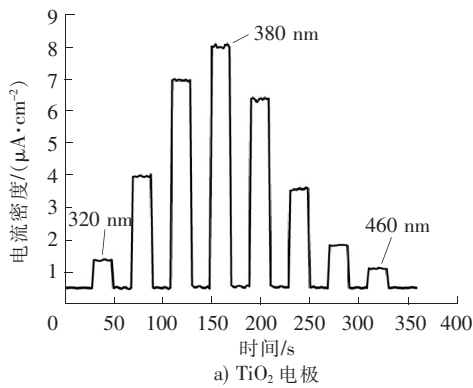
b) 枝状 TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(3 h)复合膜的紫外-可见漫反射光谱的扩大图

图 4 紫外-可见漫反射光谱

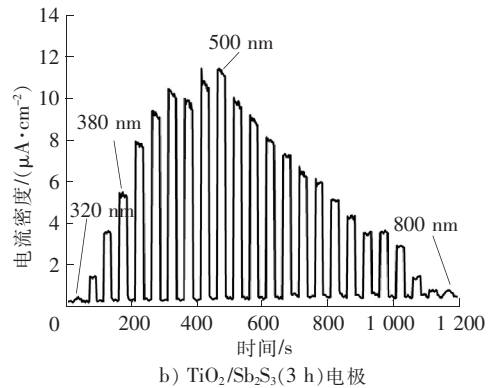
Fig.4 UV-vis diffuse reflection spectra

### 2.4 瞬态光电流图谱

图 5 为枝状 TiO<sub>2</sub> 电极和枝状 TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3 h) 电极在不同波长下的瞬态光电流图谱。图 5 a) 显示在 0.2 V 的电压下,枝状 TiO<sub>2</sub> 电极产生的阳极光电流响应范围为 320~460 nm,且在 380 nm 处光电流强度最



a) TiO<sub>2</sub> 电极



b) TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(3 h)电极

图 5 不同电极的瞬态光电流图谱

Fig.5 Transient photocurrent spectra of different electrodes

高。图 5 b) 显示在 0.2 V 的电压下, 枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (3 h) 电极的阳极光电流响应范围为 320~800 nm, 且在 500 nm 处光电流强度最高。与枝状  $\text{TiO}_2$  电极相比, 枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (3 h) 电极的最大光电流响应强度明显增强, 并且光响应范围几乎覆盖了整个可见光区。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的加入不仅增加了电极的吸光强度, 而且还拓宽了吸收范围, 对于提高电极材料的吸光能力具有重要意义。

## 2.5 稳态荧光光谱

在以上工作的基础上, 测试了不同电极的稳态荧光光谱, 见图 6。由于 P3HT 是荧光发射的主要来源, 3 个电极具有相似的光谱特征, 在 650 nm 左右产生荧光, 且荧光强度有所差异。与曲线 a 相比, 曲线 b 的荧光强度降低, 荧光猝灭加强。这是由于  $\text{TiO}_2$  和 P3HT 之间发生了快速的电荷转移。如曲线 c 所示,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的加入使荧光强度进一步降低, 荧光猝灭进一步加强。由此可见,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的加入有利于电荷的分离和转移。因此, 枝状  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (3 h)/P3HT 复合膜在一定程度上抑制了电荷复合, 有利于电池效率的提高。

## 2.6 J-V 曲线

图 7 a) 为不同电极组装而成的杂化太阳电池的 J-V 曲线, 包括枝状  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{Au}$  ( $\text{HSC}_{\text{TPP}}$ )、 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (2.5 h)/P3HT/PEDOT:PSS/Au ( $\text{HSC}_{\text{TS}(2.5\text{ h})\text{PP}}$ )、 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (3 h)/P3HT/PEDOT:PSS/Au ( $\text{HSC}_{\text{TS}(3\text{ h})\text{PP}}$ )、 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (3.5 h)/P3HT/PEDOT:PSS/Au ( $\text{HSC}_{\text{TS}(3.5\text{ h})\text{PP}}$ )。图 7 b) 为  $\text{HSC}_{\text{TPP}}$  中各个材料的能级位置示意图。在 n 型窄禁带半导体  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  与 p 型半导体 P3HT 之间形成的 p-n 结有利于光生载流子的有效分离<sup>[30]</sup>。P3HT 中产生的电子经  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  传输至枝状  $\text{TiO}_2$ , 电子沿着枝状  $\text{TiO}_2$  的主干直接传输至 FTO 导电玻璃, 同时, 空穴由 n 型半导体传输至 P3HT, 经过空穴传输层 PEDOT:PSS 传输至 Au 电极。由于电极材料的能级位置能够良好匹配, 光生载流子能够有效分离与传输, 因而电池效率得到提高。

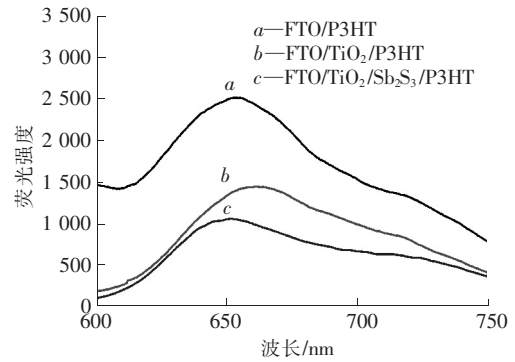
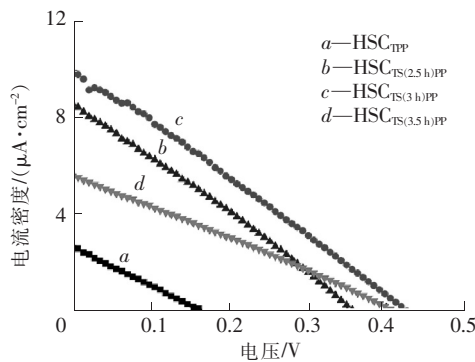
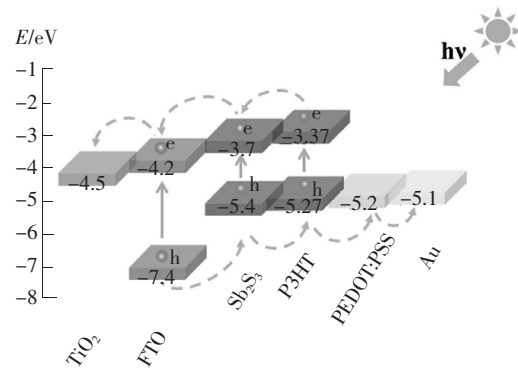


图 6 不同电极的稳态荧光强度

Fig.6 Steady state PL emission spectra of different electrodes



a) J-V 曲线



b) 能级位置

图 7 不同电极组装而成的杂化太阳电池的 J-V 曲线及能级位置示意图

Fig. 7 J-V curves of HSCs assembled by different electrodes and schematic diagram of the energy level

表 1 为不同电池的光伏性能参数。 $\text{HSC}_{\text{TPP}}$  的开路电压 ( $V_{\text{OC}}$ ) 为 157 mV, 短路电流密度 ( $J_{\text{SC}}$ ) 为 2.63  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 填充因子为 25%, 电池效率 ( $\eta$ ) 为 0.11%。加入窄禁带半导体材料  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  后,  $\text{HSC}_{\text{TSPP}}$  的各项性能参数均得到了提高。由于浸泡时间的不同,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的沉积量也不同, 其中  $\text{HSC}_{\text{TS}(3\text{ h})\text{PP}}$  表现出最为优良的光电性能:  $V_{\text{OC}}$  为 414 mV,  $J_{\text{SC}}$  为 9.81  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 填充因子为 27%,  $\eta$  为 1.10%。与  $\text{HSC}_{\text{TPP}}$  相比, 电池的效率提高了 10 倍。

表 1 不同电池的光伏性能参数

Tab.1 Photovoltaic performance parameters of different HSCs

HSCs	V <sub>OC</sub> /mV	J <sub>SC</sub> /(mA · cm <sup>-2</sup> )	填充因子/%	电池效率/%
HSC <sub>TPP</sub>	157	2.63	25	0.11
HSC <sub>TS(2.5 h)PP</sub>	342	8.56	28	0.82
HSC <sub>TS(3 h)PP</sub>	414	9.81	27	1.10
HSC <sub>TS(3.5 h)PP</sub>	404	5.55	27	0.60

### 3 结 语

1)通过化学浴沉积法成功地将 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 沉积在了枝状结构的 TiO<sub>2</sub> 上。Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的沉积不仅增加了电极对光的吸收强度,而且还将吸收范围拓宽至整个可见光区,在 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 与 P3HT 之间形成了 p-n 异质结。

2)Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的加入使电极材料的能级得到良好匹配,有利于光生载流子的分离与传输,提高了电池效率,其中 HSC<sub>TS(3 h)PP</sub> 的能量转换效率达到了 1.10%,是 HSC<sub>TPP</sub> 的 10 倍。

3)本研究仅对以有机聚合物半导体 P3HT 作为空穴传输材料、PEDOT:PSS 为空穴传输层、Au 片为对电极、以枝状 TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3 h)/P3HT/PEDOT:PSS/Au 组装而成的杂化太阳电池进行了研究。在今后的工作中,还应针对其他更多半导体材料,研究如何通过调控空穴传输层来提高电池的性能。

### 参考文献/References:

- [1] XU Yangfan, WU Wuqiang, RAO Huashang, et al. CdS/CdSe co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanowire-coated hollow spheres exceeding 6% photovoltaic performance[J]. Nano Energy, 2015, 11: 621-630.
- [2] 郭志球,沈辉,刘正义,等. 太阳电池研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 41-43.  
GUO Zhiqiu, SHEN Hui, LIU Zhengyi, et al. The progress of solar cell studying[J]. Materials Review, 2006, 20(3): 41-43.
- [3] 彭英才,江子荣,王峰,等. 纳米结构太阳电池的研究与展望[J]. 微纳电子技术, 2011, 48(8): 481-488.  
PENG Yingcai, JIANG Zirong, WANG Feng, et al. Study and prospect of nanostructured solar cells[J]. Technical Forum, 2011, 48(8): 481-488.
- [4] ZHOU Yunfei, ECK M, KRÜGER M. Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(12): 1851-1864.
- [5] GÜNES S, NEUGEBAUER H, SARICIFTCI N S. Conjugated polymer-based organic solar cells[J]. Cheminform, 2007, 107(4): 1324-1338.
- [6] 孙宝,裴娟,郝彦忠,等. Ag 纳米粒子在一维壳核式 P3HT/CdS/TiO<sub>2</sub> 太阳电池中的应用[J]. 功能材料, 2017, 48(10): 10210-10214.  
SUN Bao, PEI Juan, HAO Yanzhong, et al. Application of the Ag nanoparticles in the one dimensional shell-core P3HT/CdS/TiO<sub>2</sub> solar cell[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(10): 10210-10214.
- [7] 裴娟,曹荣玺,郝彦忠,等. 异质结表/界面修饰对杂化太阳电池性能的优化[J]. 河北科技大学学报, 2017, 38(5): 486-492.  
PEI Juan, CAO Rongxi, HAO Yanzhong, et al. Modification of heterojunction surface/interfacial to optimize the hybrid solar cells efficiency[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2017, 38(5): 486-492.
- [8] REN Shenqiang, CHANG Liangyi, LIM S K, et al. Inorganic-organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires[J]. Nano Letters, 2011, 11(9): 3998-4002.
- [9] LEI Bingxin, ZHENG Xiaofeng, QIAO Hekang, et al. A novel hierarchical homogeneous nanoarchitecture of TiO<sub>2</sub> nanosheets branched TiO<sub>2</sub> nanosheet arrays for high efficiency dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2014, 149: 264-270.
- [10] GAO Chaomin, WANG Yanhu, YUAN Shuai, et al. Engineering anatase hierarchically cactus-like TiO<sub>2</sub> arrays for photoelectrochemical and visualized sensing platform[J]. Biosensors & bioelectronics, 2017, 90: 336-342.
- [11] QUE Yaping, WENG Jian, HU Linhua, et al. High open voltage and superior light-harvesting dye-sensitized solar cells fabricated by flower-like hierarchical TiO<sub>2</sub> composed with highly crystalline nanosheets[J]. Journal of Power Sources, 2016, 307: 138-145.
- [12] WU Dapeng, ZHANG Shuo, JIANG Shiwei, et al. Anatase TiO<sub>2</sub> hierarchical structures composed of ultra-thin nano-sheets exposing high percentage (001)facets and their application in quantum-dot sensitized solar cells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624: 94-99.
- [13] SHENG Xia, HE Dongqing, YANG Jie, et al. Oriented assembled TiO<sub>2</sub> hierarchical nanowire arrays with fast electron transport properties[J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 1848-1852.
- [14] 孙宝,张赛,杜静文,等. 水热法制备 TiO<sub>2</sub>-ZnO 纳米棒分级结构及其光电性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2018, 39(1): 65-72.  
SUN Bao, ZHANG Sai, DU Jingwen, et al. Photoelectrochemical properties of the TiO<sub>2</sub>-ZnO nanorod hierarchical structure prepared by

- hydrothermal process[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2018, 39(1): 65-72.
- [15] WANG Qingyao, JIN Rencheng, JIA Chenhui, et al. Anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays co-sensitized by uniform Ag<sub>2</sub>S and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles as high-efficiency energy materials for solar cells and photocatalysts[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(1): 507-512.
- [16] FAIA P M, FURTADO C S, FERREIRA A J. Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2004, 101(1/2): 183-190.
- [17] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452(7185): 301-310.
- [18] KASANEN J, SUVANTO M, PAKKANEN T T. Self-cleaning, titanium dioxide based, multilayer coating fabricated on polymer and glass surfaces[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(5): 2597-2606.
- [19] TAKAMI N, INAGAKI H, TATEBAYASHI Y, et al. High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244(4): 469-475.
- [20] TACCONI N R D, CARMONA J, BALSAM W L, et al. Photoelectrochromism in chemically modified nickel-titanium dioxide nanocomposite films[J]. *Cheminform*, 1998, 29(15):25-26.
- [21] 王尚鑫,李吉,严金梅,等. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米棒的构筑及其在杂化太阳能电池中的应用[J]. *电源技术*, 2017, 41(3): 425-428.  
WANG Shangxin, LI Ji, YAN Jinmei, et al. Preparation of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanorod array and its application in hybrid solar cell[J]. *Chinese J Power Sources*, 2017, 41(3):425-428.
- [22] ZHANG Rui, CHEN Xiangying, MO Maosong, et al. Morphology-controlled growth of crystalline antimony sulfide via a refluxing polyol process[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 262(1):449-455.
- [23] IBUKI S, YOSHIMATSU S. Photoconductivity of stibnite(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1955, 10(7):549-554.
- [24] LI Kangqiang, HUANG Fuqiang, LIN Xinping. Pristine narrow-bandgap Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as a high-efficiency visible-light responsive photocatalyst [J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(10):834-837.
- [25] SHUAI Xuemin, SHEN Wenzhong. A facile chemical conversion synthesis of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotubes and the visible light-driven photocatalytic activities[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1):199-203.
- [26] SALUNKHE D B, GARGOTE S S, DUBAL D P, et al. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles through solution chemistry on mesoporous TiO<sub>2</sub> for solar cell application[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 554(6):150-154.
- [27] CAO Xuebo, GU Li, ZHUGE Lajian, et al. Template-free preparation of hollow Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> microspheres as supports for Ag nanoparticles and photocatalytic properties of the constructed metal-semiconductor nanostructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 16(7): 896-902.
- [28] CAO Yang, DONG Yujie, FENG Haolin, et al. Electrospun TiO<sub>2</sub> nanofiber based hierarchical photoanode for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 189:259-264.
- [29] HAO Yanzhong, CAO Yinhu, SUN Bao, et al. A novel semiconductor-sensitized solar cell based on P3HT/CdS/TiO<sub>2</sub> core-shell nanotube array[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 101(2):107-113.
- [30] 郝彦忠,郭志敏,孙宝,等. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米粒子修饰 ZnO 纳米片微纳分级结构的光电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(11):2109-2116.  
HAO Yanzhong, GUO Zhimin, SUN Bao, et al. Photoelectrochemical properties of hierarchical ZnO nanosheets micro-nanostructure modified with Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles[J]. *Acta Physico-Chemica Sinica*, 2015, 31(11):2109-2116.